

LUIZ HENRIQUE VIEIRA

Desenvolvimento e aplicação de vanadossilicatos lamelares
como catalisadores na conversão do glicerol

Tese apresentada ao Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins

ARARAQUARA
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

V657d Vieira, Luiz Henrique
Desenvolvimento e aplicação de vanadossilicatos
lamelares como catalisadores na conversão do glicerol / Luiz
Henrique Vieira. – Araraquara : [s.n.], 2018
142 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Leandro Martins

1. Catálise heterogênea. 2. Vanádio. 3. Síntese inorgânica.
4. Glicerina. 5. Oxidação. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Desenvolvimento e aplicação de vanadossilicatos lamelares como catalisadores na conversão do glicerol"

AUTOR: LUIZ HENRIQUE VIEIRA

ORIENTADOR: LEANDRO MARTINS

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. LEANDRO MARTINS

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. RODRIGO FERNANDO COSTA MARQUES

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof^a. Dr^a. MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof^a. Dr^a. ELISABETE MOREIRA ASSAF

Departamento de Físico Química / Instituto de Química - USP - São Carlos



Prof. Dr. DILSON CARDOSO

Departamento de Engenharia Química / Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - UFSCar - São Carlos

Araraquara, 30 de julho de 2018

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Luiz Henrique Vieira

Filiação: José Carlos Vieira e Regina de Fátima Possi Vieira

Data de nascimento: 04/03/1989

Naturalidade: Matão, SP.

Estado civil: Solteiro.

Nome em citações bibliográficas: Luiz H. Vieira; L. H. Vieira; Vieira, Luiz H.; Vieira, L. H.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Rua Prof. Francisco Degni, 55

Bairro: Quitandinha

CEP: 14800-060 - Araraquara, SP, Brasil.

FORMAÇÃO ACADÊMICA

2012 – Graduação em Bacharelado em Química Tecnológica. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil.

2014 – Mestrado em Química. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil. Título da dissertação: Substituição isomórfica de íons gálio em zeólitas de estrutura MFI para modificação da acidez do catalisador e controle da desativação na desidratação do glicerol. Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2006 – Curso Técnico/Profissionalizante em Informática. Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, CEETEPS, Matão, SP, Brasil.

PRÊMIOS

2012 – Menção honrosa concedida ao melhor aluno do curso de Bacharelado em Química Tecnológica, Unesp - Instituto de Química de Araraquara.

2012 – Prêmio Lavoisier, Conselho Regional de Química - 4ª Região.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

1. VIEIRA, LUIZ H.; POSSATO, LUIZ G.; CHAVES, THIAGO F.; PULCINELLI, SANDRA H.; SANTILLI, CELSO V.; MARTINS, LEANDRO. Studies on dispersion and reactivity of vanadium oxides deposited on lamellar ferrierite zeolites for condensation of glycerol into bulky products, *Molecular Catalysis*, *In press*, 2018.

2. RODRIGUES, MARIANA V.; VIEIRA, LUIZ H.; CAMPOS, GUILHERME P.; MARTINS, LEANDRO. Effect of different seed sources on the hydrothermal crystallization of MCM-22 zeolite catalysts, *CrystEngComm*, v. 20, p. 3467-3475, 2018. (*highlighted in the Inside Front Cover*)

3. RASTEIRO, LETÍCIA F.; VIEIRA, LUIZ H.; SANTILLI, CELSO V.; MARTINS, LEANDRO. Surfactant-assisted synthesis of Mo-V mixed oxide catalysts for upgraded one-step conversion of glycerol to acrylic acid, *RSC Advances*, v. 8, p. 11975-11982, 2018.

4. RASTEIRO, LETÍCIA F.; VIEIRA, LUIZ H.; POSSATO, LUIZ G.; PULCINELLI, SANDRA H.; SANTILLI, CELSO V.; MARTINS, LEANDRO. Hydrothermal synthesis of Mo-V mixed oxides possessing several crystalline phases and their performance in the catalytic oxydehydration of glycerol to acrylic acid. *Catalysis Today*, v. 296, p. 10-18, 2017.

5. VIEIRA, LUIZ H.; CARVALHO, KELE T.G.; URQUIETA-GONZÁLEZ, ERNESTO A.; PULCINELLI, SANDRA H.; SANTILLI, CELSO V.; MARTINS, LEANDRO. Effects of crystal size, acidity, and synthesis procedure on the catalytic performance of gallium and aluminum MFI zeolites in glycerol dehydration. *Journal of Molecular Catalysis. A Chemical*, v. 422, p. 148-157, 2016.

6. VIEIRA, LUIZ H.; RODRIGUES, MARIANA V.; MARTINS, LEANDRO. Seed-assisted behavior of zeolite crystallization. *Química Nova*, v. 37, p. 1515-1524, 2014. (*highlighted in the Front Cover*)

Trabalhos publicados em anais de eventos científicos

1. RASTEIRO, L. F.; VIEIRA, L. H.; MARTINS, L. Effect of the composition phase and reactivity of Mo-V mixed oxide catalysts in one-pot oxydehydration of glycerol to acrylic acid. Rio de Janeiro - RJ - Brasil. 8th International Symposium on Acid-Base Catalysis, 2017.

2. VIEIRA, L. H.; POSSATO, L. G.; MARTINS, L. Effect of active site accessibility for glycerol condensation with acetone under mild acidic conditions. Rio de Janeiro - RJ - Brasil. 8th International Symposium on Acid-Base Catalysis, 2017.

3. VIEIRA, L. H.; MARTINS, L. Development of novel Vanadium-Based Catalysts for One-Pot Glycerol Oxidehydration to Acrylic Acid. Denver - CO - EUA. 25th North American Catalysis Society Meeting, 2017.

4. RASTEIRO, L. F.; VIEIRA, L. H.; MARTINS, L. One-Step Oxydehydration of Glycerol to Acrylic Acid Over Vanadium and Molybdenum Mixed Oxides. Denver - CO - EUA. 25th North American Catalysis Society Meeting, 2017.

5. VIEIRA, L. H.; MARTINS, LEANDRO . Desenvolvimento e aplicação de vanadossilicatos lamelares como catalisadores na desidratação oxidativa do glicerol. Montevideo - Uruguai. XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2016.

6. RASTEIRO, L. F.; VIEIRA, L. H.; MARTINS, L. Efeito da atmosfera de síntese na preparação de óxidos mistos de vanádio e molibdênio aplicados na desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico. Montevideo - Uruguai. XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2016.

7. RASTEIRO, L. F.; VIEIRA, L. H.; MARTINS, L. Efeito da atmosfera de síntese na preparação de óxidos mistos de vanádio e molibdênio aplicados na desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico. Uberlândia – MG – Brasil. XII Encontro Regional de Catálise, 2016.

8. VIEIRA, L. H.; MARTINS, L. Sustainable production of acrylic acid by one-pot glycerol oxidehydration on micro/mesoporous vanadosilicates catalysts. Uberlândia – MG – Brasil. XII Encontro Regional de Catálise, 2016.
9. VIEIRA, L. H.; MARTINS, L. Effect of Zeolite Acidity on Catalytic Performance of Glycerol Dehydration. Pittsburgh – PA – EUA. 24th North American Catalysis Society Meeting, 2015.
10. VIEIRA, L. H.; MARTINS, L. Dependence of glycerol dehydration performance on strength of acid sites and particle sizes of aluminum and gallium MFI zeolite catalysts. Porto Seguro – BA – Brasil. Anais do 18º Congresso Brasileiro de Catálise, 2015.
11. VIEIRA, L. H.; MARTINS, L. Substituição isomórfica de íons Ga^{3+} em zeólitas MFI para modificação da acidez do catalisador e controle da desativação na desidratação do glicerol. Campinas – SP – Brasil. XI Encontro Regional de Catálise, 2014.
12. VIEIRA, L. H.; MARTINS, L. Síntese e caracterização de aluminossilicatos cristalinos com inserção isomórfica de heteroátomos de gálio. Gramado – RS - Brasil. 17º Congresso Brasileiro de Catálise, 2013.
13. CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T.; MAGDALENA, A. G.; VIEIRA, L. H.; SILVA, R. A. G. Cinética da reação eutetóide na liga Cu-11%Al com adições de Ag. Florianópolis – SC – Brasil. 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.
14. ADORNO, A. T.; MAGDALENA, A. G.; CARVALHO, T. M.; SANTOS, C. M. A.; VIEIRA, L. H.; SILVA, R. A. G. Effect of Ag additions on phase transformations of the Cu-9%Al-6%Mn alloy. Foz do Iguaçu – PR – Brasil. Encontro de Física 2011, 2011.
15. VIEIRA, L. H.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G. Estudo das transformações de fase na liga Cu-9%Al-6%Ag-6%Mn. Araraquara – SP – Brasil. XXIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2011.
16. VIEIRA, L. H.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G. Estudo da cinética isotérmica de envelhecimento das ligas Cu-9%Al e Cu-9%Al-6%Ag. Araraquara – SP – Brasil. XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2010.

17. VIEIRA, L. H.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G. Estudo das transformações de fase nas ligas Cu-9%Al e Cu-9%Al-6%Ag. São José do Rio Preto – SP – Brasil. XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2009.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

1. 25th North American Catalysis Society Meeting, 2017. Denver – CO, EUA.
2. XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2016. Montevideo, Uruguai.
3. XII Encontro Regional de Catálise, 2016. Uberlândia – MG, Brasil.
4. 24th North American Catalysis Society Meeting, 2015. Pittsburgh – PA, EUA.
5. 18º Congresso Brasileiro de Catálise, 2015. Porto Seguro – BA, Brasil.
6. XI Encontro Regional de Catálise, 2014. Campinas – SP, Brasil.
7. Simpósio Internacional em Comemoração ao Ano Internacional da Cristalografia, 2014. Araraquara – SP, Brasil.
8. 17º Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013. Gramado – RS, Brasil.
9. XXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp (1ª fase), 2011. Araraquara – SP, Brasil.
10. XXII Congresso de Iniciação Científica da Unesp (1ª fase), 2010. Araraquara – SP, Brasil.
11. XL Semana da Química do Instituto de Química de Araraquara, 2010. Araraquara – SP, Brasil.
12. XXI Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 2009. São José do Rio Preto – SP, Brasil.
13. XXXIX Semana da Química do Instituto de Química de Araraquara, 2009. Araraquara – SP, Brasil.
14. XXXVIII Semana da Química do Instituto de Química de Araraquara, 2008. Araraquara – SP, Brasil.

Agradeço a Deus, que me iluminou durante esta caminhada.

Aos meus pais José Carlos e Regina, minha irmã Maria Cristina e meus avós Antônio (in memorian) e Maria (in memorian), por acreditarem e investirem em mim, que com cuidado e dedicação me deram, em muitos momentos, a esperança de seguir e a certeza de que não estou sozinho nesta caminhada.

À minha namorada Letícia, pessoa com quem amo partilhar todos os momentos. Minha companheira na ciência e na vida, que me traz paz na correria de cada dia.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Leandro Martins pela orientação e disponibilidade em ajudar no desenvolvimento do trabalho. Foi uma honra e me orgulho da oportunidade de aprender com você durante esses anos.

Ao Dr. Luiz G. Possato pela amizade e pelas ótimas sugestões e colaboração para este trabalho. Sem a ajuda do Luiz, muito do que é apresentado nessa tese não seria possível.

Aos companheiros do Grupo de Pesquisa em Catálise, Me. Mariana V. Rodrigues, Me. Thiago H. de Abreu, Me. Gabriel L. Catuzo e Dra. Laura L. da Silva. Com vocês, a pausa entre um parágrafo e outro de produção melhora tudo que tenho produzido na vida.

Ao Prof. Dr. Christopher W. Jones pela oportunidade de estágio em seu grupo de pesquisa no Instituto de Tecnologia da Geórgia. Sem dúvidas foi um período de muito aprendizado e trabalho duro nos EUA, que me proporcionou um grande crescimento pessoal e profissional.

Ao Dr. Taylor P. Sulmonetti e Jason J. Lee pela paciência e por me ajudarem imensamente durante a fase de adaptação e também com os experimentos no Instituto de Tecnologia da Geórgia.

Ao Grupo de Físico-Química de Materiais, na pessoa do Prof. Dr. Celso V. Santilli, pela acessibilidade e colaboração durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Dr. Thiago F. Chaves pela amizade, conversas descontraídas e ótimos conselhos durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos servidores do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química, em especial a Zilda Donnangelo por toda a ajuda no dia a dia do laboratório de pesquisa.

Ao Instituto de Química de Araraquara, que forneceu toda a infraestrutura necessária para a realização do trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelo acesso as instalações para a realização de diversos experimentos. Cada visita ao LNLS, proporciona um aprendizado imensurável.

Aos amigos que fiz durante esses 10 anos de UNESP, com os quais compartilhei ótimos momentos.

A todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos de mim, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena.

À FAPESP pelo apoio financeiro durante o período (Processo 2014/20116-6).

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

RESUMO

A conversão catalítica em produtos de maior valor agregado é apresentada como alternativa interessante para a valorização do excesso de glicerol disponível como coproduto no processo de produção do biodiesel. Este estudo apresenta o desenvolvimento e o aplicação de um processo para a transformação eficiente do glicerol em ácido acrílico pela rota da desidratação oxidativa em única etapa, e glicerol em solketal pela rota da cetalização com acetona, utilizando catalisadores do tipo vanadossilicatos derivados de estruturas zeolíticas. Devido às propriedades oxidantes e ácidas únicas que surgem com a substituição isomórfica de vanádio em comparação ao alumínio, em estruturas zeolíticas, o projeto envolve o desenvolvimento de vanadossilicatos onde os sítios ativos apresentem características bifuncionais para a desidratação oxidativa do glicerol, ou seja, em uma primeira etapa desidratam o glicerol a acroleína e em uma segunda etapa oxidam a acroleína para produzir ácido acrílico. Outro aspecto avaliado foi a acidez dos sítios ativos necessária na cetalização do glicerol com acetona para a produção do solketal. Foram utilizadas estruturas zeolíticas lamelares com o intuito de possibilitar uma maior acessibilidade aos sítios ativos pelos reagentes. Dentre os materiais lamelares destaca-se a zeólita ITQ-6, de estrutura FER, que possui desempenho catalítico destacado em relação as zeólitas puramente microporosas e, portanto, foram os catalisadores desenvolvidos e investigados neste trabalho. Foram sintetizados dois tipos de materiais, sendo eles, vanadossilicatos, onde o precursor de vanádio foi adicionado a mistura de síntese, e silicatos impregnados com vanádio, onde foi realizada a impregnação via úmida de um sal de vanádio sobre os catalisadores seguida de calcinação. Foram aplicados aos materiais um amplo conjunto de técnicas que permitiram desvendar e entender os mecanismos de formação de vanadossilicatos, seu comportamento como catalisador na reação, a identificação e funcionalidade dos sítios ativos. Foram realizadas caracterizações estruturais, texturais e superficiais *ex situ* e *in situ*, entre elas, difração de raios X, fisissorção de nitrogênio, ressonância magnética nuclear de ^{29}Si , espectroscopias na região do UV-Visível e no infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia de absorção de raios X, dessorção a temperatura programada de amônia, termogravimetria e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Com estas informações foram, sistematicamente, estabelecidas as condições de operação durante a síntese e a atividade catalítica desses materiais. A combinação entre acessibilidade, alta dispersão, acidez moderada e alto potencial oxidativo dos sítios ativos nos materiais micro/mesoporosos V-ITQ-6, foram fatores determinantes no aumento considerável na produtividade de ácido acrílico para a desidratação oxidativa e, solketal para a cetalização, quando comparados aos vanadossilicatos puramente microporosos, V-FER, e ao pentóxido de vanádio não poroso.

Palavras-chave: glicerol; ácido acrílico; solketal; zeólita, vanádio, desidratação oxidativa, cetalização.

ABSTRACT

The catalytic conversion to higher value-added products is presented as an interesting alternative for the valorization of excess of glycerol available as a co-product in the biodiesel production process. This study presents the development and application of a process for the efficient transformation of glycerol into acrylic acid by single-step oxidative dehydration route, and glycerol into solketal by ketalization route, using vanadosilicate catalysts derived from zeolitic structures. Due to the unique oxidizing and acidic properties that arise with the isomorphic substitution of vanadium, compared to aluminum, in zeolitic structures, the work involves the development of vanadosilicates with the active sites presenting bi-functional characteristics for the oxidative dehydration of glycerol, where, in a first step dehydrate the glycerol to acrolein and in a second step oxidize the acrolein to produce acrylic acid. Another aspect evaluated was the acidity of the active sites required in the ketalization of glycerol with acetone to produce solketal. Lamellar zeolitic structures were used in order to allow greater accessibility to the active sites by the reagents. Among the lamellar materials, the ITQ-6 zeolite, with FER structure, has outstanding catalytic performance in relation to the purely microporous zeolites and, therefore, were the catalysts developed and investigated in this work. Two types of materials were synthesized, vanadosilicates, where the vanadium precursor was added to the synthesis mixture, and vanadium-impregnated silicates, where the wet impregnation of a vanadium salt was carried out on the catalysts followed by calcination. A wide range of techniques were applied to the materials that allowed to unveil and understand the mechanisms of formation of vanadosilicates, their behavior as a catalyst in the reaction, the identification and functionality of the active sites. Structural, textural and superficial characterizations were carried out *ex situ* and *in situ*, among them, X-ray diffraction, nitrogen physisorption, ^{29}Si nuclear magnetic resonance, spectroscopies in the UV-Visible region, in the infrared region with Fourier transform and X-ray absorption, temperature-programmed desorption of ammonia, thermogravimetry and X-ray photoelectron spectroscopy. With this information, the operating conditions were systematically established during the synthesis and catalytic activity of these materials. The combination of accessibility, high dispersion, moderate acidity and high oxidative potential of the active sites in the micro-mesoporous materials V-ITQ-6 were determinant factors in the considerable increase of acrylic acid productivity for oxidative dehydration and solketal productivity for ketalization, when compared to purely microporous vanadosilicates, V-FER, and non-porous vanadium pentoxide.

Keywords: glycerol; acrylic acid; solketal; zeolite; vanadium; oxidative dehydration; ketalization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** - (A) Esquema de reação para a produção de biodiesel a partir da transesterificação de triglicerídeos com metanol, destacando-se as principais matérias-primas utilizadas no processo. (B) Produção mundial de biodiesel no período de 2002-2017 e estimativa de produção para o período 2018-2026. (C) Classificação dos 10 países que mais produziram biodiesel em 2016. (D) Glicerol disponível no mercado no período de 2006-2017 e estimativa de disponibilidade entre 2018-2024.24
- Figura 2** - (A) Lucro obtido com a produção de combustíveis a partir do petróleo comparado ao lucro da produção de biodiesel com ou sem a valorização do coproduto glicerol. (B) Preço e demanda de mercado dos principais produtos derivados do glicerol. 25
- Figura 3** - Principais produtos obtidos para a valorização do glicerol e catalisadores comumente utilizados durante o processo.27
- Figura 4** - Esquema de reação para a conversão do glicerol em 1,2-propanodiol.28
- Figura 5** - Esquema de reação para a conversão do glicerol em 1,3-propanodiol.30
- Figura 6** - Esquema de reação para a conversão de glicerol em álcool alílico.31
- Figura 7** - Esquema de reação para a conversão de glicerol em carbonato de glicerol.32
- Figura 8** - Esquema de reação para a conversão de glicerol em ácido láctico.34
- Figura 9** - Esquema de reação para a conversão de glicerol em epícloridrina.35
- Figura 10** - (A) Esquema de reação para a eterificação do glicerol com o isobuteno. (B) Esquema de reação para a esterificação do glicerol com o ácido acético. (C) Esquema de reação para a cetalização do glicerol com a acetona.37
- Figura 11** - Esquema de reação para a conversão de glicerol em epícloridrina.39
- Figura 12** - Mecanismos de formação de coque do tipo poliglicóis (A) e poliaromáticos (B) durante a desidratação do glicerol.43
- Figura 13** - Distribuição de coque sobre zeólitas hierárquicas produzidas a partir do processo de (A) desilicalização e (B) esfoliação a partir de um precursor lamelar.46
- Figura 14** - Mecanismo simplificado de Mars Van Krevelen para a oxidação da acroleína em ácido acrílico.48
- Figura 15** - (a) Potencial de aquecimento global (PAG), (b) demanda de energia cumulativa (DEC) e (c) custos operacionais (CO) para os processos (A) P1, P2, (B) P3, (C) P4 e (D) P5.53

Figura 16 - (a) Potencial de aquecimento global (PAG), (b) demanda de energia cumulativa (DEC) e (c) custos operacionais (CO) para os processos (A) P6, (B) P7 e (C) P8. Economia de recursos gerada pelos processos individuais de valorização do glicerol, e nas biorefinarias 1 e 2.	54
Figura 17 - Unidades de construção secundárias, estruturas tridimensionais e diâmetro de poros das zeólitas faujasita, X, Y, ZSM-12, ZSM-5, silicalite-1, theta-1 e ZSM-22.	56
Figura 18 - Mecanismos de formação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis nas zeólitas.	57
Figura 19 - Representação esquemática dos efeitos da seletividade de forma em zeólitas para (A) o desproporcionamento do tolueno em p-xileno sobre HZSM-5 e (B) o desproporcionamento do m-xileno sobre HMOR.	58
Figura 20 - Representação esquemática dos tratamentos pós-síntese do precursor lamelar MCM-22(P).	59
Figura 21 - Representação esquemática dos tratamentos pós-síntese do precursor lamelar MCM-22(P).	61
Figura 22 - Modelos propostos para os sítios de vanádio em vanadossilicatos em (a) ref. 168, (b) ref. 171 e (c) ânion vanado(IV)silicato no mineral <i>haradaite</i>	65
Figura 23 - Difrátogramas de raios X para o precursor lamelar, [V]-PreFer, e os catalisadores [V]-FER e [V]-ITQ-6 nas razões Si/V utilizadas na mistura de síntese iguais a (a) 15, (b) 25 e (c) 40.	74
Figura 24 - Modelos estruturais propostos para o precursor lamelar [V]-PreFER(25) e a zeólita [V]-FER(25).	75
Figura 25 - (A) Difrátogramas de raios X da região de difração no plano de difração (200), (B) evolução da intensidade do pico de difração do plano (200) com a temperatura e (C) compostos formados, acompanhados por espectrometria de massas, durante a calcinação do precursor lamelar, PreFER, para uma (a) amostra puramente silícica e nas razões Si/V utilizadas na mistura de síntese iguais a (b) 40, (c) 25 e (d) 15.	76
Figura 26 - Difrátogramas de raios X refinados pelo método de Le Bail para as amostras (a) Si-PreFER, (b) Si-FER, (c) [V]-PreFER(40), (d) [V]-FER(40), (e) [V]-PreFER(25), (f) [V]-FER(25), (g) [V]-PreFER(15), (h) [V]-FER(15).	78
Figura 27 - (A) Isotermas de fisissorção de N ₂ e (B) distribuição do volume de poros para (a) [V]-ITQ-6(15), (b) [V]-ITQ-6(25), (c) [V]-ITQ-6(40), (d) [V]-FER(15), (e) [V]-FER(25) e (f) [V]-FER(40).	79

Figura 28 - Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si utilizando <i>magic-angle spinning</i> (MAS) com polarização direta (DP) para (a) [V]-FER(25) e (b) [V]-ITQ-6(25).....	80
Figura 29 - Espectros na região do infravermelho para os catalisadores desidratados a 400 °C.	81
Figura 30 - Espectros na região do infravermelho para as referências Si-FER e Si-ITQ-6, os precursores lamelares [V]-PreFER e os catalisadores [V]-FER e [V]-ITQ-6 nas diferentes razões Si/V estudadas.	82
Figura 31 - Espectros na região do UV-Visível para as razões Si/V de síntese iguais a (A) 15, (B) 25 e (C) 40, dos materiais (a) [V]PreFER, (b) [V]-FER e (c) [V]-ITQ-6 e (D) modelos para as diferentes coordenações de vanádio observadas.....	83
Figura 32 - Espectros de absorção de raios X na região do XANES para os catalisadores de razão Si/V de síntese igual a 25 e para padrões de vanádio.	85
Figura 33 - Perfis para a dessorção a temperatura programada de NH_3 para as estruturas (A) puramente microporosas, [V]-FER, e para as estruturas (B) micro/mesoporosas, [V]-ITQ-6	85
Figura 34 - Conversão de glicerol em função do tempo para diferentes condições de temperatura e atmosfera de reação nos catalisadores [V]-FER(25) (em vermelho) e [V]-ITQ-6(25) (em preto).	87
Figura 35 - Rendimentos de ácido acrílico durante a desidratação oxidativa do glicerol em uma única etapa obtidos em função da temperatura para (a) [V]-FER(25) e (b) [V] ITQ 6(25) e em função da atmosfera de reação para (c) [V]-FER(25) e (d) [V]-ITQ-6(25).....	87
Figura 36 - Espectros na região do UV-Vis para os catalisadores (a) [V]-FER(25) em diferentes atmosferas e (b) [V]-ITQ-6(25) em diferentes temperaturas. XPS da amostra [V]-FER(25) após a reação em temperatura de (c) 290 °C e (d) 350 °C.....	88
Figura 37 - Rendimento para os produtos condensáveis durante a desidratação oxidativa do glicerol sobre os catalisadores [V]-FER e [V]-ITQ-6 nas diferentes razões Si/V de síntese estudadas.	89
Figura 38 - Produtividade específica média (mol de ác. acrílico por mol de vanádio por segundo) em 6 h de reação para os catalisadores [V]-FER e [V]-ITQ-6 nas diferentes razões Si/V de síntese durante a desidratação oxidativa do glicerol. ...	89
Figura 39 - (A) Espectros no infravermelho para adsorção de piridina a 25°C dos catalisadores [V]-FER(25) e [V]-ITQ-6(25). (B) Mecanismo proposto para a formação de sítios de Brønsted na superfície dos vanadossilicatos após tratamento com vapor de água.	

(B) Mecanismo proposto para a formação preferencial de acroleína sobre os vanadossilicatos na etapa de desidratação.	90
Figura 40 - (A) Difrátogramas de raios X para o precursor lamelar, Si-PreFER, e para os suportes Si-FER e Si-ITQ-6. (B) Difrátogramas de raios X para os catalisadores (a) [1V]Si-FER, (b) [5V]Si-FER e (c) [10V]Si-FER. (C) Difrátogramas de raios X para os catalisadores (a) [1V]Si-ITQ-6, (b) [5V]Si-ITQ-6 e (c) [10V]Si-ITQ-6. Circunferências em cinza marcam as posições referentes aos picos de difração da fase cristalina V_2O_5	92
Figura 41 - Isotermas de fisissorção de N_2 e distribuição do volume de poros para os suportes (A,B) e para os catalisadores impregnados (C,D) [1V] Si-ITQ-6 (a), [5V] Si-ITQ-6 (b), [10V] Si-ITQ-6 (c), [1V]Si-FER (d), [5V]Si-FER (e) and [10V]Si-FER (f).	94
Figura 42 - Representação dos diferentes canais da estrutura FER.	95
Figura 43 - (A) Espectros na região do infravermelho para as amostras desidratadas a 350 °C (B) Absorbância no infravermelho dos grupos silanol isolados (símbolos preenchidos) e dos grupos silanol próximos interagindo por ligações de hidrogênio (símbolos abertos) para os catalisadores Si-FER (em azul) e Si-ITQ-6 (em preto).	96
Figura 44 - Perfis de redução a temperatura programada para os catalisadores impregnados e o pentóxido de vanádio.	97
Figura 45 - Espectros na região do UV-Visível com refletância difusa para os catalisadores impregnados com suporte Si-FER e Si-ITQ-6.	98
Figura 46 - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES na borda K de absorção do vanádio para o óxido padrão (a) V_2O_5 e as amostras impregnadas (b) [1V]Si-FER, (c) [5V]Si-FER, (d) [10V]Si-FER, (e) [1V]Si-ITQ-6, (f) [5V]Si-ITQ-6 e (g) [10V]Si-ITQ-6. (B) Espectros de EXAFS para o padrão V_2O_5 e as amostras impregnadas no suporte tridimensional (a) Si-FER e no lamelar (b) Si-ITQ-6, e as respectivas transformadas de Fourier para amostras impregnadas em (c) Si-FER e (d) Si-ITQ-6.	99
Figura 47 - Comparação entre os espectros experimentais filtrados de EXAFS e o ajuste teórico para a primeira esfera de coordenação dos catalisadores V_2O_5 , [5V]Si-FER e [5V]Si-ITQ-6.	101
Figura 48 - Perfis para a dessorção de amônia a temperatura programada nos catalisadores impregnados com suporte Si-FER e Si-ITQ-6.	102
Figura 49 - Etapas simplificadas da oxidação seletiva do metanol para formação de formaldeído e regeneração do sítio catalítico.	103

- Figura 50** - Espectros na região do infravermelho para altos números de onda das amostras (A) [5V]Si-ITQ-6 and (B) [5V]Si-FER durante 1 h de reação do metanol a (a) 70, (b) 150, (c) 250 and (d) 350 °C em ar. 104
- Figura 51** - Espectros na região do infravermelho para baixos números de onda das amostras (A) [5V]Si-ITQ-6 and (B) [5V]Si-FER durante 1 h de reação do metanol a (a) 70, (b) 150, (c) 250 and (d) 350 °C em ar. 105
- Figura 52** - Evolução com o tempo do sinal correspondente as espécies V-OCH₃ em relação ao sinal total das espécies Si-OCH₃ na superfície dos catalisadores..... 106
- Figura 53** - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES coletados a cada 1,5 minutos, durante a oxidação do metanol, do catalisador V₂O₅, em ciclos alternados de reação em atmosfera inerte e oxidação de 30 minutos cada um. (B) Especificação do vanádio no catalisador V₂O₅ durante os ciclos de reação em atmosfera inerte e reoxidação..... 108
- Figura 54** - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES coletados a cada 1,5 minutos, durante a oxidação do metanol, do catalisador [5V]Si-FER, em ciclos alternados de reação em atmosfera inerte e oxidação de 30 minutos cada um. (B) Especificação do vanádio no catalisador [5V]Si-FER durante os ciclos de reação em atmosfera inerte e reoxidação. 109
- Figura 55** - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES coletados a cada 1,5 minutos, durante a oxidação do metanol, do catalisador [5V]Si-ITQ-6, em ciclos alternados de reação em atmosfera inerte e oxidação de 30 minutos cada um. (B) Especificação do vanádio no catalisador [5V]Si-ITQ-6 durante os ciclos de reação em atmosfera inerte e reoxidação. 110
- Figura 56** - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES coletados a cada 1,5 minutos, durante a oxidação do metanol, do catalisador V₂O₅, em ciclos alternados de reação em atmosfera oxidante e oxidação de 30 minutos cada um. (B) Especificação do vanádio no catalisador V₂O₅ durante os ciclos de reação em atmosfera oxidante e reoxidação..... 111
- Figura 57** - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES coletados a cada 1,5 minutos, durante a oxidação do metanol, do catalisador [5V]Si-FER, em ciclos alternados de reação em atmosfera oxidante e oxidação de 30 minutos cada um. (B) Especificação do vanádio no catalisador [5V]Si-FER durante os ciclos de reação em atmosfera oxidante e reoxidação. 112
- Figura 58** - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES coletados a cada 1,5 minutos, durante a oxidação do metanol, do catalisador [5V]Si-ITQ-6, em ciclos alternados de reação em atmosfera oxidante e oxidação de 30 minutos cada um. (B) Especificação do vanádio no catalisador [5V]Si-ITQ-6 durante os ciclos de reação em atmosfera oxidante e reoxidação. 113

Figura 59 - Distribuição de produtos formados durante as etapas de reação e reoxidação dos catalisadores V_2O_5 (em preto), [5V]Si-FER (em vermelho) e [5V]Si-ITQ-6 (em azul) em atmosferas inerte e oxidante, acompanhada por espectrometria de massas.	114
Figura 60 - Mecanismo proposto para a formação de éter dimetílico sobre sítios de vanádio adjacentes.....	115
Figura 61 - (a) Rendimentos de produtos condensáveis, (b) conversão de glicerol e rendimento para COX e (c) produtividade específica obtidos para os catalisadores durante a desidratação oxidativa do glicerol em uma única etapa.	116
Figura 62 - Conversão de glicerol durante a cetalização com acetona para os catalisadores de vanádio suportados em Si-FER e Si-ITQ-6.	118
Figura 63 - Atividade média dos catalisadores após 1 h de reação.	118
Figura 64 - Seletividade para os produtos da reação utilizando os catalisadores suportados em (A) Si-FER ([1V]Si-FER em cinza, [5V]Si-FER em vermelho e [10V]Si-FER em azul) e (B) Si-ITQ-6 ([1V]Si-ITQ-6 em cinza, [5V]Si-ITQ-6 em vermelho e [10V]Si-ITQ-6 em azul). As cores escuras representam seletividade para solketal e as cores claras seletividade para o acetal com anel de 6 membros.....	120
Figura 65 - Reusabilidade do catalisador [10V]Si-ITQ-6. Conversões foram medidas após 1 h em cada uso. O catalisador foi lavado utilizando (A) água ou (B) acetona após os usos.	121
Figura 66 - Mecanismo proposto para a cetalização do glicerol com acetona sobre catalisadores [V]Si-FER e [V]Si-ITQ-6.....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Catalisadores sólidos para a desidratação do glicerol à acroleína.	41
Tabela 2 - Efeito da alimentação de O ₂ na atividade de diferentes catalisadores durante a desidratação do glicerol.	45
Tabela 3 - Efeito da dopagem com metais nobres na atividade de diferentes catalisadores durante a desidratação do glicerol.	45
Tabela 4 - Catalisadores para desidratação oxidativa do glicerol em única etapa.	52
Tabela 5 - Variação nos parâmetros e volume de cela unitária dos precursores lamelares [V]-PreFER e dos vanadossilicatos microporosos [V]-FER.	77
Tabela 6 - Propriedades químicas e texturais dos catalisadores.	79
Tabela 7 - Frações Q ⁿ de átomos de Si obtidas por RMN de ²⁹ Si para os catalisadores.	80
Tabela 8 - Propriedades texturais dos catalisadores impregnados com vanádio.	95
Tabela 9 - Propriedades ácidas e consumo de H ₂ dos catalisadores impregnados com vanádio.	97
Tabela 10 - Resultados para o melhor ajuste do EXAFS para os catalisadores V ₂ O ₅ , [5V]Si-FER e [5V]Si-ITQ-6.	101
Tabela 11 - Informações sobre as etapas de reoxidação durante a reação do metanol.	114
Tabela 12 - Conversão do glicerol e seletividade de produtos para os suportes Si-FER e Si-ITQ-6, V ₂ O ₅ , H-BEA e H-ZSM-5.	119

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NaY: Zeólita Y na forma sódica

HZSM-5: zeólita ZSM-5 de estrutura MFI na forma protônica

MTBG: mono-tertbutil-glicerol

DTBG: ditertbutil-glicerol

TTBG: tritertbutil-glicerol

MAG: monoacetato de glicerol

DAG: diacetato de glicerol

TAG: triacetato de glicerol

H-BEA: zeólita beta na forma protônica

PAG: potencial de aquecimento global

DEC: demanda de energia cumulativa

CO: custos operacionais

MCM-22(P): precursor lamelar de estrutura zeolítica MWW

MCM-36: zeólita pilarizada de estrutura MWW

ITQ-2: zeólita esfoliada de estrutura MWW

PreFER: precursor lamellar da estrutura zeolítica FER

ITQ-36: zeólita pilarizada de estrutura FER

ITQ-6: zeólita esfoliada de estrutura FER

LNLS: Laboratório Nacional de Luz Sincrotron

XPD: *X-ray powder diffraction*

ICP-OES: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

ATR: *Attenuated Total Reflectance*

XANES: *X-ray Absorption Near Edge Structure*

EXAFS: *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*

XPS: *X-ray Photoelectron spectroscopy*

FWHM: *full width at half maximum*

FID: *flame ionization detector*

TCD: *thermal conductivity detector*

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

MAS: *magic angle spinning*

DP: *direct polarization*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	23
2. DESENVOLVIMENTO DO TEMA.....	24
2.1 Biocombustíveis: uma alternativa eficiente para o consumo de combustíveis fósseis	24
2.2 Oportunidades para o uso do glicerol advindo da produção do biodiesel.....	26
2.2.1 <i>Produção de 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol a partir do glicerol.....</i>	28
2.2.2 <i>Produção do álcool alílico a partir do glicerol</i>	30
2.2.3 <i>Produção do carbonato de glicerol a partir do glicerol.....</i>	32
2.2.4 <i>Produção do ácido láctico a partir do glicerol</i>	33
2.2.5 <i>Produção da epiclorigalina a partir do glicerol</i>	35
2.2.6 <i>Produção aditivos de combustível oxigenados a partir do glicerol.....</i>	36
2.2.7 <i>Produção da acroleína a partir do glicerol</i>	39
2.2.7.1 <i>Catalisadores para a desidratação do glicerol a acroleína</i>	40
2.2.7.2 <i>Mecanismos de formação e estratégias para inibição da desativação por coque</i>	43
2.2.8 <i>Produção do ácido acrílico a partir do glicerol</i>	46
2.2.8.1 <i>Catalisadores para a desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico</i>	48
2.2.9 <i>Perspectivas para a aplicação dos processos de valorização do glicerol em</i> <i>biorefinarias.....</i>	51
2.3 Zeólitas	55
2.3.1 <i>Zeólitas lamelares</i>	57
2.3.1.1 <i>Estrutura MWW</i>	59
2.3.1.2 <i>Estrutura FER</i>	60
2.3.2 <i>Substituição isomórfica em estruturas zeolíticas</i>	62
2.4 Vanadossilicatos	64
3. EXPERIMENTAL	66

3.1 Vanadossilicatos lamelares de estrutura FER.....	66
3.1.1 <i>Síntese dos materiais.....</i>	66
3.1.2 <i>Caracterização dos materiais</i>	67
3.1.3 <i>Testes catalíticos</i>	69
3.2 Silicatos lamelares de estrutura FER impregnados com vanádio	70
3.2.1 <i>Síntese dos materiais.....</i>	70
3.2.2 <i>Caracterização dos materiais</i>	71
3.2.3 <i>Testes catalíticos</i>	72
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.1 Vanadossilicatos lamelares de estrutura FER.....	74
4.1.1 <i>Caracterização dos materiais</i>	74
4.1.2 <i>Atividade catalítica na desidratação oxidativa do glicerol</i>	86
4.2 Silicatos lamelares de estrutura FER impregnados com vanádio	92
4.2.1 <i>Caracterização dos materiais</i>	92
4.2.2 <i>Avaliação in situ da dinâmica redox dos sítios de vanádio durante reações de oxidação seletiva</i>	103
4.2.3 <i>Atividade catalítica na desidratação oxidativa do glicerol</i>	115
4.2.4 <i>Atividade catalítica na cetalização do glicerol com acetona</i>	117
5. CONCLUSÕES.....	122
5.1 Vanadossilicatos lamelares.....	122
5.2 Silicatos lamelares impregnados com vanádio	122
5.3 Perspectivas futuras.....	123
REFERÊNCIAS	124
APÊNDICES	138

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A produção de biodiesel tem se amplificado mundialmente nos últimos anos. Diferentemente do etanol, biocombustível cuja a produção está, quase que, totalmente concentrada no Brasil e EUA, o biodiesel tem despertado o interesse comercial de diversos países, que apesar de possuírem legislações próprias para o consumo, apresentam uma tendência comum de aumento anual na porcentagem do composto a ser misturada no diesel derivado de fontes petroquímicas. Com capacidade de ser produzido através de uma vasta gama de matérias primas, o biodiesel é sintetizado a partir de gorduras de origem animal ou vegetal na presença de metanol e um catalisador alcalino. Além do biocombustível, no processo também são geradas moléculas de glicerol, que correspondem a aproximadamente 10% em massa do total de produtos. O excesso de glicerol disponível no mercado advindo da produção do biodiesel tem despertado o interesse como possível matéria-prima na síntese de compostos de alto valor agregado e com alta demanda na indústria química, como o ácido acrílico, ácido láctico, epícloridrina, aditivos de combustível, entre outros. Muitos trabalhos com foco na valorização do glicerol têm sido desenvolvidos após a consolidação do biodiesel no mercado, porém estudos adicionais ainda são necessários até o desenvolvimento de catalisadores que otimizem o processo viabilizando a aplicação em larga escala.

As oportunidades em relação a valorização do glicerol acima mencionadas e os materiais apresentados para aplicação como potenciais catalisadores nessas reações, reportados na literatura até o momento, motivaram o desenvolvimento deste trabalho que tem como objetivo principal o desenvolvimento de vanadossilicatos lamelares derivados de estruturas zeolíticas, por meio de síntese direta ou incorporação pós-síntese, seletivos na desidratação oxidativa do glicerol para a produção de ácido acrílico em única etapa e para a cetalização do glicerol com acetona para produção de solketal. Através deste estudo busca-se desenvolver uma metodologia de síntese adequada para a substituição isomórfica do vanádio por átomos de silício na estrutura zeolítica, desvendar as propriedades e avaliar a estabilidade da estrutura dos novos materiais sintetizados, entender as etapas de formação e a coordenação de diferentes espécies de vanádio na superfície, avaliar as propriedades ácidas e redox dos sítios ativos gerados, assim como, determinar as condições ideais para alcançar a produtividade máxima dos compostos de interesse e propor mecanismos de reação para estes catalisadores com base nos resultados observados pelo conjunto de técnicas *ex situ* e *in situ* aplicados.

2. DESENVOLVIMENTO DO TEMA

2.1 Biocombustíveis: uma alternativa eficiente para o consumo de combustíveis fósseis

Nos últimos anos, o aumento da demanda por combustíveis fósseis, a concentração geográfica das reservas de petróleo, o alto custo da busca e exploração de novas reservas e a preocupação gerada pelo aumento das concentrações atmosféricas de gases derivados da queima destes combustíveis, que são responsáveis pelo aquecimento global, têm levado a busca por mudanças nas políticas energéticas. Como alternativa a preocupação global com a escassez e impactos ao meio ambiente causados por esses compostos, os biocombustíveis têm sido apontados como alternativa, devido a possibilidade de sua produção local em sistemas sustentáveis, redução da emissão dos gases que causam o efeito estufa e, consequentemente, o reciclo do dióxido de carbono que é extraído da atmosfera durante a produção da biomassa.(1,2)

O biodiesel é obtido a partir da transesterificação de moléculas de triglicerídeos, que são gorduras do tipo vegetal ou animal que podem ser obtidas das mais diversas fontes, e álcoois, geralmente o metanol, na presença de um catalisador alcalino, como o hidróxido de sódio ou o metóxido de sódio (Figura 1A).(2) Como produto majoritário desta reação está o biodiesel,

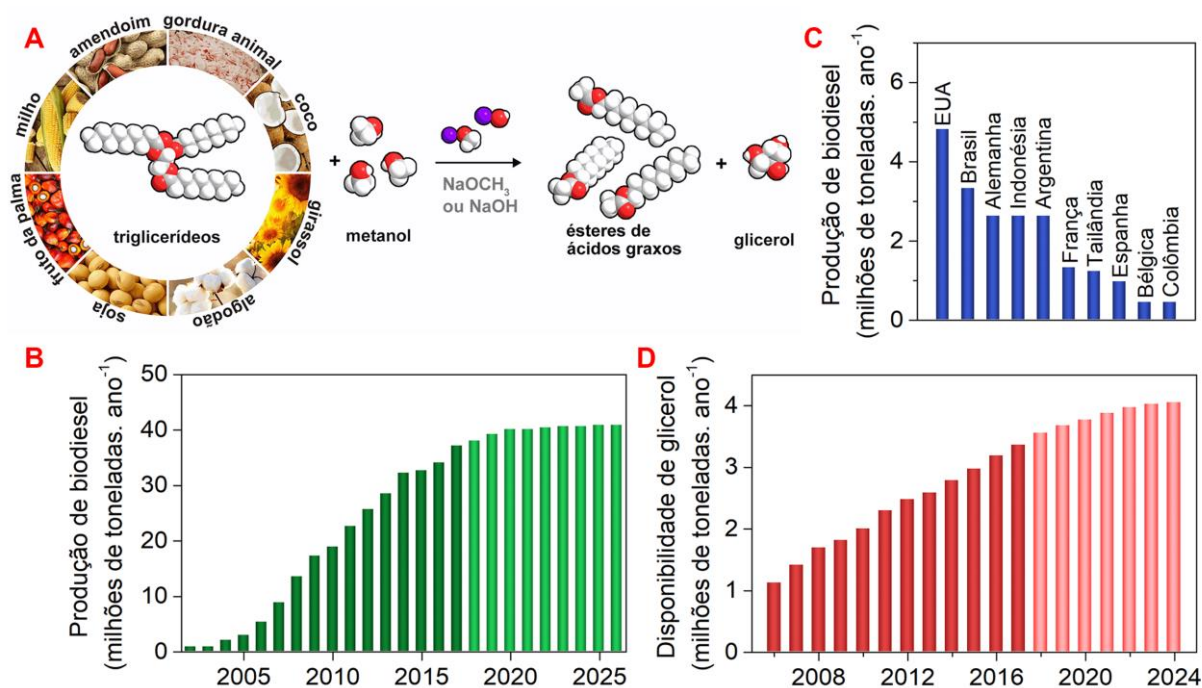


Figura 1 - (A) Esquema de reação para a produção de biodiesel a partir da transesterificação de triglicerídeos com metanol, destacando-se as principais matérias-primas utilizadas no processo. (B) Produção mundial de biodiesel no período de 2002-2017 e estimativa de produção para o período 2018-2026. (C) Classificação dos 10 países que mais produziram biodiesel em 2016. (D) Glicerol disponível no mercado no período de 2006-2017 e estimativa de disponibilidade entre 2018-2024.

Fonte: Adaptado de MA et al. (2), KATRYNIOK et al. (3) e LARI et al. (9).

composto basicamente de moléculas de ésteres de ácidos graxos, e o glicerol como coproduto. A demanda por biodiesel tem aumentado anualmente e é estimada, para o ano de 2020, que a produção alcance, aproximadamente, 40 milhões de toneladas, de acordo com os dados apresentados na Figura 1B.(3–7) O Brasil se tornou um dos maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, utilizando principalmente o óleo vegetal extraído da soja no processo de produção, devido a vasta quantidade da matéria-prima presente no país. Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor de biodiesel no mundo, com uma produção de aproximadamente 3,4 milhões de toneladas por ano, o que representa 10% do total produzido no mundo, perdendo apenas para os Estados Unidos (Figura 1C). Um dos fatores que influenciaram a expansão da produção do biodiesel no Brasil foi o marco regulatório consolidado para esse biocombustível, já que em 2014 o governo federal instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel que prevê a adição crescente de biodiesel ao diesel derivado do refino do petróleo, tornando obrigatória a adição de 3% a partir de 2008, 5% a partir de 2015, 7% atualmente, e com estimativa de chegar a 20% em 2019.(8)

O crescimento da demanda por biodiesel, tem aumentado drasticamente a disponibilidade de glicerol no mercado (Figura 4D), considerando que esse coproduto do processo corresponde a aproximadamente 10% em massa do total de produtos da reação.(7,9) Além da oferta muito superior à demanda, outra preocupação surge ao considerar o glicerol um resíduo do processo a ser descartado, o que envolve uma implicação chave a nível ambiental e econômico. A Figura 2A compara os lucros obtidos com a produção de diesel a partir de fontes fósseis com os da produção do biodiesel.(9–11) Devido a limitações químicas na utilização plena dos átomos de carbono do substrato e o preço elevado dos óleos vegetais em relação as matérias-primas fósseis, o lucro na produção do biodiesel é de aproximadamente 50% do obtido pelo diesel. Como é observado, uma das alternativas para equiparar os lucros é a utilização de processos para a valorização do glicerol obtido como coproduto da reação.

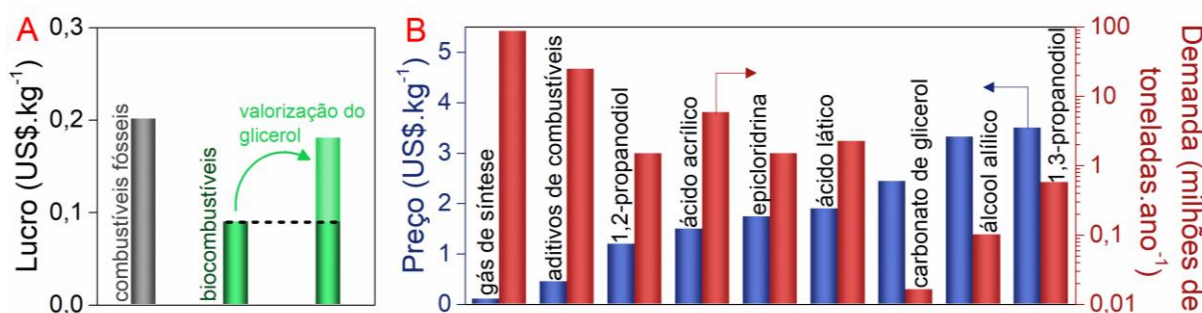


Figura 2 - (A) Lucro obtido com a produção de combustíveis a partir do petróleo comparado ao lucro da produção de biodiesel com ou sem a valorização do coproduto glicerol. (B) Preço e demanda de mercado dos principais produtos derivados do glicerol.

Fonte: Adaptado de LARI et al. (9).

2.2 Oportunidades para o uso do glicerol advindo da produção do biodiesel

O glicerol ou 1,2,3-propanotriol, em condições ambientais de temperatura e pressão, se apresenta na forma de um líquido viscoso incolor e de sabor adocicado. Esse composto apresenta propriedades físicas e químicas que permitem sua aplicação em diversos setores da indústria, destacando-se o setor farmacêutico, têxtil, alimentício e de cosméticos. A produção de glicerol era realizada primordialmente pela rota petroquímica, a partir da cloração do propeno, para formar o 3-cloropropeno, que é posteriormente convertido a 1,3-dicloro-propan-2-ol na presença de ácido hipocloroso e finalmente hidrolisado em condições alcalinas para a formação do produto de interesse. Com o avanço na produção de biodiesel, a partir de 2008, essa se tornou a principal fonte de obtenção do glicerol. Com o aumento excessivo da oferta e uma demanda praticamente estável, os setores da indústria que são consumidores tradicionais de glicerol não conseguiram sozinho absorver o excedente disponível. Outro problema surge ao considerar que o glicerol obtido na produção do biodiesel apresenta pureza entre 70 e 80%, e os processos de purificação ainda apresentam custos elevados e estão em fase de otimização para serem aplicados de maneira eficiente na indústria.(12)

Como alternativa as dificuldades apresentadas pelo processo de purificação, a conversão catalítica eficiente do glicerol em produtos de maior valor agregado tem se tornado o foco de muitos pesquisadores nos últimos anos. Até o momento, são conhecidos poucos processos industriais em larga escala baseados na valorização do glicerol obtido da produção do biodiesel, destacando-se a produção da epicloridrina e a conversão em gás de síntese para produção de metanol.(3) Existe, no entanto, em escala laboratorial a busca por outras formas de valorização desse composto, em reações como a cetalização, para a formação de cetais cíclicos que podem ser utilizados como aditivos para combustíveis e solventes(13,14), a hidrogenólise, resultando em 1,2 propanodiol, aplicado como agente congelante e na produção de polímeros(15), e 1,3 propanodiol, aplicado na produção de fibras sintéticas(16), a desidratação para formar acroleína(17), entre outros. A Figura 2B compara os preços e a demanda de mercado dos principais produtos que podem ser obtidos a partir do glicerol e que têm sido amplamente estudados na literatura.(9) Analisando a figura e comparando a demanda de produtos com a disponibilidade de glicerol (Figura 1D), nota-se que produtos como o ácido acrílico, ácido láctico e epicloridrina se tornam atrativos por apresentarem preços de mercado intermediários (entre 1,50 e 2,00 US\$.kg⁻¹) e demandas acima de 1 milhão de toneladas por ano, comparáveis com a disponibilidade de glicerol. Outros produtos que se destacam são os aditivos para combustíveis que apesar do baixo

preço em comparação aos citados anteriormente ($0,50 \text{ US}\$. \text{kg}^{-1}$) tem demanda anual elevada, acima de 10 milhões de toneladas.

Ao considerar a transformação do glicerol nesses produtos, grande ênfase é dada ao desenvolvimento de catalisadores eficientes para a reação, uma vez que a utilização de reagentes estequiométricos torna o processo mais caro, pois dificilmente serão alcançadas altas porcentagens de economia de átomos, e pode resultar na formação de grandes quantidades de produtos residuais, o que gera um impacto ambiental negativo. Ao considerar as reações catalíticas para a conversão do glicerol, os sistemas heterogêneos se tornam particularmente atraentes quando comparados aos sistemas químicos e biológicos homogêneos, tendo em vista a maior facilidade e segurança no seu manuseio, robustez em ambientes de reação severos, e facilidade na separação, que pode ser realizada por filtração em sistemas líquido-sólido e de forma automática pelo fluxo de produtos em sistemas gás-sólido.(18) A Figura 3 apresenta de maneira simplificada os principais catalisadores

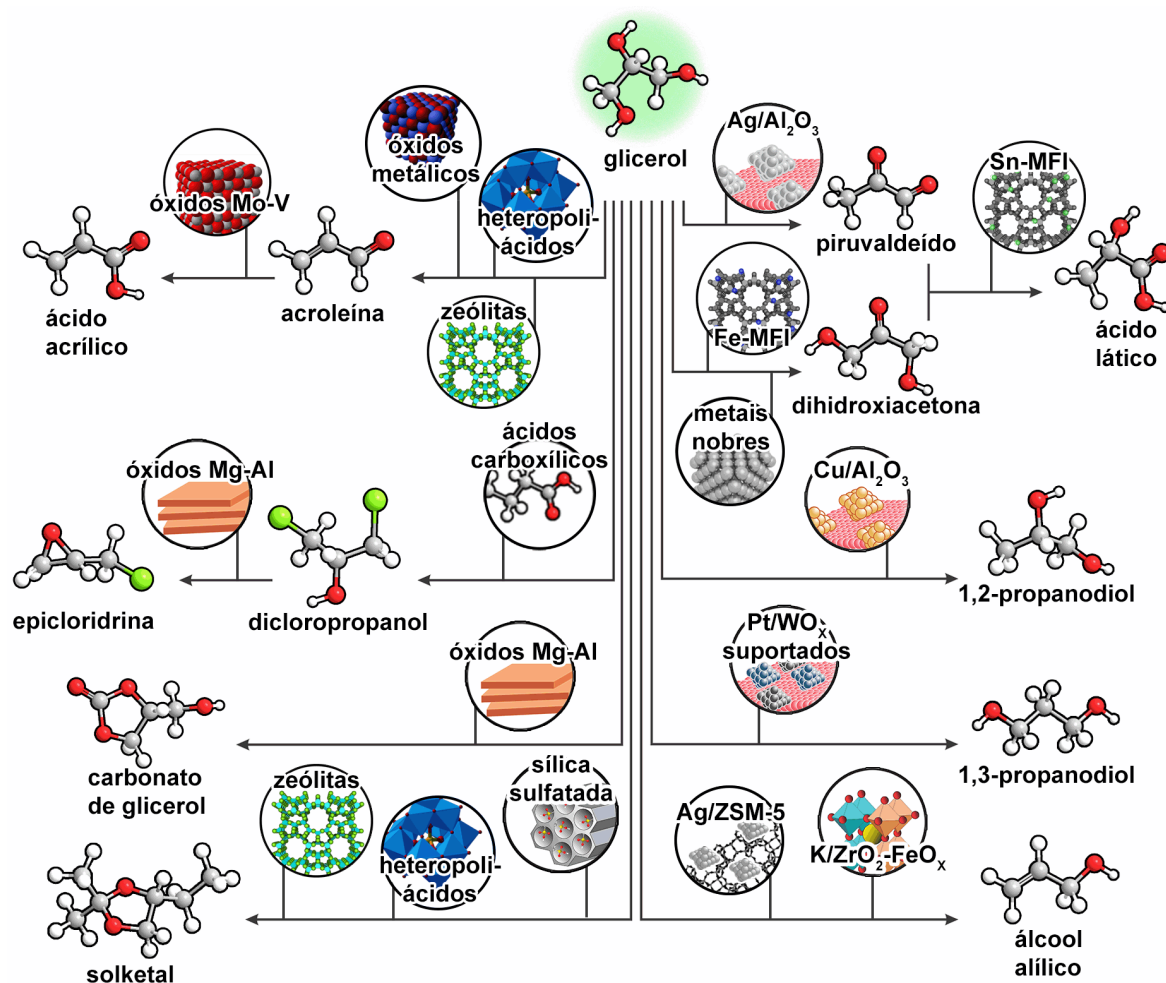


Figura 3 - Principais produtos obtidos para a valorização do glicerol e catalisadores comumente utilizados durante o processo.

Fonte: Adaptado de LARI et al. (9).

utilizados em sistemas heterogêneos para a conversão de glicerol nos produtos de interesse anteriormente citados. Nos tópicos seguintes, cada um dos processos ilustrados na figura será detalhado, a fim de criar um panorama completo sobre os avanços obtidos no tema.

2.2.1 Produção de 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol a partir do glicerol

O 1,2-propanodiol ou propileno glicol, como é comumente conhecido, é um importante composto químico orgânico utilizado como intermediário em diversos setores da indústria, destacando-se a produção de resinas de poliésteres insaturados, como solvente industrial e anticongelante, conservante para alimentos, na formulação de produtos cosméticos e farmacêuticos, e como lubrificante para maquinaria da indústria alimentícia. A rota industrial tradicional para a produção do 1,2-propanodiol envolve a hidratação do óxido de propileno, derivado da indústria petroquímica, em reações não catalisadas, em temperaturas de 200-220 °C, ou na presença de catalisadores, como por exemplo ácido sulfúrico, em temperaturas de 150-180 °C, com rendimentos em torno de 20% para o produto desejado, que necessita de posterior purificação para ser comercializado.(19)

A produção do 1,2-propanodiol a partir do glicerol é realizada a partir de duas etapas consecutivas, uma desidratação para a formação da hidroxiacetona, seguida de uma hidrogenação, como destacado na Figura 4.(20,21) Para essa reação, são estudados principalmente catalisadores a base de metais nobres como Ru(22) e Pt(23), e, também, de Cu(24) suportados, de caráter bifuncional, capazes de realizar a desidratação e hidrogenação no mesmo leito catalítico. Grandes avanços têm sido observados na otimização do processo, com rendimentos próximos a 100% em condições brandas de temperatura e pressão. Fatores como a descoberta de diferentes temperaturas favoráveis em cada etapa da reação, sistemas autossuficientes na produção de H₂ para a etapa de hidrogenação, e aditivos que estabilizam a fase ativa dos catalisadores foram essenciais para o desenvolvimento do processo.

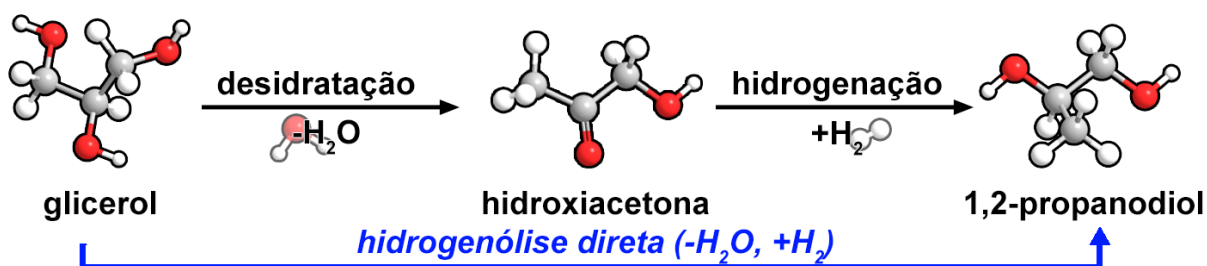


Figura 4 - Esquema de reação para a conversão do glicerol em 1,2-propanodiol.

Fonte: O Autor.

Akiyama e colaboradores(25) avaliaram as etapas de desidratação do glicerol e hidrogenação da hidroxiacetona separadamente sobre catalisadores de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em pressão atmosférica, e descobriram que, ao controlar o equilíbrio termodinâmico na segunda etapa (hidrogenação), utilizando um gradiente de temperatura no reator, onde a etapa de desidratação é realizada a 200 °C e a hidrogenação a 120 °C, o rendimento para 1,2-propanodiol é consideravelmente ampliado, chegando a 96,9%. D'Hondt e colaboradores(26) realizaram a conversão catalítica do glicerol em 1,2-propanodiol sobre catalisadores de Pt suportados em zeólitas NaY sem a adição de H_2 ao sistema, e observaram que a reação se desenvolvia de maneira autossuficiente, onde os sítios de Pt previamente convertiam parte da solução glicerol/água em H_2 , que era consumido durante a etapa de hidrogenação, e CO_2 , que fornecia a acidez necessária para a etapa de desidratação. Recentemente, Zhu e colaboradores(27) estudaram as propriedades estabilizantes do óxido de boro em catalisadores de Cu/SiO_2 para esta reação e observaram que a presença do aditivo impediu o crescimento das partículas de cobre, efeito responsável pela desativação do material, promovendo uma boa dispersão das espécies ativas durante a calcinação, redução e reação, resultando em rendimentos de 98% de 1,2-propanodiol.

O 1,3-propanodiol, assim como o 1,2-propanodiol, é utilizado na produção de poliésteres, em sua maior parte na síntese de fibras de politereftalato de trimetileno, e aparece também na formulação de alguns outros produtos como compósitos, adesivos, laminados e revestimentos. A produção industrial do 1,3-propanodiol atualmente é realizada pela hidratação da acroleína ou pela hidroformilação do óxido de etileno.(28) Além de ser dependente da rota petroquímica, esses processos requerem elevadas temperaturas e pressões, catalisadores de custo elevado, e acabam gerando uma grande preocupação ambiental, pois são gerados intermediários tóxicos e poluentes.

Nos últimos anos grande parte das pesquisas envolvendo a produção do 1,3-propanodiol têm focado na utilização do glicerol como reagente, em processos catalisados biologicamente, através da fermentação na presença de micro-organismos, ou através da catálise heterogênea.(29,30) Anteriormente no texto, as vantagens da utilização de catalisadores heterogêneos em relação aos sistemas biológicos foram apresentadas. A produção desse composto a partir do glicerol também envolve duas etapas, a desidratação para a formação do intermediário 3-hidroxipropanal, seguida da hidrogenação como pode ser observado na Figura 5. Apesar de apresentar as mesmas etapas da síntese do 1,2-propanodiol, a diferença entre as duas reações está na etapa de desidratação, onde no primeiro caso uma hidroxila primária é protonada, e nesse caso, a hidroxila secundária do

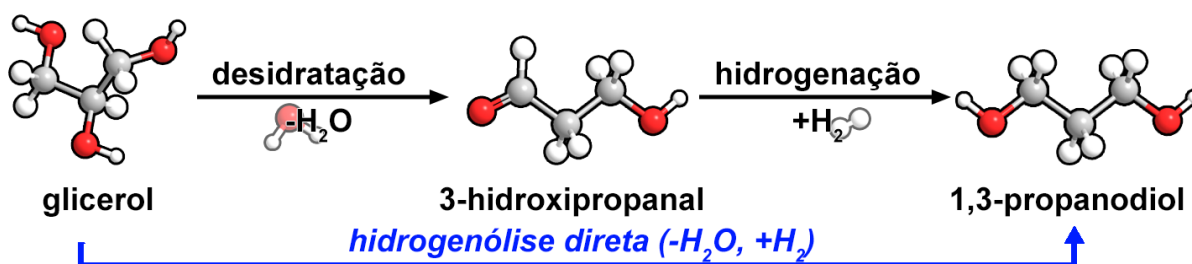


Figura 5 - Esquema de reação para a conversão do glicerol em 1,3-propanodiol.

Fonte: O Autor.

glicerol é o alvo da protonação, demandando a utilização de catalisadores que apresentem sítios ácidos de Brønsted para a etapa de desidratação. Entre os catalisadores utilizados para esta reação podem ser citados os baseados em Ir(31), Pt(32), Ru(33), Pd(34) e Cu(33,34) suportados. Os materiais do tipo Ir-ReO_x/SiO₂ têm sido bastante estudados e apresentaram resultados satisfatórios com rendimentos próximos de 40%. (35) A adição de ReO_x favorece a adsorção e ativação da molécula de glicerol na superfície de Ir dos catalisadores. Infelizmente um dos problemas na utilização desses materiais é a necessidade de se utilizar um co-catalisador que fornece a acidez de Brønsted necessária para a etapa de desidratação. Geralmente H₂SO₄ é adicionado ao sistema como co-catalisador, o que traz algumas preocupações em relação ao reuso e separação dos produtos no processo. Nakagawa e colaboradores(36) compararam o desempenho de diferentes tipos de sólidos ácidos como alternativas para co-catalisadores durante a hidrogenólise do glicerol para formação de 1,3-propanodiol, e observaram que a utilização da zeólita H-ZSM-5 resultava em um rendimento muito próximo ao da utilização do H₂SO₄, em torno de 33%. Outro sistema muito aplicado nessa reação é Pt-WO_x em diferentes tipos de suporte, onde a Pt é responsável pela etapa de desidrogenação e o WO_x, por fornecer a acidez de Brønsted necessária para a etapa de desidratação. Arundhathi e colaboradores(37) avaliaram catalisadores de platina e óxido de tungstênio suportados em bohemita para a reação, e mostraram que as espécies Al-OH na superfície do suporte foram ativas e contribuíram para um aumento na produtividade de 1,3-propanodiol, resultando em um rendimento de, aproximadamente, 69%, que se manteve mesmo após dez reusos do material.

2.2.2 Produção do álcool alílico a partir do glicerol

O álcool alílico é um composto de alto valor agregado (~2,50 US\$.kg⁻¹) utilizado como intermediário na preparação de polímeros vinílicos, ésteres e éteres dialílicos e para

a síntese do glicidol, utilizado como matéria-prima na produção de monômeros glicídicos. Como alternativa a rota convencional de preparação do álcool alílico utilizando o propeno, a reação partindo do glicerol envolve duas etapas, uma dupla desidratação para formar acroleína, seguida de uma hidrogenação resultando no produto final, como é ilustrado na Figura 6. Em ambas as etapas da reação, são encontrados desafios em relação a seletividade, já que na primeira etapa o acetol pode ser formado concorrentemente à acroleína durante a desidratação e na segunda etapa as ligações C=C ou C=O podem ser reduzidas pela hidrogenação resultando na formação de propanal ou álcool alílico, respectivamente. Para resultar em um processo eficiente, a utilização de catalisadores bifuncionais, capazes de realizar a conversão em uma única etapa, se torna necessária. Na primeira etapa da reação, a desidratação para formar acroleína, a utilização de catalisadores que sejam compostos basicamente por sítios ácidos de Brønsted parece ser uma boa alternativa para evitar a ocorrência de reações em série que resultem em altas seletividades para acetol. Outro problema associado com esse processo é a desativação causada pela grande quantidade de coque gerado. A hidrogenação da acroleína a álcool alílico se torna bastante desafiadora considerando a conjugação π entre as ligações C=C e C=O. Para esta etapa a utilização de metais como Pd, Pt, Rh e Ru não se mostrou eficiente por apresentarem alta seletividade para a formação do propanal.(38) Catalisadores de Ag(39,40) e Au(41) têm mostrado resultados satisfatórios na hidrogenação da acroleína com rendimentos entre 50-60% de álcool alílico.

Em um trabalho recente, Lari e colaboradores(42) desenvolveram catalisadores bifuncionais de zeólitas hierárquicas H-ZSM-5 impregnadas com Ag para a conversão em única etapa do glicerol para álcool alílico. Através de um procedimento simples de desilicalização em solução de NaOH foram criadas zeólitas micro/mesoporosas com alta

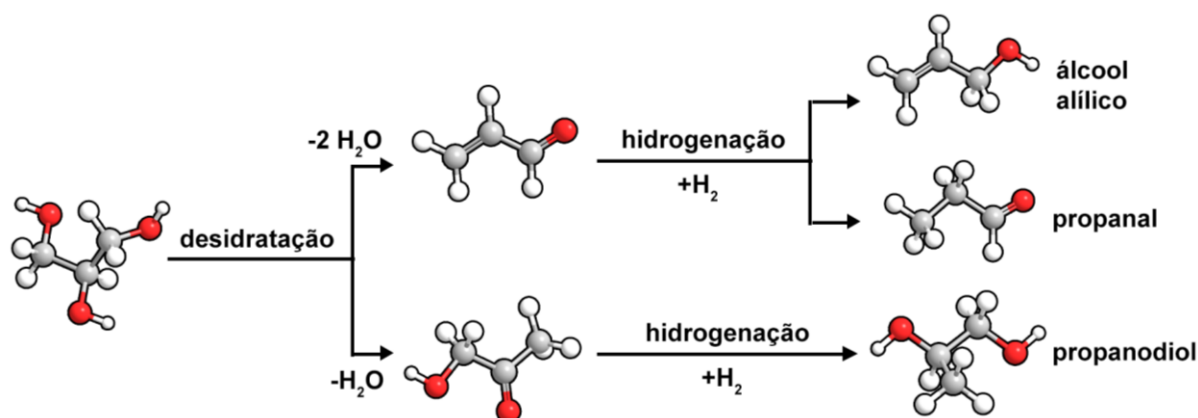


Figura 6 - Esquema de reação para a conversão de glicerol em álcool alílico.

Fonte: O Autor.

concentração de sítios ácidos de Brønsted. Ao associar a acidez elevada e mesoporosidade do suporte, que evitou a rápida desativação do material por acúmulo de coque durante a etapa de desidratação, e a alta seletividade da Ag no processo de hidrogenação, foram alcançadas seletividades de 20% para álcool alílico e conversões de até 80% de glicerol, com o catalisador se mantendo ativo por 100 h de reação.

2.2.3 Produção do carbonato de glicerol a partir do glicerol

O carbonato de glicerol ou 4-hidroximetil-1,3-dioxano-2-ona, é um composto da indústria química com um grande potencial de aplicação com um novo componente em membranas de separação de gases, um solvente para diversos tipos de material, como matéria-prima na síntese de novos materiais poliméricos como o glicidol e, também, como biolubrificante devido a sua capacidade de adesão em superfícies metálicas e resistência a oxidação, hidrólise e pressões elevadas. O carbonato de glicerol se destaca como um dos derivados do glicerol que apresentam maior crescimento de demanda no mercado, com um volume de 200 mil toneladas em 2015 e uma estimativa para 3 milhões de toneladas em 2020. O composto já é produzido em escala industrial a partir do glicerol na presença de carbonatos orgânicos, porém estudos laboratoriais constantes são realizados a fim de encontrar processos mais eficientes.(9) A utilização da uréia como co-reagente tem mostrado ótimos resultados, por se tratar de um composto químico de natureza abnóxia, com alta reatividade e economia atômica, quando comparado aos processos que utilizam os carbonatos orgânicos.(43) A reação utilizando a ureia é realizada através de duas substituições nucleofílicas consecutivas dos dois grupos amina por hidroxilas do glicerol, que são eliminados em cada etapa da reação na forma de amônia, como ilustrado na Figura 7. A reação é catalisada por sítios básicos, e na catálise heterogênea os óxidos básicos como CaO, ZnO e MgO mostraram bons resultados com rendimentos elevados.(44,45) Um dos problemas na utilização desses materiais foi o alto grau de solubilização que os mesmos apresentaram durante a reação.

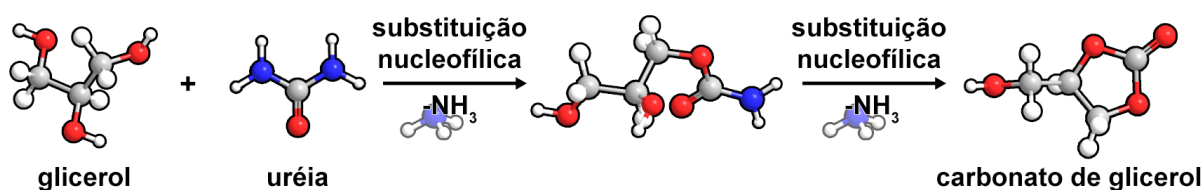


Figura 7 - Esquema de reação para a conversão de glicerol em carbonato de glicerol.

Fonte: O Autor.

Como alternativa aos óxidos básicos, recentemente, óxidos mistos de Mg-Al, derivados da ativação térmica de hidrotalcitas, foram estudados na conversão do glicerol a carbonato de glicerol em presença de ureia e apresentaram rendimentos elevados, chegando a 80%, sendo resistentes a solubilização durante o processo.(46) A ativação térmica dos materiais do tipo hidrotalcita remove os carbonatos presentes entre as lamelas do material, desorganizando-as e, conseqüentemente, elevando a área de superfícies do material, tornando os sítios mais acessíveis. A presença de sítios ácidos de Lewis, responsáveis pela ativação do grupo carbonila da ureia, associados aos sítios básicos conjugados, que ativam a hidroxila do glicerol criam a congruência necessária para alcançar uma produtividade elevada.

2.2.4 Produção do ácido lático a partir do glicerol

O ácido lático ou ácido 2-hidróxi-propionico é uma importante molécula plataforma na indústria química, sendo utilizado na produção de diversos materiais, entre eles, fibras biodegradáveis, ésteres de ácidos poliláticos e ácido acrílico. O ácido lático é produzido industrialmente, predominantemente (70-90%), por rota bioquímica através do processo de fermentação enzimática de carboidratos. Também é produzido por rota química através do processo de hidrólise da mistura de cianeto de hidrogênio e acetaldeído. Infelizmente a formação de grandes quantidades de coprodutos afeta drasticamente os processos convencionais de produção do ácido lático.(9)

Recentemente, duas rotas para produção do ácido lático a partir do glicerol têm sido amplamente estudadas. A primeira delas envolve a oxidação seletiva do glicerol passando pelo intermediário dihidroxiacetona, seguida pela isomerização do composto para formar o produto final, como mostrado na rota destacada na cor preta da Figura 8. A desidrogenação da hidroxila secundária do glicerol para formar o grupo carbonila da dihidroxiacetona se torna uma reação desafiadora do ponto de vista estatístico, considerando a baixa acessibilidade quando comparada as hidroxilas primárias, o que torna difícil a obtenção do produto puro. A aplicação de estruturas zeolíticas MFI substituídas com Fe tem se mostrado uma alternativa interessante de catalisador para a reação.(47) Por apresentar sítios de baixa acidez e alta homogeneidade na forma de centros mononucleares de Fe, esses materiais previnem a ocorrência de reações de desidratação em série, indesejadas para o processo, resultando em rendimentos de até 88% para hidroxiacetona, com CO₂ aparecendo com único coproduto. A isomerização da dihidroxiacetona é uma reação em três etapas que envolvem

a desidratação em sítios de Brønsted para a formação do piruvaldeído, acetalização do aldeído com metanol e deslocamento 1,2-H para formação do lactato de metila, e por fim, a hidrólise do éster para formação do ácido láctico. Catalisadores contendo Sn incorporado em posições tetraédricas de estruturas zeolíticas MFI mostraram os melhores resultados para essa reação com rendimentos em torno de 95% para o ácido láctico.(48)

Como alternativa, a segunda rota para produção de ácido láctico a partir do glicerol envolve a desidratação oxidativa para a formação direta do piruvaldeído, como destacado em azul na Figura 8. A desidratação da dihidroxiacetona em piruvaldeído é uma etapa limitante no processo de isomerização, como é observado pela grande diferença de frequência de reação (TOF) do processo via dihidroxiacetona, de, aproximadamente, 750 h^{-1} , para o processo via formação direta do piruvaldeído, igual a 2500 h^{-1} .(49) Para converter o glicerol a piruvaldeído em etapa única é necessário um catalisador bifuncional que apresente sítios ácidos de Lewis para a etapa de desidratação em acetol, e um metal para a oxidação seletiva do acetol. Catalisadores contendo nanopartículas de Ag suportadas em Al_2O_3 mostraram resultados satisfatórios na reação, onde a acidez de Lewis característica do Al_2O_3 direciona a desidratação do glicerol para a formação de acetol através da protonação de uma hidroxila primária, e o potencial redox adequado da Ag, que fica entre os potenciais dos metais-nobres e dos metais de transição não nobres, favorece a

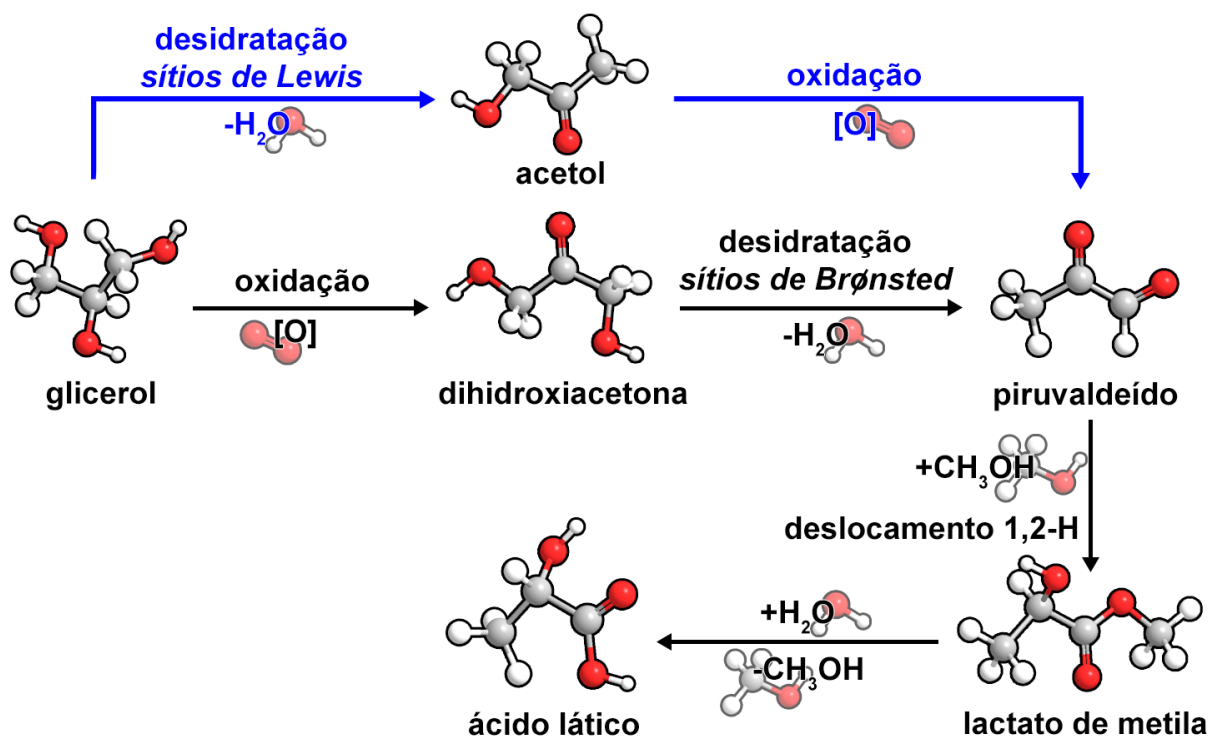


Figura 8 - Esquema de reação para a conversão de glicerol em ácido láctico.

Fonte: O Autor.

oxidação seletiva do acetol, resultando em conversões de glicerol e seletividades para piruvaldeído de, aproximadamente, 78% e 81% respectivamente.(50)

2.2.5 Produção da epicloridrina a partir do glicerol

A epicloridrina é um importante composto C_3 utilizado na indústria como intermediário na preparação de resinas epóxi, assim como, na manufatura de outros polímeros, explosivos e *commodities*, com uma demanda atual de, aproximadamente, 2 milhões de toneladas ao ano. Grande parte da epicloridrina produzida industrialmente deriva da cloração do propileno em um processo de múltiplas etapas. O cloreto de alilo formado sofre uma hipocloração para formar uma mistura de 1,2 e 1,3-dicloridrina, que é tratada em meio alcalino para formar a epicloridrina.(9) A rota de produção derivada do glicerol apresenta etapas parecidas a rota do propileno como mostrado na Figura 9, onde o glicerol sofre hidrocloração na presença de HCl, utilizando um catalisador de um ácido carboxílico orgânico, como por exemplo, o ácido hexanóico. Em seguida a mistura 1,2 e 1,3-dicloropropanol formada é tratada em meio alcalino para formar o produto de interesse. O consumo de base homogênea na segunda etapa, juntamente com o consumo de uma molécula de HCl por molécula de epicloridrina formada que vão gerar um sal como resíduo da reação tornam o processo pouco eficiente do ponto de vista industrial. Como alternativa, recentemente Lari e colaboradores(51), avaliaram o desempenho de diferentes sólidos com propriedades ácido/base variáveis na etapa de conversão do dicloropropanol em epicloridrina, e sugeriram óxidos mistos de Mg-Al derivados de hidrotalcitas, contendo sítios básicos de Lewis, como catalisadores eficientes para a reação. Os materiais são

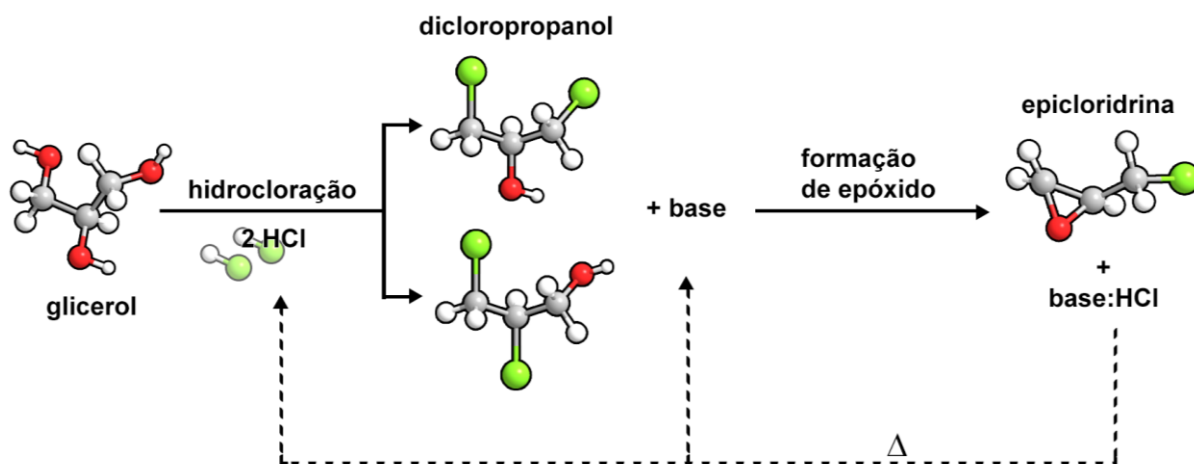


Figura 9 - Esquema de reação para a conversão de glicerol em epicloridrina.

Fonte: O Autor.

ativados termicamente para a formação do óxido misto lamelar, reidratados durante a reação onde a hidrotalcita é novamente formada, e as hidroxilas entre as camadas são substituídas pelos ânions Cl^- , possibilitando a recuperação de HCl para ser utilizado novamente na etapa de hidrocloração. Em condições ótimas de reação esses materiais apresentaram rendimentos de aproximadamente 60% para epicloridrina.

2.2.6 Produção aditivos de combustível oxigenados a partir do glicerol

A conversão de glicerol em compostos oxigenados para aplicação como aditivos na formulação dos combustíveis aparece como uma aplicação interessante de rápido desenvolvimento e utilização em larga escala. O éter metil-tert-butílico é o principal aditivo utilizado no mundo, no entanto, devido as preocupações com o meio ambiente e a saúde, alternativas têm sido buscadas a fim de encontrar substitutos para este composto, especialmente utilizando matérias-primas renováveis. Os aditivos são substâncias que ajudam na limpeza de motores, carburadores e válvulas de injeção, evitando a combustão incompleta, previnem o resfriamento do combustível, evitando entupimentos e prevenindo a corrosão de peças, e, também, melhoram a octanagem e qualidade do combustível, diminuindo assim, a emissão de materiais particulados e monóxido de carbono na atmosfera. Dentre os principais aditivos produzidos a partir do glicerol estão os acetais, cetais, ésteres e éteres.(52)

O principal composto utilizado na eterificação do glicerol é o isobuteno, que pode levar a formação de até cinco diferentes compostos, 1-monotertbutil-glicerol e 2-monotertbutil-glicerol (MTBG), 1,2-ditertbutil-glicerol e 1,3-ditertbutil-glicerol (DTBG) e 1,2,3-tritertbutil-glicerol (TTBG), como mostrado na Figura 10A. Os MTBG possuem baixa solubilidade no diesel e gasolina, portanto não se destacam como produtos de interesse para o processo, porém os DTBG e TTBG são completamente solúveis e apresentam quantidades elevadas de oxigênio e alta octanagem. A reação pode se desenvolver na presença de catalisadores ácidos homogêneos ou heterogêneos, porém, sólidos ácidos têm sido empregados na grande maioria dos estudos, devido aos problemas de corrosão e necessidade de neutralização e separação que os catalisadores homogêneos apresentam.(53) Resinas ácidas preparadas por troca iônica(54), sólidos sulfatados(55) e zeólitas(56) têm mostrado resultados satisfatórios na reação com rendimentos de até 97% para os produtos DTBG + TTBG.

A formação de ésteres a partir da condensação do glicerol com o ácido acético tem

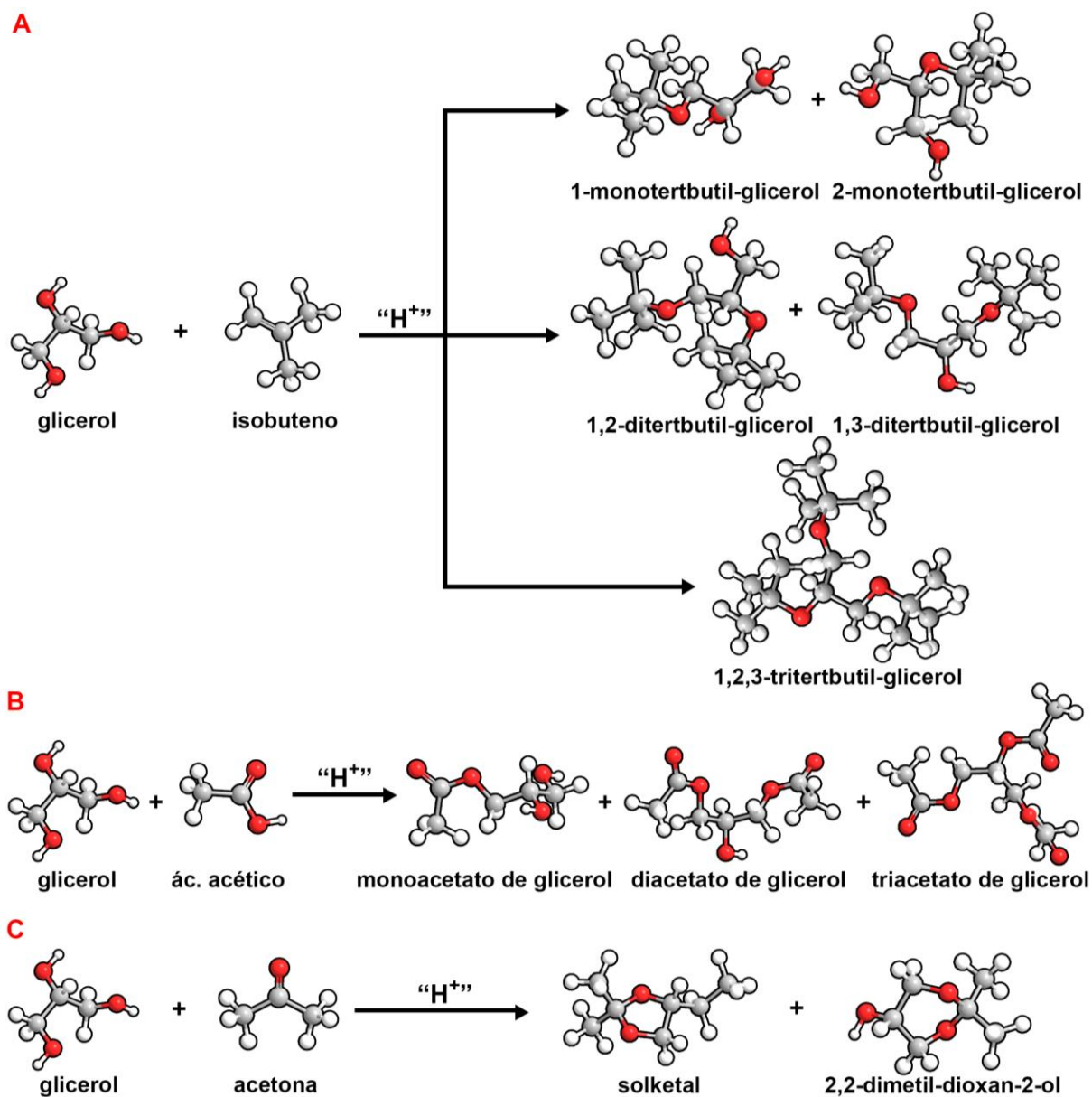


Figura 10 - (A) Esquema de reação para a eterificação do glicerol com o isobuteno. (B) Esquema de reação para a esterificação do glicerol com o ácido acético. (C) Esquema de reação para a cetalização do glicerol com a acetona.

Fonte: O Autor.

se tornado uma abordagem promissora para a valorização do coproduto da produção do biodiesel. Essa rota de reação leva a três diferentes compostos, o mono-, di- e triacetato de glicerol (MAG, DAG e TAG) como apresentado na Figura 10B. O DAG e o TAG foram identificados como bioaditivos de potencial alta qualidade para combustíveis líquidos por apresentarem propriedades que melhoram a viscosidade e octanagem, diminuir o ponto de turbidez do combustível, e reduzem as emissões de gases com efeito de estufa.(57–59) Comumente, também são utilizados sólidos ácidos como catalisadores para esta reação, com destaque para os heteropoliácidos suportados que combinam acidez de Brønsted e boa

tolerância a água. Catalisadores HSiW/ZrO_2 resultaram em rendimentos maiores que 90% para os produtos DAG + TAG, sem sofrer desativação após múltiplos testes catalíticos consecutivos, mostrando um alto potencial para aplicação industrial.(60)

Os acetais e cetais são formados a partir da condensação do glicerol com aldeídos e cetonas, sendo os mais utilizados no processo o formaldeído, benzaldeído e acetona. Para a reação, são comumente utilizadas resinas ácidas, como a Amberlyst-36, zeólitas e algumas argilas como catalisadores.(52) Um dos grandes problemas associados a estas reações é a formação de água que prejudica a força ácida dos sítios ativos presentes nos catalisadores. A utilização de zeólitas com alta razão Si/Al, como por exemplo a H-BEA, mostrou resultados interessantes, com produtividades de até 90% para os acetais de glicerol.(61) Este material apresenta poros hidrofóbicos, já que a elevada razão Si/Al evita a difusão da água no meio reacional para os poros do material, preservando a força dos sítios ácidos. Dentre os produtos de maior interesse das reações de acetalização e cetalização do glicerol está o solketal, formado a partir da acetona, como ilustrado na Figura 10C. Mota e colaboradores(62) estudaram o efeito da adição de solketal a gasolina e observaram que, ao utilizar volumes na faixa de 1-5% de solketal na composição do combustível, uma diminuição significativa na formação de goma na gasolina e aumento na octanagem foi alcançada, mostrando o elevado potencial desse composto como aditivo. A reação leva a formação de dois produtos, o solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-ilo-metanol), um acetal cíclico com anel de 5 membros, ou um acetal com anel de 6 membros (2,2-dimetil-dioxan-5-ol). De acordo com a literatura, a formação desses compostos acontece através de um mecanismo em duas etapas, envolvendo sítios ácidos de Lewis ou Brønsted.(63,64) Na primeira etapa, um álcool terciário é formado pela interação entre um grupo hidroxila terminal do glicerol e o grupo carbonila da acetona. A segunda etapa envolve a desidratação do álcool terciário sobre o sítio ativo, e a formação de um íon carbônio que pode ser rapidamente atacado pela hidroxila secundária do glicerol, formando o solketal, ou pela hidroxila primária do glicerol, formando o acetal cíclico com anel de 6 membros. Devido as repulsões causadas pelo impedimento estérico associado a presença de grupo metila axiais no acetal cíclico com anel de 6 membros, cálculos teóricos sugerem uma formação preferencial do solketal para a reação.(63) A maior parte dos estudos relacionados a cetalização do glicerol com a cetona têm focado em determinar a influência de parâmetros como, a razão molar de reagentes, quantidade de catalisador, tempo e temperatura da reação, na conversão e seletividades de produtos. Sólidos contendo sítios ácidos de Brønsted, incluindo zeólitas(65), resinas Amberlyst(66) e heteropoliácidos suportados(67) são

comumente utilizados como catalisadores no processo, porém, materiais contendo metais de transição, como o Hf e Zr, suportados em estruturas de sílica(64), têm mostrado bons resultados.

2.2.7 Produção da acroleína a partir do glicerol

A acroleína ou propenal, é um intermediário importante da indústria química. Apesar de ser aplicada na síntese de diversos compostos, como a DL-metionina, glutaraldeído, 1,2,6-hexanotriol e resinas epóxi cicloalifáticas, grande parte da sua demanda é utilizada na manufatura do ácido acrílico. A acroleína é industrialmente produzida pela rota petroquímica através da oxidação

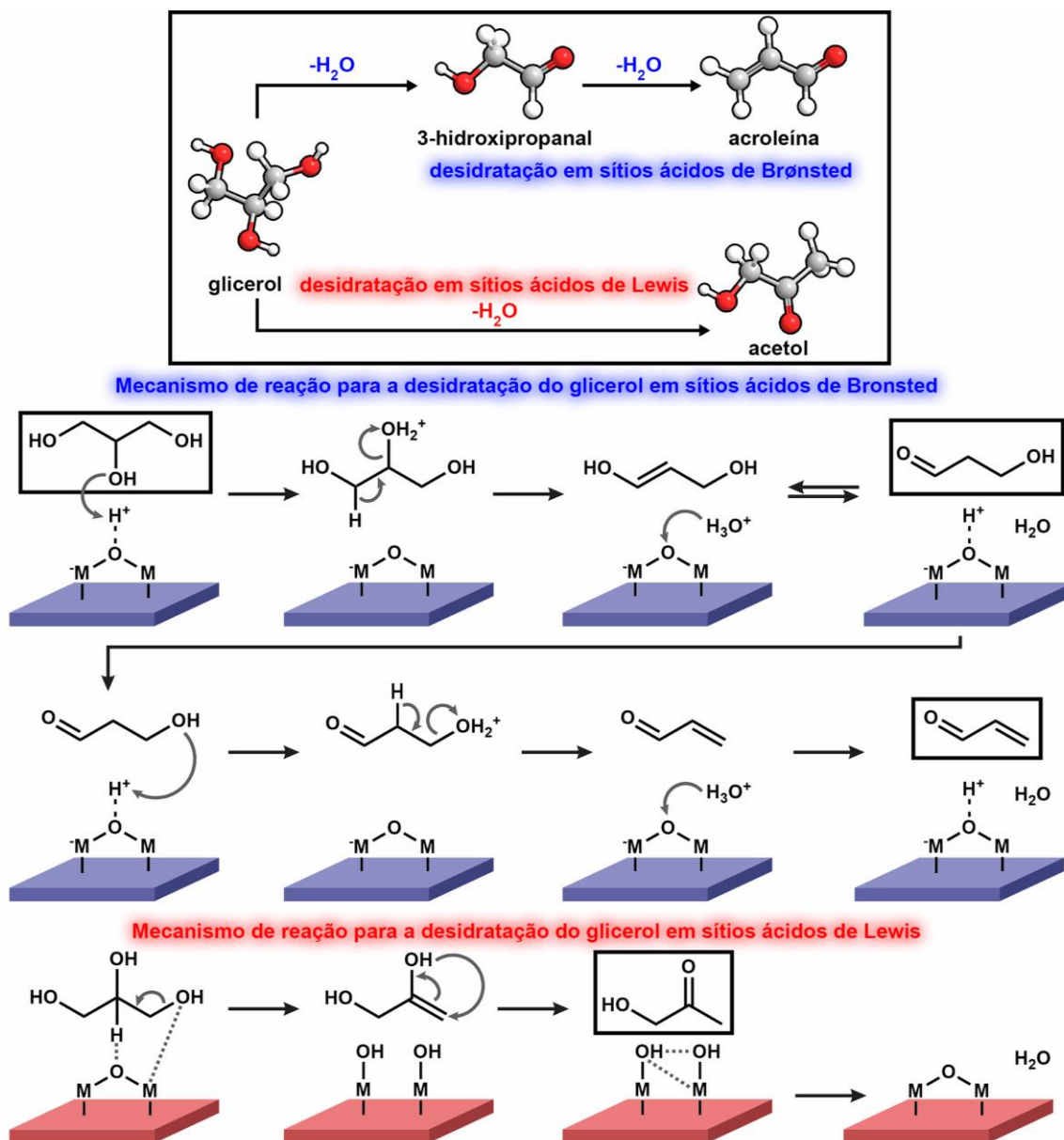


Figura 11 - Esquema de reação para a conversão de glicerol em epícloridrina.

Fonte: Adaptado de KATRYNIOK et al. (3).

seletiva do propeno, utilizando ar como oxidante e óxidos metálicos como catalisadores.(68) A desidratação do glicerol para produzir esse composto é uma reação conhecida desde o século XIX, e, com o advento na produção de biocombustíveis e alta disponibilidade do glicerol no mercado nos últimos anos, a busca por processos eficientes para o desenvolvimento da reação foi retomada.

A desidratação do glicerol é uma reação catalisada por ácidos e pode ocorrer sobre sítios de Brønsted ou Lewis como mostrado na Figura 11. A formação da acroleína ocorre via protonação da hidroxila secundária do glicerol, onde ocorre a primeira desidratação, levando a formação de um intermediário enol que é rapidamente isomerizado para o composto mais estável 3-hidroxiopropanal. Em seguida, a hidroxila do 3-hidroxiopropanal é protonada, a segunda desidratação ocorre para a acroleína e o sítio ácido é regenerado. A formação do acetol, outro produto da desidratação do glicerol, ocorre via protonação de uma das hidroxilas primárias da molécula do triol, onde uma única desidratação leva a formação do produto.(3) Embora tenha sido rapidamente estabelecido o mecanismo de reação na literatura e bem aceito no meio científico que a desidratação para a formação da acroleína ocorre sobre sítios ácidos de Brønsted, o mecanismo de reação para a formação do acetol foi motivo de debates. Embora atualmente a proposta de mecanismo sobre sítios ácidos de Lewis, como mostrado na Figura 11, tenha se estabelecido, alguns trabalhos sugerem que a formação pode ocorrer também em catalisadores básicos(69,70), através de reações consecutivas de desidrogenação, desidratação e re-hidrogenação do glicerol, ou ainda, que os sítios de Lewis hidratados formados durante processo, podem agir como pseudo-sítios de Brønsted e catalisar a desidratação para a formação de acroleína.(71)

2.2.7.1 Catalisadores para a desidratação do glicerol a acroleína

Entre os materiais mais explorados como catalisadores para esta reação estão as zeólitas(72), os heteropoliácidos(73) e os óxidos metálicos(74) e alguns dos resultados mais relevantes obtidos estão descritos na Tabela 1. As zeólitas oferecem propriedades interessantes para a desidratação do glicerol, como acidez e porosidade bem definida. Essas propriedades podem ser facilmente controladas nesses materiais, como por exemplo, a acidez através da variação da razão Si/Al, ou substituição do Al por outros elementos, e a porosidade através da utilização de estruturas zeolíticas diferentes ou tratamentos que modifiquem a estrutura do material.(68) Como pode ser observado nos resultados apresentados na Tabela 1, as zeólitas são promissoras na desidratação do glicerol para acroleína, e as altas seletividades obtidas mostram as vantagens desses materiais em relação

Tabela 1 - Catalisadores sólidos para a desidratação do glicerol à acroleína.

Catalisador	Temperatura (°C)	WHSV (h⁻¹)	Tempo de reação (h)	X_{glicerol} (%)^b	S_{acroleína} (%)^c	Produtividade (g_{acroleína}·g_{cat}⁻¹·h⁻¹)	Referência
Zeólitas							
HZSM-5	320	1438 ^a	10	98,0	63,0	-	(75)
HZSM-5	315	39,5	2	85,0	64,0	21,5	(76)
Na/HZSM-5	275	0,8	1	89,6	80,4	0,6	(77)
H-ferrerita	315	7,2	2	70,9	77,1	3,9	(78)
H-ferrerita	300	7,8	2	76,8	72,6	4,3	(79)
HZSM-11	320	873	8	81,6	74,9	-	(80)
La/H β	275	0,8	1	95,0	86,0	0,7	(81)
MCM-22	320	52,2	2	99,8	50,1	26,1	(82)
Heteropoliácidos							
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	315	400 ^a	10	18,0	57,0	-	(83)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂	315	400 ^a	10	76,0	71,0	-	(84)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /TiO ₂	280	5,9	3	100	48,3	2,8	(85)
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	275	0,6	1-5	98,0	86,0	0,5	(86)
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /Al ₂ O ₃	275	0,1	5	100	75,0	0,1	(87)
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	300	0,4	3	97,1	88,5	0,3	(88)
CS _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	275	2,8	1	100	98,0	2,7	(69)
CS _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀ /Nb ₂ O ₅	300	0,2	10	96,0	80,0	0,2	(89)
Óxidos metálicos							
WO ₃ /ZrO ₂	280	80 ^a	10	100	65,0	-	(90)
WO ₃ /Zr-SBA-15	325	1,2	2	97,0	42,0	0,5	(91)
WO ₃ /TiO ₂	305	7,6	20	79,0	80,0	4,8	(92)
Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -ZrO ₂	325	1,2	8	77,0	45,0	0,4	(93)
NiSO ₄ /SiO ₂	340	873 ^a	10	90,0	70,0	-	(94)

^avalores de GHSV. ^bconversão de glicerol. ^cseletividade para acroleína.

aos outros estudados. Uma das grandes preocupações é a rápida desativação por acúmulo de coque, que bloqueia os poros do material, prejudicando a difusão de reagentes e produtos. Os principais mecanismos que levam a formação de coque, tipos de coque e métodos para inibir sua formação, serão discutidos posteriormente.

Os heteropoliácidos são amplamente estudados em catálise, principalmente na valorização de moléculas derivadas da biomassa. São ácidos de Brønsted de força elevada e, assim como as zeólitas, esses compostos permitem o ajuste de suas propriedades ácidas, através de mudanças na composição do átomo central, átomos vizinhos ou cátion de compensação, e que, conseqüentemente, influenciam em sua atividade catalítica.(68) Devido a sua área superficial baixa, para a utilização em reações catalisadas na superfície esses materiais são comumente suportados em diferentes estruturas, como por exemplo, sílica, alumina, titânia, zircônia, entre outras. Para a desidratação do glicerol, geralmente são utilizados heteropoliácidos silicotúngsticos ou fosfotúngsticos, como ilustrado na Tabela 1, com rendimentos para acroleína de até 98%. Apesar da versatilidade no ajuste das propriedades ácidas desses materiais, que se torna uma grande vantagem na produção seletiva de acroleína, os heteropoliácidos, assim como as zeólitas, apresentam elevada formação de coque durante a reação, e por possuírem baixa estabilidade térmica podem apresentar problemas durante o processo de regeneração oxidativa (queima do coque). Katryniok e colaboradores(95) estudaram catalisadores de ácidos silicotúngsticos impregnados e sílica contendo zircônia incorporada na estrutura e observaram que a interação eletrônica entre o suporte e o heteropoliácido aumentando sua estabilidade térmica e diminuindo sutilmente a força dos sítios de Brønsted, conseguindo um rendimento de aproximadamente 70%, que se manteve estável após 24 h de reação.

Os óxidos metálicos são outra classe de materiais que têm sido amplamente estudados para a desidratação do glicerol. Quando comparados as zeólitas e os heteropoliácidos eles apresentam rendimentos um pouco menores para acroleína, devido a presença de uma quantidade superior de sítios de Lewis, porém têm a vantagem econômica envolvida no processo, por serem materiais relativamente baratos e de fácil preparação.(68) Dentre os óxidos ácidos, o mais estudado é o WO_3 em diferentes suportes. Massa e colaboradores(92) estudaram a influência dos suportes em catalisadores de WO_3 , utilizando SiO_2 , Al_2O_3 e TiO_2 , e observaram que, na presença de oxigênio, a desativação foi consideravelmente reduzida para o catalisador WO_3/TiO_2 alcançando uma produtividade relativamente alta de acroleína por até 20 h de reação como pode ser observado na Tabela 1.

2.2.7.2 Mecanismos de formação e estratégias para inibição da desativação por coque

A desativação dos catalisadores é um problema recorrente na desidratação do glicerol à acroleína e, mesmo com sistemas apresentando altas conversões e seletividades, a utilização de velocidades espaciais altas, o que geraria um processo mais viável economicamente, e desempenho elevado, ou seja, a capacidade de manter rendimentos estáveis após grandes períodos de tempo, ainda é um desafio. O principal motivo da desativação dos catalisadores para esta reação é a formação de coque, que acaba bloqueando o acesso do reagente aos sítios ativos. O coque formado nessa reação é composto basicamente de moléculas de poliglicóis, formados pela polimerização do glicerol (Figura 12A), e compostos poliaromáticos, formados a partir do transporte de radicais resultantes da quebra de reagentes e produtos da reação, e consequente aumento da cadeia carbônica (Figura 12B).(96) Entre os métodos mais eficientes de controle na desativação por coque

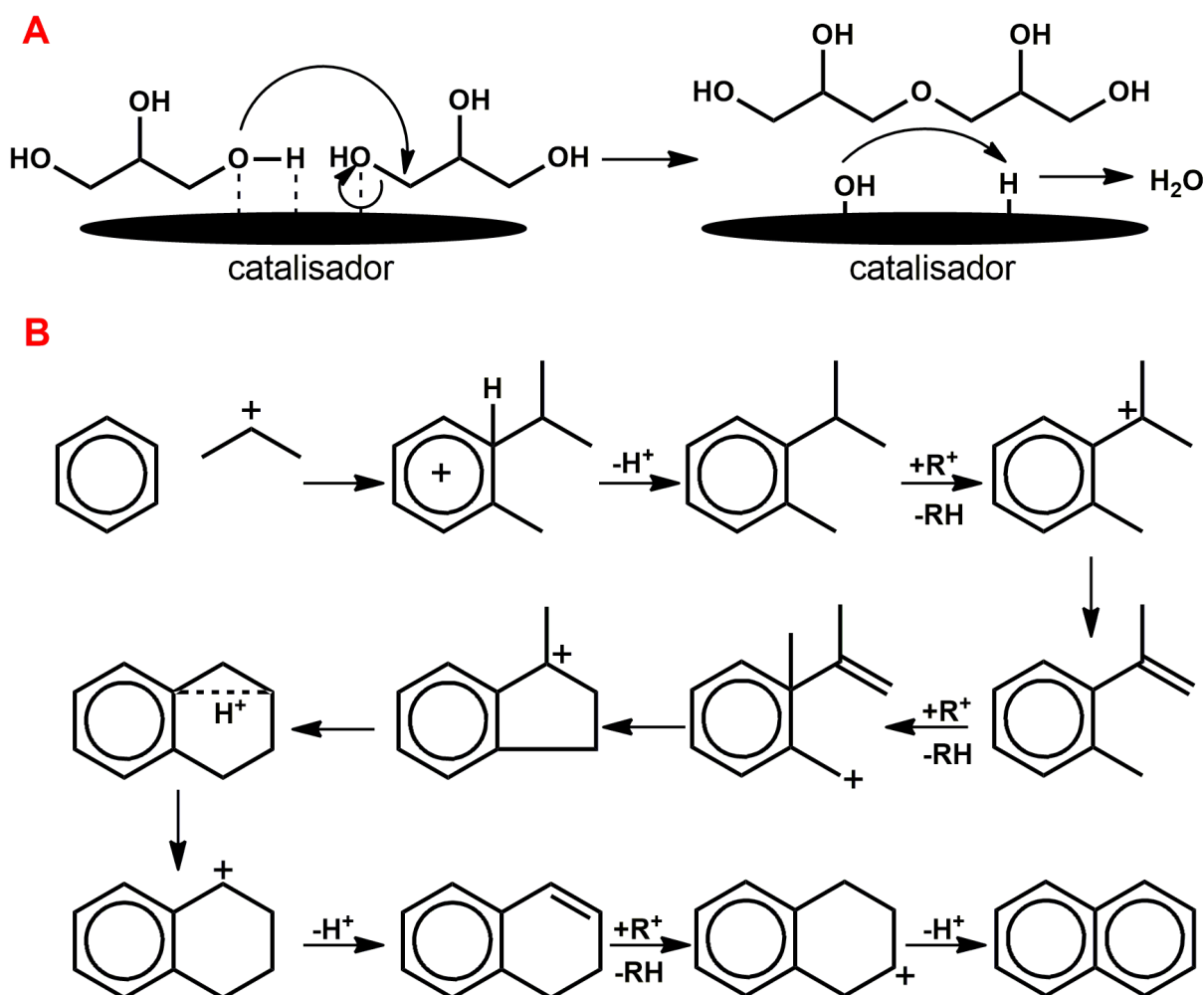


Figura 12 - Mecanismos de formação de coque do tipo poliglicóis (A) e poliaromáticos (B) durante a desidratação do glicerol.

Fonte: Adaptado de VIEIRA et al. (96).

estão, a alimentação de O_2 durante a reação, criação de mesoporosidade nos materiais, utilização de metais nobres e controle da força ácida dos sítios ativos.

A utilização de O_2 para realizar a decomposição do coque durante a reação têm se mostrado uma estratégia eficiente para evitar a rápida desativação e, conseqüentemente, aumentar a estabilidade do catalisador. Óxidos metálicos, heteropoliácidos, fosfatos e zeólitas mostraram ganhos consideráveis em rendimento para acroleína por períodos entre 10 e 45 h de reação, como pode ser observado na Tabela 2. Apesar do efeito benéfico na decomposição contínua do coque, concentrações adequadas de O_2 devem ser utilizadas para cada sistema, a fim de evitar reações em série e formação de produtos de oxidação indesejados como acetaldeído e ácido acético.(68)

A criação de um sistema de poros hierárquicos em zeólitas também se mostrou uma alternativa eficiente no controle da desativação por coque. Os mesoporos introduzidos ao sistema zeolítico puramente microporoso, que pode ser realizada por métodos pós-síntese, como por exemplo a desilicalização na presença de soluções alcalinas, funcionam como bolsões para o depósito de coque nos materiais impedindo o bloqueio precoce dos canais da zeólita que fornecem acesso aos sítios ativos, como pode ser observado na Figura 13A.(17) Outra forma de obter materiais que apresentem hierarquia de poros está na síntese de zeólitas esfoliadas a partir de precursores lamelares. A desorganização estrutural das lâminas de zeólitas cria um sistema mesoporoso, elevando a área de superfície e tornando acessível uma maior quantidade de sítios ativos no material, como ilustrado na Figura 13B.(97)

A dopagem dos catalisadores com metais nobres é outra alternativa para inibir o coque formado durante a desidratação do glicerol, já que estes elementos são capazes de hidrogenar os precursores que vão gerar os depósitos de carbono sobre o catalisador. Normalmente são utilizados Pd ou Pt como dopantes, e esses materiais apresentam uma queda na seletividade a acroleína em um estágio inicial, porém em longos tempos de reação são obtidas seletividades iguais ou superiores aos catalisadores não dopados, devido à alta estabilidade gerada no sistema pela presença dos metais, como observado na Tabela 3.

O controle da força ácida dos sítios ativos pode ser uma estratégia interessante no controle da desativação por coque. A substituição isomórfica de Al em zeólitas por elementos de resultem em sítios de acidez moderada, como por exemplo o Ga, não alterou a conversão inicial de glicerol, porém levou a desativações menores após 6 h de reação, de 56% de desativação para a zeólita Al-MFI, para 33% de desativação para a zeólita Ga-MFI.(96) Como previsto anteriormente por Chai e colaboradores(90) a diminuição da força ácida do sítio levou a uma menor seletividade para acroleína, que foi reduzida de, aproximadamente, 30% para 20%, porém resultou em uma maior estabilidade na atividade do catalisador com o tempo.

Tabela 2 - Efeito da alimentação de O₂ na atividade de diferentes catalisadores durante a desidratação do glicerol.

Catalisador	Temperatura (°C)	WHSV (h ⁻¹)	Gás de arraste	Tempo de reação (h)	X _{glicerol} (%) ^b	S _{acroleína} (%) ^c	Produtividade (g _{acroleína} ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	Referência
WO ₃ /ZrO ₂	315	400 ^a	N ₂ /O ₂ (9/1)	9-10	56	66	-	(98)
WO ₃ /ZrO ₂	315	400 ^a	N ₂	9-10	13	63	-	(98)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Cs-SBA-15	300	0,2	N ₂ /O ₂ (5/1)	45	100	80	0,09	(99)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Cs-SBA-15	300	0,2	N ₂	45	70	90	0,06	(99)
Vanadofosfato (VPO)	300	0,5	N ₂ /O ₂ (4,5/1)	10	100	66	0,05	(100)
Vanadofosfato (VPO)	300	0,5	N ₂	10	43	35	0,02	(100)
Zeólita ITQ-2	320	71	ar sintético	10	42	80	2,98	(82)
Zeólita ITQ-2	320	71	N ₂	10	17	40	1,21	(82)

^avalores de GHSV. ^bconversão de glicerol. ^cseletividade para acroleína.

Tabela 3 - Efeito da dopagem com metais nobres na atividade de diferentes catalisadores durante a desidratação do glicerol.

Catalisador	Temperatura (°C)	WHSV (h ⁻¹)	Gás de arraste	Tempo de reação (h)	X _{glicerol} (%) ^b	S _{acroleína} (%) ^c	Produtividade (g _{acroleína} ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	Referência
Pd/Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	275	2,8	H ₂	5	79	96	0,11	(69)
Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	275	2,8	N ₂	5	41	94	0,06	(69)
Pt-WO ₃ /ZrO ₂	315	400 ^a	N ₂ /O ₂ (9/1)	9-10	89	64	-	(98)
WO ₃ /ZrO ₂	315	400 ^a	N ₂ /O ₂ (9/1)	9-10	56	66	-	(98)
Pd- H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Zr-MCM-41	320	0,4	N ₂	50	87	82	0,17	(101)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Zr-MCM-41	320	0,4	N ₂	50	55	80	0,11	(101)
Pt/Al ₂ O ₃	375	2,5	N ₂	50	90	65	1,12	(102)
Al ₂ O ₃	375	2,5	N ₂	50	75	50	0,94	(102)

^avalores de GHSV. ^bconversão de glicerol. ^cseletividade para acroleína.

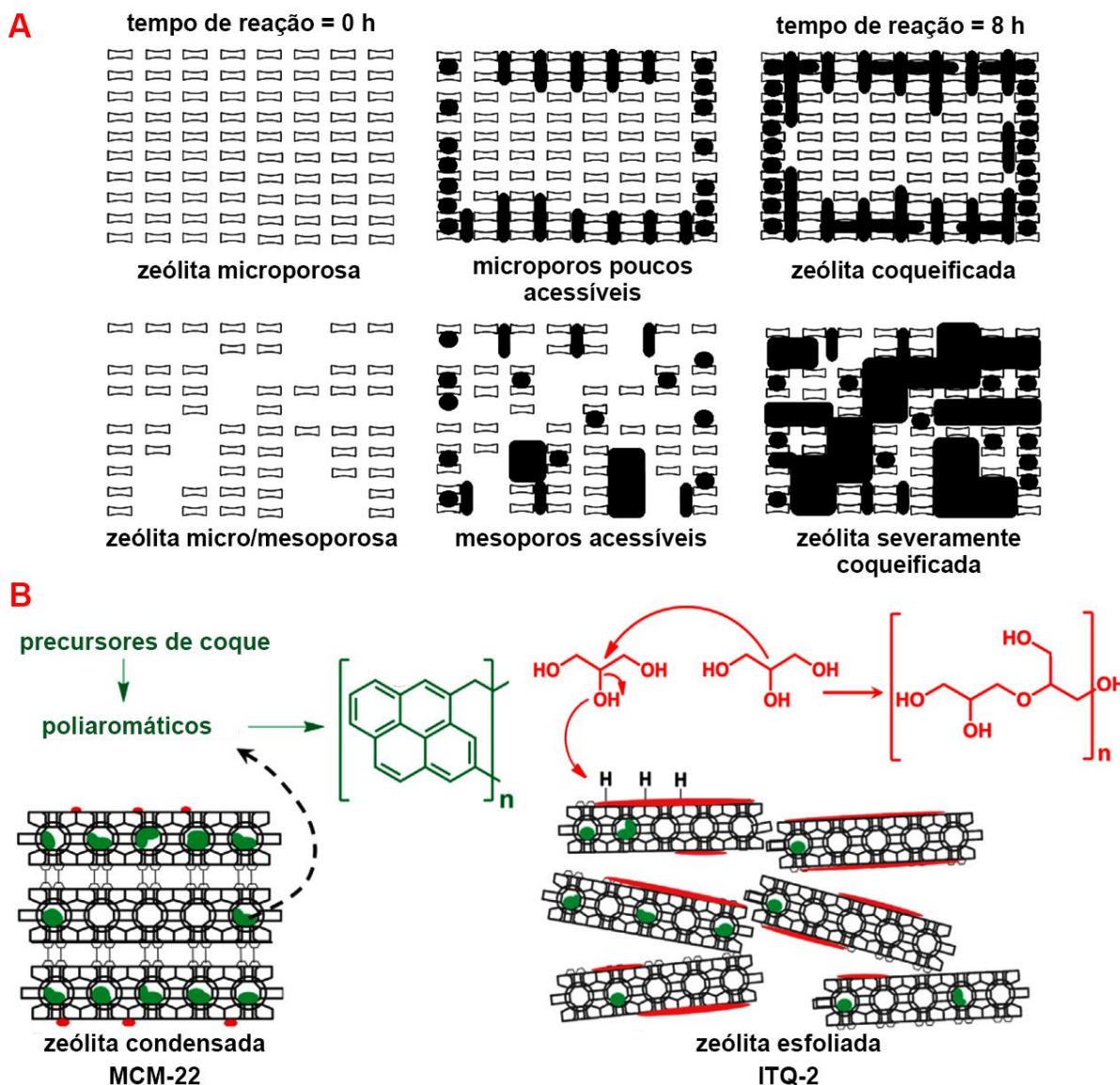


Figura 13 - Distribuição de coque sobre zeólitas hierárquicas produzidas a partir do processo de (A) desilicalização e (B) esfoliação a partir de um precursor lamelar.

Fonte: POSSATO et al. (17) e RODRIGUES et al. (97).

2.2.8 Produção do ácido acrílico a partir do glicerol

O ácido acrílico ou prop-2-enóico pertence à família dos ácidos carboxílicos α - β insaturados. A molécula consiste de um grupo vinílico diretamente ligado a um grupo carboxílico. É um produto químico comercial com uma demanda de 4 milhões de toneladas por ano até 2017, com um valor de aproximadamente US\$ 2000 por tonelada e uma produção estimada de 6 milhões de toneladas para o ano de 2018, com um lucro total de 14 bilhões de dólares.(103) Baseado nas características dos compostos carboxílicos α - β insaturados, o ácido acrílico pode exibir propriedades de ambos, compostos insaturados e ácidos carboxílicos, sendo assim, é utilizado como precursor em uma grande quantidade de

compostos químicos, principalmente na manufatura de polímeros superabsorventes. O crescimento e mudança no estilo de vida da população tem aumentado significativamente a demanda do mercado de polímeros superabsorventes no mundo, incluindo seu uso único em produtos de higiene como, por exemplo, fraldas de bebê.(104) A primeira síntese do ácido acrílico foi realizada através da oxidação direta da acroleína na presença de ar, em 1847. Subsequentemente, Walter Julius Reppe descobriu uma rota sintética pela reação com acetileno e CO, realizada em meio ácido com Ni(CO)_2 , que foi aplicada na indústria mais tarde, porém abandonada devido a toxicidade e poder corrosivo do Ni(CO)_2 .(105–107) Atualmente, a produção de ácido acrílico é realizada através da oxidação do propeno, produto do fracionamento de hidrocarbonetos, em acroleína, já mencionada anteriormente, e, então, a oxidação do aldeído em ácido acrílico.

Entre os sistemas catalíticos mais eficientes para a oxidação parcial da acroleína em ácido acrílico estão os óxidos metálicos mistos de vanádio-molibdênio, cobalto-molibdênio e antimônio-vanádio, ou ainda variações na estrutura desses materiais pela dopagem com um terceiro elemento, como cobre, tungstênio, telúrio e nióbio.(108–110) A oxidação da acroleína sobre óxidos metálicos é uma reação em constante aprimoramento e alguns mecanismos têm sido sugeridos para o processo durante os anos. Atualmente, o mais aceito é o mecanismo de Mars Van Krevelen, que se baseia na criação de vacâncias na superfície do catalisador, onde o oxigênio extraído da rede é utilizado no processo de oxidação do reagente, seguido da reoxidação do sítio ativo pela presença de oxigênio molecular.(111) O mecanismo de Mars Van Krevelen apresenta basicamente três etapas ilustradas na Figura 14. Na primeira etapa, o reagente adsorvido na superfície do catalisador é oxidado pelo oxigênio presente na estrutura do material seguido pela dessorção do produto. Em seguida, a vacância de oxigênio migra através da realocação dos átomos de oxigênio próximos. Na última etapa, a presença de O_2 na atmosfera de reação é responsável pelo preenchimento da vacância. Mars and van Krevelen usaram um catalisador baseado em pentóxido de vanádio ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$) e patentearam o mecanismo de reação que se tornou universal e, nos dias de hoje, desempenha um papel importante em numerosos sistemas catalíticos. Atualmente, foram definidos sete fatores que apresentam uma importante influência na oxidação seletiva sobre catalisadores heterogêneos, sendo eles, o oxigênio da estrutura(112), a força da ligação metal-oxigênio(112), ordenação e ambiente dos átomos de oxigênio(113–115), a dinâmica redox entre os múltiplos estados de oxidação dos metais que compõem o catalisador(111,114,116,117), a multifuncionalidade dos sítios ativos(115,118–122), o isolamento do sítio(116) e a cooperação de fases(123–125).

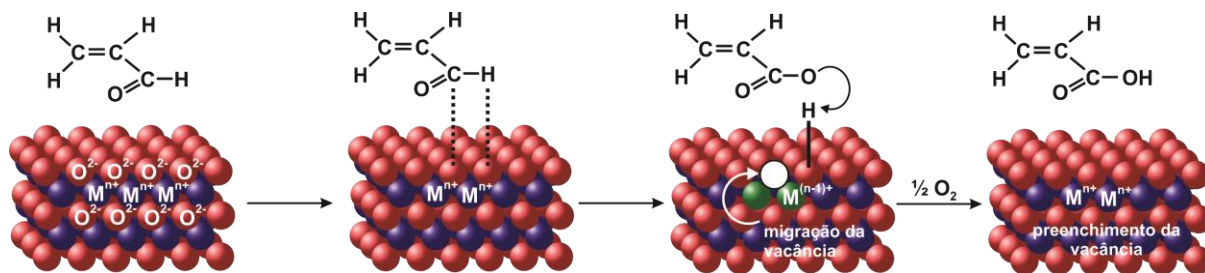


Figura 14 - Mecanismo simplificado de Mars Van Krevelen para a oxidação da acroleína em ácido acrílico.

Fonte: O Autor.

2.2.8.1 Catalisadores para a desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico

Para a produção direta de ácido acrílico a partir do glicerol, ou seja, de etapa única, neste que, foi um dos primeiros relatos na literatura, em 2010, foram utilizados como catalisadores óxidos mistos de vanádio e molibdênio, de tungstênio e vanádio, assim como, fosfatos de ferro (III) preparados por diferentes métodos.(126) Os fosfatos se mostraram bons catalisadores para conversão do glicerol a acroleína, apresentando 92% de rendimento, ao utilizar o fosfato preparado por síntese hidrotérmica, porém não houve formação de ácido acrílico. Os catalisadores MoVTenbO, Mo₃VO (ambos na fase ortorrômbica) e W₃VO (na fase pseudo-hexagonal) foram efetivos na desidratação oxidativa em uma única etapa. O maior rendimento obtido para o ácido acrílico foi de 28,4% utilizando o catalisador MoVTenbO, porém com formação excessiva de coprodutos, que foram produzidos em menor quantidade utilizando o catalisador W₃VO.

A partir deste ponto, estudos mais aprofundados da desidratação oxidativa do glicerol catalisada por óxidos mistos contendo vanádio em estruturas hexagonais de tungstênio foram realizados, a fim de compreender as etapas envolvidas no mecanismo desta reação para otimizar o processo. Nestes catalisadores, os sítios ácidos e oxidantes são promovidos por átomos de tungstênio e vanádio, respectivamente, na estrutura do tipo WO₃. Para a síntese, os sais precursores foram: (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀.H₂O e VOSO₄.5H₂O em uma solução aquosa de ácido oxálico. A melhor relação entre os átomos estava na faixa de V/(V+W) entre 0,12 e 0,21. Um rendimento de 25% de ácido acrílico foi obtido com elevada conversão de glicerol.(127) Os autores também relacionaram a diminuição da seletividade de ácido acrílico com diminuição no potencial oxidativo de V⁴⁺ para V⁵⁺ durante a reação, conforme relatado por Tichý.(128) A introdução de um terceiro metal na fase hexagonal, o nióbio, no óxido misto de vanádio/tungstênio, aumentou de 25 para 34% o rendimento de

ácido acrílico. A razão disso está associada com o aumento da força dos sítios ácidos comparado ao sistema de dois componentes W-V-O, além da maior estabilidade estrutural gerada pela introdução dos átomos de nióbio no catalisador.(129)

Recentemente, uma nova classe de óxidos complexos W-V-Mo reportados em estruturas de bronze hexagonal de tungstênio e pseudo-cristalinas foram investigadas. As propriedades destes materiais e desempenho catalítico mostraram a principal contribuição de cada elemento na estrutura, onde tungstênio desidrata o glicerol para formar acroleína, vanádio oxida a acroleína para formar ácido acrílico e molibdênio controla as propriedades oxidantes do vanádio. A exploração de proporções atômicas apropriadas dos elementos permitiu alcançar um rendimento de ácido acrílico de 51%, empregando uma alta razão molar de oxigênio na reação.(130)

Outro aspecto importante é o estado de oxidação dos elementos no óxido simples ou óxido misto formado, para a oxidação de acroleína. Durante a preparação dos óxidos simples de V, Mo e W e dos óxidos mistos Mo/V e W/V, pela mistura dos sais precursores em solução aquosa, evaporação da água e calcinação, é observada a formação de cátions dos elementos com estados de oxidação (Mo^{5+} , W^{5+} e V^{4+}) abaixo dos máximos permitidos (Mo^{6+} , W^{6+} e V^{5+}), associando-os ao alto rendimento de ácido acrílico.(131) A formação da fase $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ foi eficiente para a oxidação de acroleína e notou-se que a alta quantidade de vanádio favoreceu a seletividade dos produtos oxigenados, CO e CO_2 , um resultado semelhante aos estudos publicados anteriormente.(128,132)

O aumento das propriedades ácidas por impregnação de H_3PO_4 no catalisador W-V-Nb-O mostrou ganhos significativos em seletividade para o ácido acrílico, que aumentou de cerca de 47% para 60%. Este efeito positivo sobre o aumento da seletividade também foi observado em catalisadores W-Nb-O, comumente aplicados na desidratação do glicerol em acroleína.(124)

Uma outra associação de sítios ácidos e oxidantes é através da relação de zeólitas ácidas com óxido de vanádio. A desidratação oxidativa do glicerol catalisada pela zeólita BEA impregnada com metavanadato de amônio teve como principais produtos acroleína e ácido acrílico, com seletividade para o ácido acrílico de 25%. Os resultados da análise química elementar de vanádio, combinados com os resultados da análise por XPS mostraram que a maior parte do vanádio foi disperso no interior dos poros, deixando assim uma pequena quantidade dispersa sobre a superfície externa.(133) A atividade do óxido de vanádio impregnado em zeólitas HZSM-5 foi comparada utilizando dois precursores de V_2O_5 , o VOSO_4 e o NH_4VO_3 , onde o catalisador obtido a partir da impregnação com o

primeiro sal apresentou melhor atividade para a desidratação oxidativa em comparação com o NH_4VO_3 . A cinética de decomposição dos dois sais promoveram diferentes tipos de dispersão nas amostras impregnadas, observado pelas diferenças no volume de poros dos materiais, refletindo as diferentes atividades catalíticas das amostras. Além disso, também foi observado que a dispersão das espécies de vanádio é benéfica para a reação, quando comparado com o V_2O_5 *bulk*. A seletividade máxima para o ácido acrílico foi de 17% com uma conversão de 100% para glicerol para o catalisador impregnado com VOSO_4 . A dinâmica redox facilitada pela a dispersão, apresentada pelos resultados de XPS, favoreceu a manutenção da atividade catalítica, ajudando na etapa de oxidação da acroleína e também na decomposição do coque, quando comparado com a zeólita precursora, devido as diferentes tipos de depósitos de carbono que se formam sobre os catalisadores. As amostras impregnadas reduziram a formação de poliéteres na superfície catalítica, que foram relacionados com a desativação em catalisadores HZSM-5 puros.(134)

Recentemente, um estudo mostrou a influência dos parâmetros de reação na desidratação oxidativa de glicerol catalisada por óxido de tungstênio, vanádio e nióbio, e como as alterações destes parâmetros influenciam na eficiência dos catalisadores.(135) Usando quantidades estequiométricas de oxigênio na reação, ou seja, apenas o suficiente para oxidar o V^{4+} , reduzido durante a conversão de acroleína para o ácido acrílico, em espécies V^{5+} , não foram observados rendimentos expressivos de ácido acrílico, no entanto, grandes quantidades de coque eram formadas devido aos sítios ácidos fortes presentes no material. Aumentando a quantidade de oxigênio, estes compostos são convertidos em óxidos de carbono, aumentando assim a produção de ácido acrílico, atingindo rendimentos superiores a 50%.

Aplicando cálculos de densidade funcional teórica (DFT), foi confirmado que a presença de tungstênio em catalisadores de Mo-V-W-O afeta a distribuição de densidade de elétrons nos átomos vizinhos, levando à formação seletiva de ácido acrílico.(136) A incorporação de tungstênio ajudou ambas as propriedades ácidas e redox. Além disso, não só induziu a redução de espécies de molibdênio e vanádio em estados de oxidação mais baixos, levando a uma seletividade para o ácido acrílico de 30,5%.

A aplicação de vanadossilicatos de estrutura ETS-10 na desidratação oxidativa do glicerol em uma alta conversão, de 93,6%, e alta seletividade para ácido acrílico, de 85,4%, após 1 h de reação na temperatura de 320 °C em fluxo de O_2 .(137) A utilização de oxigênio puro elevou consideravelmente a conversão e seletividade para ácido acrílico, quando comparada a utilização de uma mistura N_2/O_2 (4/1), mostrando a importância da

alimentação adequada de oxigênio para um alto rendimento. Apesar da atividade elevada, esses materiais apresentaram baixa estabilidade atribuída a lixiviação do vanádio para posições extra-rede, o que causou a perda de cristalinidade do material.

A Tabela 4 mostra os resultados mais relevantes obtidos até o momento, para a desidratação oxidativa do glicerol em uma única etapa, comparando catalisadores bifuncionais em leito único, com a utilização de leitos duplos com catalisadores para a desidratação na parte superior e oxidação na parte inferior.

2.2.9 Perspectivas para a aplicação dos processos de valorização do glicerol em biorefinarias

Apesar do grande atrativo comercial na busca por processos eficientes de valorização do excesso do glicerol proveniente da produção do biodiesel, pouca atenção tem sido dada aos aspectos econômicos e ambientais da produção em larga escala de produtos de alto valor agregado a partir deste composto. Com base no que foi apresentado na literatura até o momento, Lari e colaboradores(9) analisaram as vantagens e desvantagens da aplicação de uma biorefinaria sustentável para transformação limpa e eficiente do glicerol em produtos de interesse da indústria. Foram analisados três parâmetros fundamentais que são, a emissão de CO₂, demanda de energia e custos operacionais para oito diferentes processos de valorização do glicerol, e comparados com os processos convencionais de produção desses compostos. Entre as reações estudadas estão: 1. Produção de ácido láctico através da rota da dihidroxiacetona utilizando catalisadores Fe-MFI(47) para a etapa de oxidação e Sn-MFI(48) para a etapa de desidratação-isomerização em processo contínuo (P1); 2. Produção de ácido láctico através da rota do piruvaldeído utilizando catalisadores Ag/Al₂O₃ para a etapa desidratação-oxidação e Sn-MFI para isomerização em processo contínuo(49) (P2); 3. Produção ácido acrílico utilizando catalisadores de FePO₄ para a etapa de desidratação e óxidos Mo-V para a etapa de oxidação em processo contínuo(138) (P3); 4. Produção de carbonato de glicerol utilizando óxidos Mg-Al em processo contínuo(139) (P4); 5. Produção de 1,2-propanodiol utilizando catalisadores de Cu/Al₂O₃ em processo contínuo(25) (P5); 6. Produção de 1,3-propanodiol utilizando catalisadores de Pt/WO_x/Al₂O₃ em processo batelada(37) (P6); 7. Produção de epicloridrina utilizando catalisadores de ácido hexanóico na etapa de hidrocloreção em processo batelada e óxidos Mg-Al na etapa de desidrocloreção em processo contínuo(51) (P7); e 8. Produção de álcool alílico utilizando catalisadores de Ag/ZSM-5 em processo contínuo(42) (P8). A Figura 15A-D e a

Tabela 4 - Catalisadores para desidratação oxidativa do glicerol em única etapa.

Catalisador	Temp. (°C)	Gás de arraste (%) N ₂ (He)/O ₂ / H ₂ O/glicerol	Tempo de reação (h)	WHSV (h ⁻¹)	X _{glicerol} (%) ^a	S _{acroleína} (%) ^b	Produtividade (g _{acroleína} . g _{cat.} ⁻¹ .h ⁻¹)	Referência
Leito único								
FeVO	300	66/2/30/2	10	20	100	14,0	2,80	(140)
H ₃ PO ₄ /WVNbO	285	56/14/25/5	1-2	1,2	100	59,2	0,71	(124)
WVO	318	40/4/54/2	2	0,6	>99	26,0	0,15	(127)
WVNbO	265	42/12/40/6	37	3,8	100	50,5	1,92	(141)
MoVWO	290	42/12/40/6	69	3,4	100	42,0	1,43	(130)
MoVWO	250	41/3/55/1	14	0,8	100	30,5	0,24	(142)
VO/HBEA	275	-	-	1,5	75,0	25,0	0,28	(133)
VO/MFI	350	27/7/64/2	-	0,9	100	17,0	0,15	(134)
Fe/HBEA	275	74/19/0/7	8	7,6	100	23,0	1,75	(143)
MoVO-H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Al ₂ O ₃	300	59/4/35/2	2	0,3	100	12,1	0,04	(144)
H _{0,1} Cs(VO) _{0,2} (PMo ₁₂ O ₄₀) _{0,5} (PW ₁₂ O ₄₀) _{0,5}	340	66/4/29/1	1	0,5	100	60,0	0,30	(145)
V-ETS-10 (vanadossilicato)	320	0/34/64/2	1	2,0	93,6	85,4	1,60	(137)
Leito duplo								
Leito superior	Leito inferior							
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /Al ₂ O ₃	MoVO	300	59/4/35/2	2	0,3	100	46,2	0,14 (144)
HZSM-5	MoVO	300	45/5/48/2	5-7	0,2	100	40	0,08 (146)
Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀ /Nb ₂ O ₅	MoVO-SiC	300	67/12/20/1	70	0,2	100	75	0,15 (138)
HZSM-5	MoVO	250	41/3/55/1	2	0,7	100	47,2	0,33 (142)

^aconversão de glicerol. ^bseletividade para acroleína.

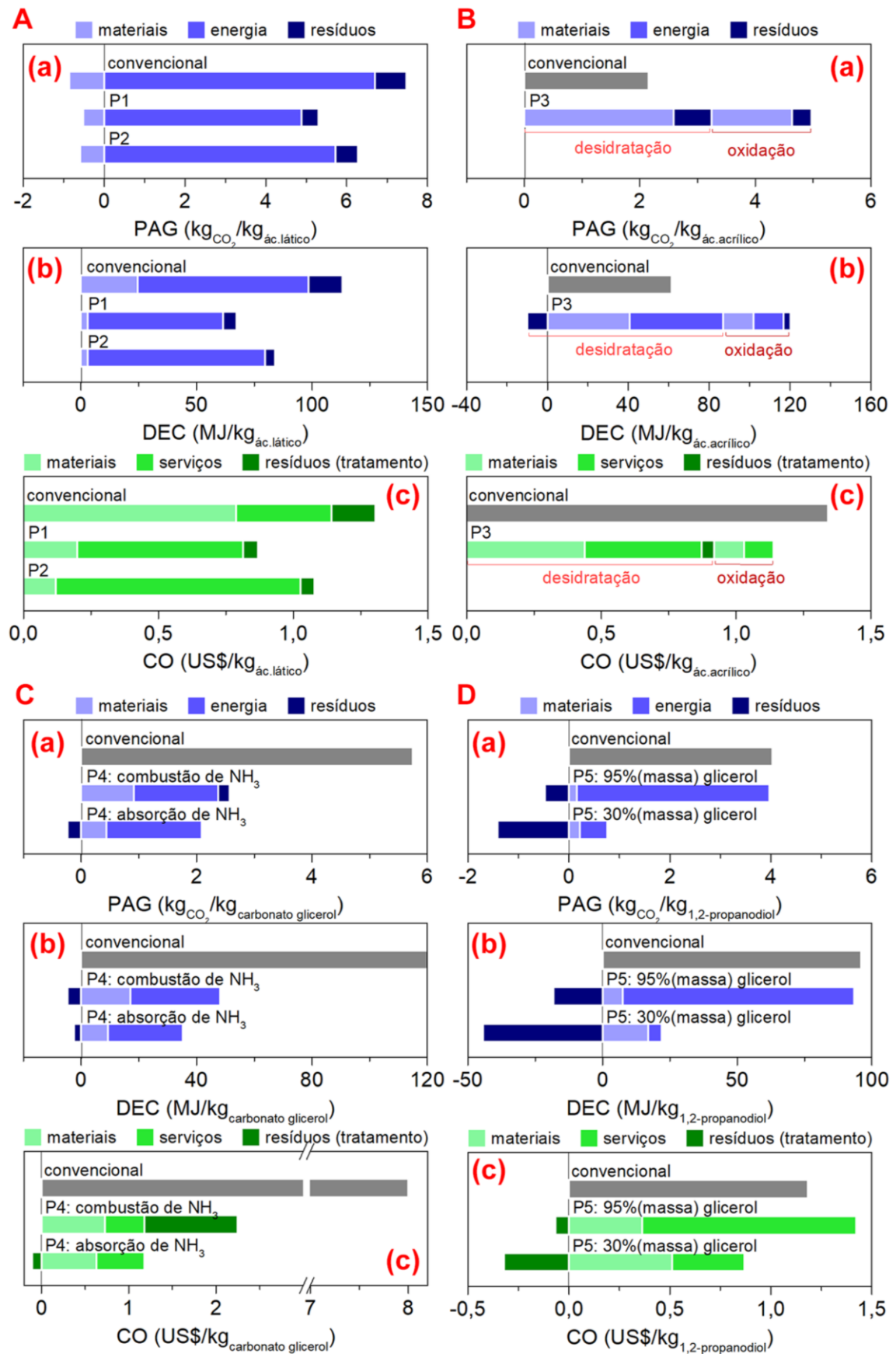


Figura 15 - (a) Potencial de aquecimento global (PAG), (b) demanda de energia cumulativa (DEC) e (c) custos operacionais (CO) para os processos (A) P1, P2, (B) P3, (C) P4 e (D) P5.

Fonte: LARI et al. (9).

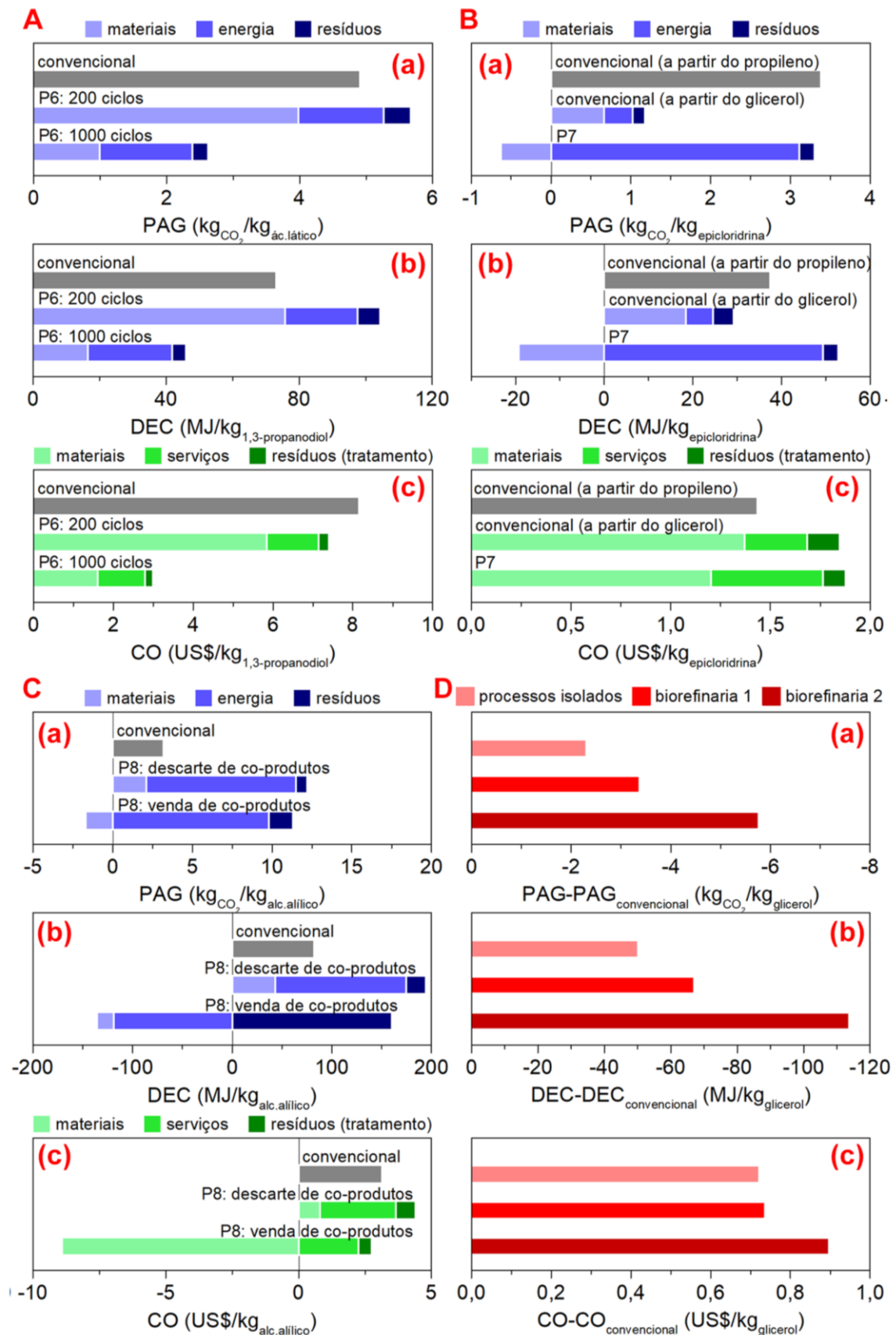


Figura 16 - (a) Potencial de aquecimento global (PAG), (b) demanda de energia cumulativa (DEC) e (c) custos operacionais (CO) para os processos (A) P6, (B) P7 e (C) P8. Economia de recursos gerada pelos processos individuais de valorização do glicerol, e nas biorefinarias 1 e 2.

Fonte: LARI et al. (9).

Figura 16A-C comparam o potencial de aquecimento global (PAG), em kg de CO₂ por kg de produto, a demanda de energia cumulativa (DEC), em MJ por kg de produto, e os custos operacionais, em US\$ por kg de produto, para os oito processos, comparados aos métodos convencionais de produção de cada produto. A Figura 16D resume a redução da emissão de CO₂ e gastos energéticos, e o lucro gerado através da utilização do glicerol em relação aos processos convencionais, para três diferentes situações: 1. Considerando os processos individuais de valorização do glicerol; 2. Considerando uma biorefinaria de glicerol em que os oito processos interligados (P1-P8) operam com a mesma alimentação de glicerol, chamada biorefinaria 1; e 3. Considerando uma biorefinaria de glicerol com apenas dois processos, composta de 80% da alimentação para a produção de 1,2-propanodiol (P5) e 20% para produção de carbonato de glicerol (P4), chamada biorefinaria 2. Para os processos individuais as emissões de CO₂ são reduzidas em 2,3 kgCO₂.kg_{glicerol}⁻¹, a demanda energética reduzida em 51,5 MJ.kg_{glicerol}⁻¹, e o lucro aumentado em 0,7 US\$.kg_{glicerol}⁻¹ em relação as rotas convencionais de obtenção dos produtos utilizadas na indústria. Nota-se que ao se interligar os processos na configuração da biorefinaria 1 os ganhos em redução de CO₂ e energia, assim como o lucro, são discretos quando comparados aos processos individuais de produção. Somente no projeto da biorefinaria 2, que foca na produção de apenas dois produtos, são notadas reduções consideráveis em relação a impactos ambientais e econômicos. Esse estudo mostra que a valorização do glicerol é uma alternativa interessante para a produção de alguns compostos que são intermediários importantes da indústria química, e que alguns processos já estão bem estabelecidos e otimizados, com potencial de aplicação em larga escala interligados em uma biorefinaria, como por exemplo, a produção de 1,2-propanodiol e carbonato de glicerol, porém algumas reações, como as de produção do ácido acrílico, ácido láctico, 1,3-propanodiol, álcool alílico e epícloridrina, ainda necessitam de estudos adicionais para se tornarem viáveis para aplicação conjunta em larga escala.

2.3 Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos microporosos de estrutura tridimensional compostas de tetraedros de SiO₄ e AlO₄ como unidades de construção primárias. A partir da combinação de tetraedros são formadas as unidades de construção secundárias que podem resultar em conjuntos de anéis simples ou duplos de 4, 5 e 6 ou mais membros, entre outros.(147) A partir das unidades de construção secundárias uma variedade de sistemas de

canais conectados tridimensionalmente são formados, dando origem as diferentes estruturas zeolíticas, como exemplificado na Figura 17. O diâmetro de abertura desses canais é governado pela quantidade de tetraedros do tipo SiO_4 e AlO_4 agrupados na entrada do canal, e geralmente é composto por 6, 8, 10, 12, 14, 18 e 20 tetraedros. A presença do alumínio é crucial para aplicações de zeólitas em catálise, pois o tetraedro AlO_4 introduz uma densidade de carga negativa sobre a estrutura, que pode ser compensada por prótons, originando sítios ácidos de Brønsted no material, como ilustrado na Figura 18. A desidroxilação no sítio de Brønsted ou substituição do Si^{4+} por um metal que apresente orbitais disponíveis para receber pares de elétrons, geralmente metais de transição, pode resultar na formação de sítios ácidos de Lewis no material.(148) Uma das grandes vantagens destes materiais está na possibilidade de controle da acidez, pois pode-se facilmente variar a composição química dos mesmos, introduzindo e retirando Al, ou inserindo outros metais na rede cristalina. Para a utilização de zeólitas em processos de adsorção, separação e catálise, a acessibilidade aos sítios ativos é de alta importância e é governada pela relação entre o raio cinético das moléculas envolvidas no processo com o diâmetro do sistema de canais presentes na zeólitas. O sistema de poros com diâmetros bem definidos pode ser uma característica interessante e vantajosa para a utilização de zeólitas em alguns processos como por exemplo reações de desproporcionamento, onde a formação

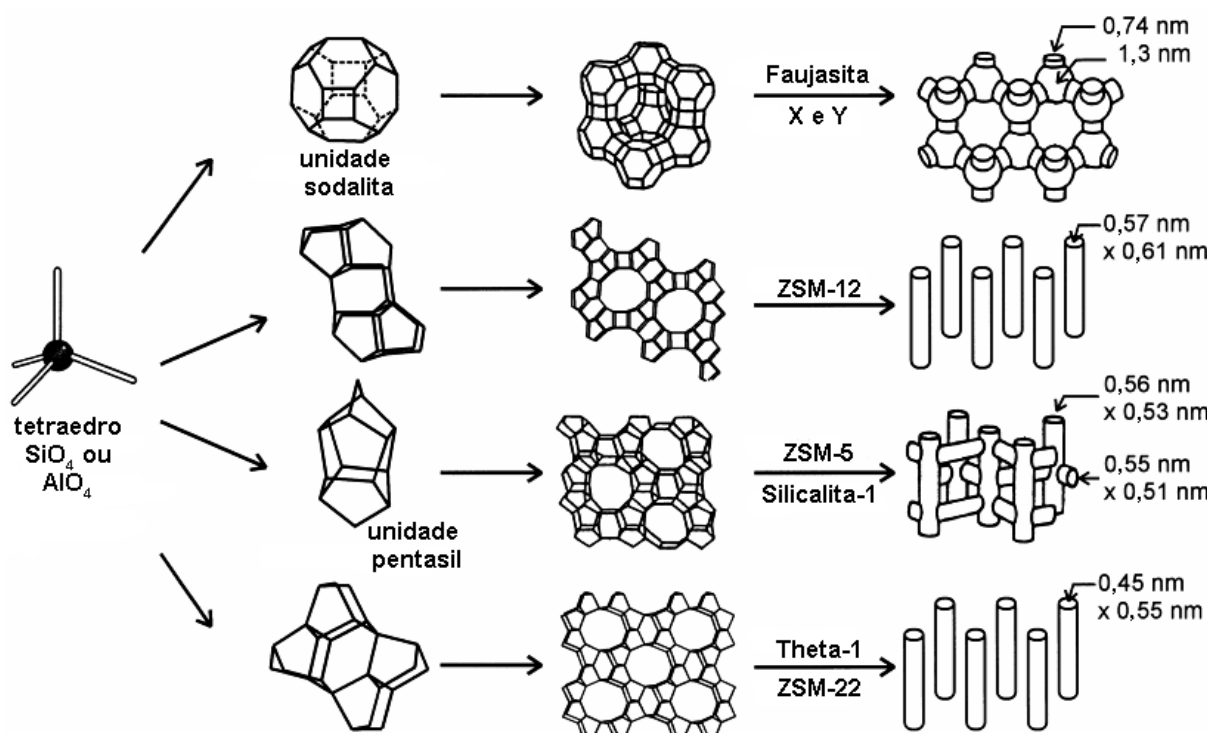


Figura 17 - Unidades de construção secundárias, estruturas tridimensionais e diâmetro de poros das zeólitas faujasita, X, Y, ZSM-12, ZSM-5, silicalite-1, theta-1 e ZSM-22.

Fonte: Adaptado de WEIKTAMP (147).

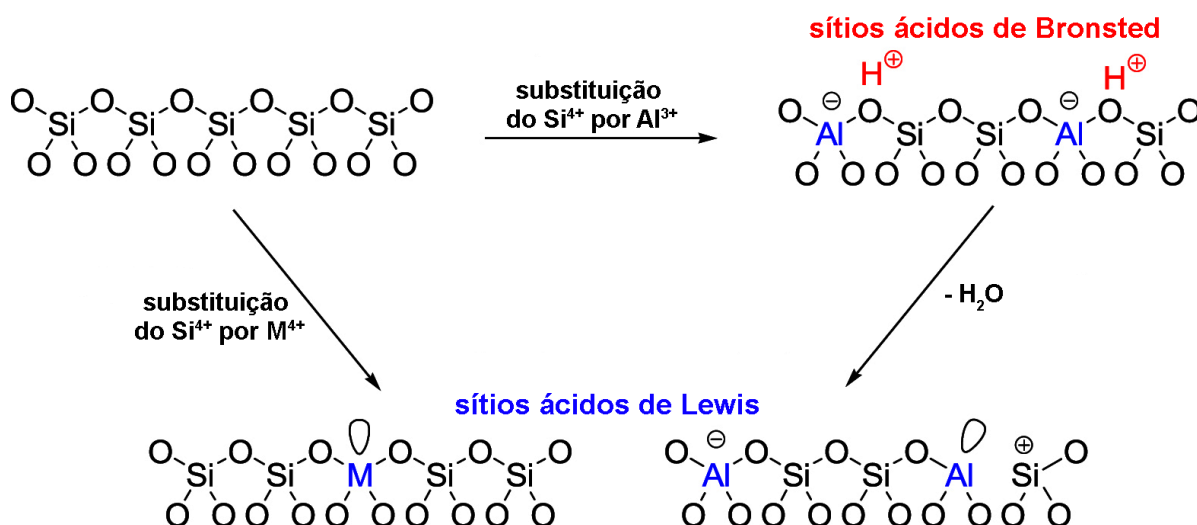


Figura 18 - Mecanismos de formação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis nas zeólitas.

Fonte: Adaptado de HARA et al. (148).

de alguns produtos pode ser favorecida pela seletividade de forma induzida pela limitação de diâmetro no interior dos poros(149), como apresentado na Figura 19. Por outro lado, a limitação no tamanho pode ser uma desvantagem para alguns processos que utilizam moléculas grandes, tornando os sítios ativos pouco acessíveis ou inacessíveis. O diâmetro dos canais das zeólitas é limitado a mais ou menos 1 nm, sendo a faujasita o material que apresenta o maior tamanho de poro entre as zeólitas comercial, com poros de aproximadamente 0,74 nm.(147) Devido a essa limitação grandes esforços da pesquisa nesta área são voltados a busca de estruturas mais abertas que apresentem uma melhora na acessibilidade. Atualmente, são conhecidas mais de 200 estruturas zeolíticas reconhecidas pela Associação Internacional de Zeólitas e o número cresce a cada ano devido a grande quantidade de estudos dedicados a síntese desses materiais.

2.3.1 Zeólitas lamelares

As limitações em relação a difusão e acessibilidade apresentadas pelas zeólitas tem despertado o interesse no sentido da criação de alternativas que envolvem a introdução de mesoporosidade no sistema dos aluminosilicatos. Entre as principais estratégias para a resolução desses problemas estão o desenvolvimento de peneiras moleculares de aluminosilicatos mesoporosos, como por exemplo a [Al]-MCM-41, desilicalização de zeólitas ou utilização de precursores lamelares que permitam o desenvolvimento de zeólitas 2D. O desenvolvimento de estruturas mesoporosas de [Al]-MCM-41 pareceu uma

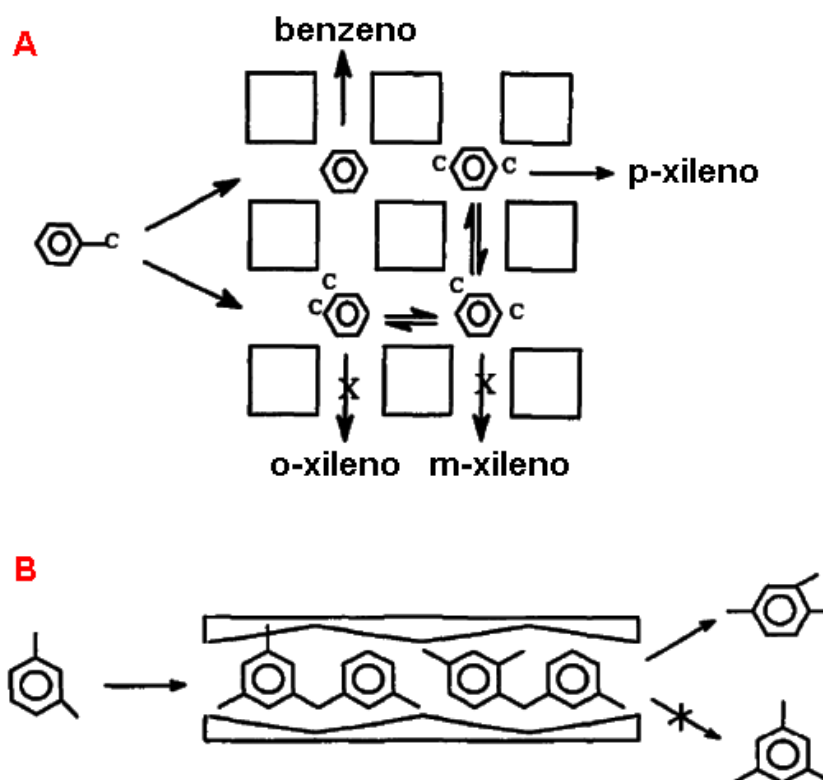


Figura 19 - Representação esquemática dos efeitos da seletividade de forma em zeólitas para (A) o desproporcionamento do tolueno em p-xileno sobre HZSM-5 e (B) o desproporcionamento do m-xileno sobre HMOR.

Fonte: Adaptado de WANG et al. (149).

descoberta promissora a fim de resolver os problemas apresentados pelas zeólitas, devido a presença de mesoporos bem definidos na estrutura e possibilidade do controle da acidez pela variação da quantidade de alumínio da rede. Apesar das boas perspectivas, a aplicação desses materiais em reações catalíticas encontrou limitações devido à baixa estabilidade térmica e acidez na mesma ordem de grandeza da sílica amorfa. Outra alternativa, são os processos de desilicalização em zeólitas, onde a mesoporosidade é gerada pela retirada de silício da estrutura, geralmente realizada por tratamento alcalino. Esse processo é muito estudado, e tem mostrado resultados satisfatórios em diversos processos catalíticos, principalmente em relação a desativação por bloqueio de poros. Por fim, na busca por melhorias na acessibilidade, mudanças no posicionamento e densidade de sítios ácidos as zeólitas lamelares têm se mostrado promissoras criando um ambiente micro/mesoporoso que facilita o acesso aos sítios ativos durante a reação. A criação de lâminas também aumenta a área de superfície do material tornando menos acentuado o efeito negativo da deposição de produtos carbonáceos indesejados sobre o catalisador, possibilitando aos reagentes continuarem a acessar os sítios ativos por um longo período de reação. A criação destes materiais demandou o desenvolvimento de precursores lamelares de estruturas

zeolíticas devido a dificuldade em converter as estruturas zeolíticas 3D compactadas. Dentro os precursores lamelares desenvolvidos até o momento, destacam-se o MCM-22(P) de estrutura MWW, o primeiro sintetizado e, provavelmente, o mais utilizado, o PreFER, de estrutura FER, e o Nu-6, de estrutura NSI. (150)

2.3.1.1 Estrutura MWW

A família MWW compreende diferentes espécies de zeólitas como, materiais com estrutura 3D, precursores lamelares e materiais esfoliados. Dentre os precursores lamelares se encontra a zeólita ordenada MCM-22(P) que pode ser preparada por síntese direta e posteriormente sofrer tratamentos para se obter materiais com diferentes tipos de organização. (151) Na Figura 20 pode ser observada uma representação esquemática de 3 tipos de tratamentos pós-síntese do precursor lamelar, sendo eles, calcinação direta do precursor, pilarização e esfoliação.

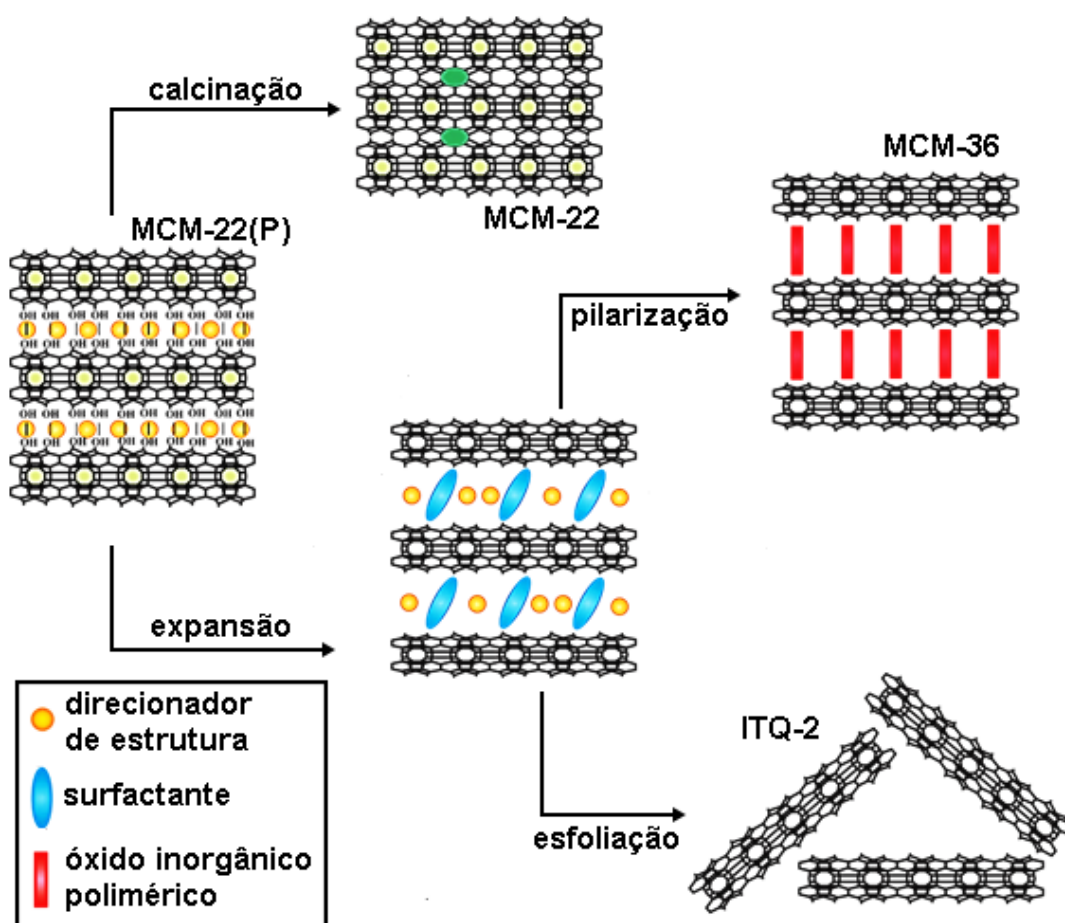


Figura 20 - Representação esquemática dos tratamentos pós-síntese do precursor lamelar MCM-22(P).

Fonte: Adaptado de RAMOS et al. (150).

Através da calcinação direta, os grupos silanóis na superfície das lamelas do precursor lamelar MCM-22(P) se condensam formando pontes Si-O-Si entre as camadas, dando origem a zeólita MCM-22. Sistemas de poros sinusoidais bidimensionais formados por anéis de 10 membros (0,40 x 0,55 nm) são formados nas camadas e sistemas tridimensionais de formados por anéis de 12 membros (0,71 nm) entre as camadas. Devido a heterogeneidade do material, alguns centros ácidos são mais estáveis que outros. Os sítios ácidos localizados no sistema de poros de anéis de 12 membros são mais fortes e estáveis, já os encontrados no sistema de poros de anéis de 10 membros são bastante fracos.(152) Devido a estrutura única, a existência de dois sistemas de poros distintos, e heterogeneidade de sítios ácidos a zeólita MCM-22, as propriedades desse material são muito estudadas.

No processo de pilarização do precursor lamelar MCM-22(P) a zeólita MCM-36 é formada. Esse material é obtido basicamente através de três etapas. Na primeira etapa ocorre o processo de expansão do precursor lamelar MCM-22(P) através do tratamento com uma solução de surfactante em altos valores de pH com intuito de favorecer a troca do cátion do surfactante nos espaços interlamelares. Na segunda etapa os agentes pilarizantes, óxidos inorgânicos poliméricos, são utilizados formando cadeias poliméricas longas entre duas lamelas que vão originar os mesoporos no material, após a última etapa de calcinação. A zeólita MCM-36 foi desenvolvida com o intuito de resolver os problemas de limitação da MCM-22 que devido a condensação das lamelas diminui o acesso aos poros internos por moléculas grandes. A criação de mesoporos e o aumento da área superficial do material contribuem na estabilidade térmica, acidez e acessibilidade quando utilizado como catalisador em reações que envolvem moléculas grandes.(153)

Após a formação da zeólita MCM-22 inchada um processo de esfoliação pode ser realizado dando origem a zeólita ITQ-2.(154) O grau de esfoliação da ITQ-2 é altamente dependente da quantidade e força dos sítios ácidos presentes no material pois ao aumentar a quantidade de sítios as forças de interação entre lamelas aumentam dificultando esfoliação do material. A eficiência catalítica da ITQ-2 pode estar relacionada as espécies Al-OH na superfície das lamelas esfoliadas, originadas a partir de espécies de Si(OH)Al localizadas nas cavidades formadas por anéis de 12 membros, juntamente com as espécies Si(OH)Al do precursor localizadas nos canais formados por anéis de 10 membros.(155,156) Dessa forma a ITQ-2 combina os benefícios das zeólitas e dos materiais mesoporosos mostrando excelentes resultados quando comparada a MCM-22 utilizando o mesmo sistema catalítico.

2.3.1.2 Estrutura FER

A zeólita ferrerita, de estrutura ortorrômbica, é um material que compõe a família de zeólitas pentasil, que baseiam sua estrutura em conjuntos de anéis de 5 membros. São encontrados dois tipos de interseção de canais na estrutura: os formados por anéis de 10 membros ($0,43 \times 0,55$ nm) paralelos ao eixo c e os formados por anéis de 8 membros paralelos ao eixo b da estrutura. Também são encontradas pequenas cavidades formadas por anéis de 6 membros.(157)

Para a preparação do precursor lamelar de estrutura FER, chamado de PreFER, 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina é utilizado com agente direcionador de estrutura ao invés de piridina, piperidina, ou outros direcionadores comumente usados na síntese da estrutura FER 3D. A presença dos quatro grupamentos metila na molécula 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina é importante para evitar o empilhamento das camadas individuais da estrutura, e permitir a aplicação de tratamentos pós-síntese.(157–159) A descoberta deste precursor, obtido por síntese direta, possibilitou a obtenção de diferentes zeólitas a partir

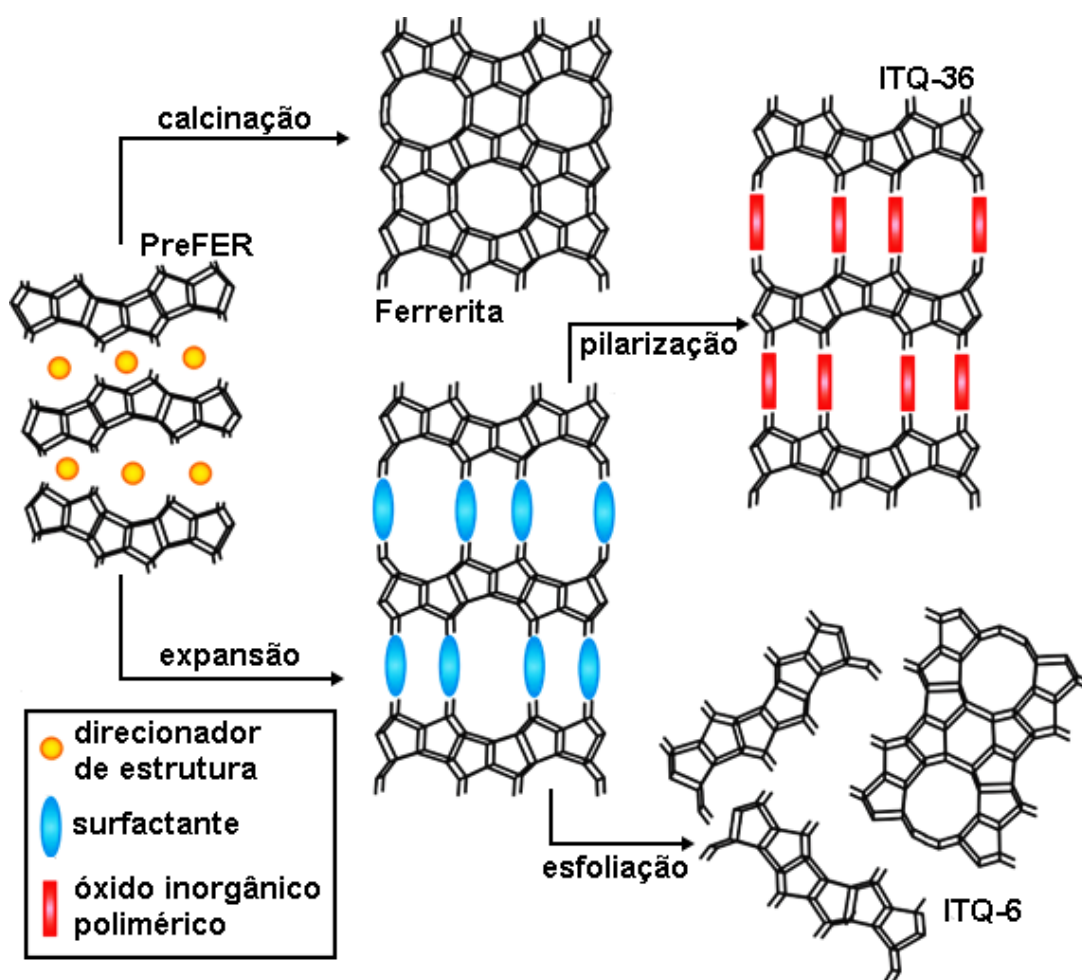


Figura 21 - Representação esquemática dos tratamentos pós-síntese do precursor lamelar PreFER.
Fonte: Adaptado de RAMOS et al. (150).

desse material, como a própria zeólita Ferrerita, obtida por calcinação direta do precursor, a zeólita ITQ-36, de estrutura pilarizada obtida através do precursor lamelar expandido e a zeólita ITQ-6, um sólido esfoliado. Os processos de expansão do precursor lamelar, pilarização e esfoliação são muito parecidos com os utilizados para a zeólita MCM-22 como pode ser observado na Figura 21. A zeólita ITQ-36 é formada por microporos e mesoporos além de uma alta área externa superficial como resultado das cavidades e canais formados pela intercalação de pilares entre as lamelas.

A zeólita ITQ-6 possui uma alta área externa superficial (aproximadamente $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e é formada por lamelas organizadas em uma estrutura do tipo “castelo de cartas”. Possui cavidades superiores formadas por anéis de 10 membros, sendo assim de diâmetro menor que os canais formados por anéis de 12 membros da zeólita ITQ-2.(160) A ITQ-6 possui alta acessibilidade dos sítios ácidos principalmente para moléculas volumosas. Quando utilizada como suporte para metais em algumas reações específicas mostrou eficiência superior comparada a outros suportes, como SiO_2 amorfa e o material mesoporoso MCM-41.(158)

2.3.2 Substituição isomórfica em estruturas zeolíticas

Como mencionado anteriormente a presença de alumínio tetraédrico, ligado a quatro átomos de oxigênio na estrutura zeolítica é responsável pelo desequilíbrio de cargas na estrutura que podem ser neutralizadas pela presença de prótons ou outros cátions, fornecendo o caráter ácido ou básico nesses materiais. Apesar de oferecer a vantagem da possibilidade no controle da quantidade de alumínio presente na estrutura, possibilitando um controle na quantidade total de sítios ácidos, esses materiais se limitam a utilização em reações catalisadas por ácidos de Brønsted ou bases. A possibilidade de introdução de outros heteroátomos na estrutura zeolítica pode trazer vantagens, como por exemplo, a utilização em reações redox, pela introdução de um metal de transição na estrutura, ou reações catalisadas por sítios ácidos de Lewis.(148) De acordo com a teoria da ligação química de Pauling, a substituição isomórfica de silício por átomos metálicos cercados de quatro átomos de oxigênio na estrutura zeolítica é possível desde que a razão entre o raio do cátion metálico e o raio do ânion de oxigênio se encontre entre 0,225 e 0,414.(161) Apesar da faixa de restrição sugerida pela teoria, experimentalmente observa-se que a incorporação de cátions pode ocorrer mesmo se a razão $\text{raio}(\text{M}^+)/\text{raio}(\text{O}^{2-})$ superiores a 0,414. Também foi observado que mudanças na simetria do cátion substituinte podem ocorrer, sendo causadas,

pelo tipo de metal incorporado ou mudanças no estado de oxidação, durante o processo de síntese, tratamento hidrotérmico ou também durante a calcinação, responsável pela eliminação do direcionador de estrutura e da água remanescente no material sintetizado.

A inserção de átomos com diferentes valências e características químicas é responsável pelo caráter ativo dominante no material, que podem ser seletivos para os mais diferentes tipos de reações. A presença de cátions trivalentes como Ga^{3+} , B^{3+} e Fe^{3+} , que apresentam a mesma valência do alumínio, possibilitam a criação de sítios ácidos de Brønsted com força variável, já que a densidade de carga negativa, gerada sobre a ligação Si-O-M, vai oscilar de acordo com o metal presente, e dessa forma alterar a força da interação do próton com a superfície, modificando a acidez.(161) Berndt e colaboradores(162) avaliaram a acidez de estruturas zeolíticas do tipo MFI substituídas isomorficamente com cátions de Al, In, Ga, Fe e B. Os resultados revelaram a presença de sítios ácidos de Brønsted em todos os materiais, e mudanças consideráveis na força desses sítios foram observadas seguindo a seguinte ordem crescente de acidez $\text{Al-MFI} > \text{Ga-MFI} > \text{Fe-MFI} > \text{In-MFI} > \text{B-MFI}$.

A substituição isomórfica do silício por cátions tetravalentes como, por exemplo, os de metais de transição Ti^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} e Zr^{4+} , são responsáveis pela geração de potenciais sítios ácidos de Lewis nas zeólitas. Por possuírem a mesma valência do Si^{4+} , ao formar os tetraedros TO_4 , estes metais mantêm a neutralidade na superfície da zeólita, impossibilitando a interação com prótons responsáveis pela acidez de Bronsted. Diferentemente do Si^{4+} , os metais de transição possuem orbitais *d* disponíveis para receber elétrons, podendo portanto atuar com sítios ácidos de Lewis durante a reação. Tang e colaboradores(163) desenvolveram uma estratégia pós-síntese eficiente para a substituição isomórfica de Sn na estrutura zeolítica BEA, através de um processo de desaluminização seguido de impregnação seca com $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ e calcinação, que resultou em um material que apresentou uma acidez de Lewis com força elevada quando comparado a Ti-BEA e Zr-BEA. A acidez de Lewis destacada associada a tolerância do sítio ativo em meios próticos e polares para reações em fase líquida, levou a uma alta atividade catalítica na abertura de anel pela hidratação do óxido de cicloexeno em uma razão molar H_2O /epóxido de 2:1 sem adição de solventes.

Além dos substituintes trivalentes e tetravalentes, outros metais de valência superior podem ser incorporados a estrutura de zeólitas, como por exemplo, o pentavalente V^{5+} , aplicado neste trabalho e que será discutido em maiores detalhes no tópico abaixo.

2.4 Vanadossilicatos

A incorporação de vanádio na estrutura zeolítica pode criar catalisadores com alta atividade para oxidação parcial de hidrocarbonetos, além de muitas outras possibilidades de aplicação que se abrem para esse tipo de material.(164,165) Geralmente, nos materiais contendo vanádio descritos na literatura, o cátion é encontrado na forma das espécies V^{4+} e V^{5+} , e as formas de introdução do íon na estrutura são basicamente por síntese hidrotérmica direta ou por métodos pós síntese como: troca iônica, reações de estado sólido, deposição química por vapor e impregnação por via úmida.(166,167)

Um dos grandes problemas, e ao mesmo tempo desafio, da incorporação de heteroátomos em zeólitas se dá pela dificuldade de incorporação do cátion no material. No caso do vanádio uma pequena fração do material é incorporada durante a síntese hidrotérmica, e alguns autores sugerem que essa incorporação ocorre preferencialmente em defeitos no material que são favorecidos em meio alcalino. Ambas as espécies, V^{4+} e V^{5+} , são incorporadas nas estruturas e apresentam coordenações tetraédricas ou piramidal quadrada pela substituição do silício na estrutura ou ligando-se a defeitos.(168–171) Outro fator determinante na incorporação de íons de vanádio, além da composição da mistura de síntese e das condições de cristalização, é o precursor de vanádio utilizado na síntese. Miyamoto e colaboradores(172) mostraram que é possível preparar silicatos contendo vanádio a partir de sais de V^{3+} e V^{4+} . A utilização de sais precursores de V^{5+} , como por exemplo NH_4VO_3 , resulta na não incorporação ou incorporação muito baixa de vanádio a estrutura. O uso de sulfato de vanadila ($VOSO_4$), como fonte de V^{4+} , na ausência de sódio na mistura de síntese, leva a formação de materiais mais estáveis termicamente com uma maior reprodutibilidade da razão Si/V no produto final, quando comparado aos sais de V^{3+} , desde que a oxidação do V^{4+} durante a preparação da mistura ou cristalização, seja evitada.(173)

Outra característica que se destaca nesses catalisadores é a dinâmica redox apresentada pelas espécies de vanádio. Realizando uma calcinação em ar desses materiais, V^{4+} é facilmente oxidado a V^{5+} , e as espécies formadas podem ser novamente reduzidas por tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio.(172,173)

Os vanadossilicatos apesar de conhecidos pelas suas propriedades oxidantes, também possuem uma acidez moderada. Um exemplo disso são as análises de adsorção de amônia em zeólitas V-MFI e V-MEL que revelaram a presença de sítios de Lewis e sítios de Brønsted fracos, que não são observados nas formas silicalitas desses materiais.(169,174)

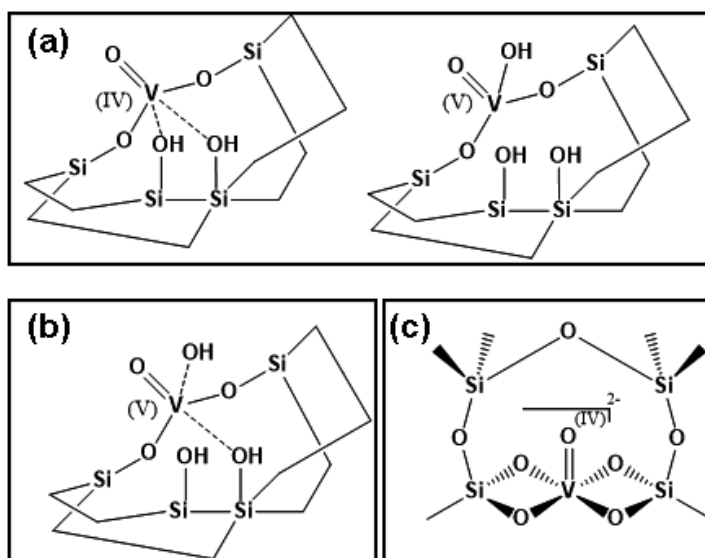


Figura 22 - Modelos propostos para os sítios de vanádio em vanadossilicatos em (a) ref. 168, (b) ref. 171 e (c) ânion vanado(IV)silicato no mineral *haradaite*.

Fonte: Adaptado de SEN et al. (169).

Baseados nas hipóteses de interação de V^{4+} e V^{5+} a Figura 22 mostra modelos propostos para os sítios de vanádio em vanadossilicatos em dois diferentes estudos. Para comparação a estrutura do ânion vanado(IV)silicato no mineral *haradaite* também é mostrada.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Vanadossilicatos lamelares de estrutura FER

3.1.1 Síntese dos materiais

Para a síntese dos precursores lamelares [V]-PreFER(15), [V]-PreFER(25) e [V]-PreFER(40), em uma primeira etapa uma solução contendo fluoreto de amônio e sulfato de vanadila foi preparada, identificada como Solução A. Na segunda etapa foi preparada uma solução contendo sílica pirolisada e o direcionador de estrutura, 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, identificada como Solução B. Na etapa final a Solução A foi lentamente adicionada a Solução B e a mistura de síntese permaneceu sob agitação por 180 minutos a temperatura ambiente. O tratamento térmico foi realizado durante 5 dias em autoclave a uma temperatura de 150 °C. O produto cristalino obtido foi filtrado e lavado em água destilada até a obtenção de um pH < 9, e lavado em solução de ácido acético para remoção de espécies de vanádio extra-rede. Para estas sínteses as seguintes composições em mol de reagentes foram empregadas: 15 SiO₂: 1 VOSO₄: 50 NH₄F: 25 R: 250 H₂O (onde R = 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), para a [V]-PREFER(25), 15 SiO₂: 1 VOSO₄: 50 NH₄F: 25 R: 250 H₂O, para a [V]-PREFER(25) e 15 SiO₂: 1 VOSO₄: 50 NH₄F: 25 R: 250 H₂O, para a [V]-PREFER(40).

Para a preparação das zeólitas microporosas [V]-FER(15), [V]-FER(25) e [V]-FER(40), os precursores lamelares das zeólitas foram calcinados a 620 °C por um período de 6 h. Para a preparação das zeólitas esfoliadas micro/mesoporosas [V]-ITQ-6(15), [V]-ITQ-6(25) e [V]-ITQ-6(40), os precursores lamelares passaram por um processo de expansão, sob um refluxo em solução contendo 10 g de precursor, ~50 g de brometo de hexadecilcetiltrimetilamônio e ~100 g de hidróxido de tetrapropilamônio (20% em H₂O) e 90 ml de H₂O. a uma temperatura de 95 °C por 22 h, que ocasionou um aumento na distância entre as lâminas. Os precursores expandidos foram adicionados a uma solução de água e ácido clorídrico, de pH próximo de 2, e permaneceram sob banho em ultrassom por 1 h à temperatura ambiente para esfoliação do material. Ao final do processo as zeólitas foram lavadas em água destilada e solução de ácido acético, secas em estufa e calcinadas a 620 °C por 6 h para remoção de compostos orgânicos.

3.1.2 Caracterização dos materiais

A difração de raios X *in situ* foi realizada durante a calcinação dos precursores lamelares sob fluxo de He/O₂ (80:20) na linha de luz XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A linha XPD possuía um difratômetro circular Huber 4+2 equipado com uma armação Eulerian (modelo 513) distantes 13 m do monocromador Si(111). Os dados foram coletados por um detector Mythen (120). As medidas de difração de raios X, feitas no modo de reflexão com um intervalo de 2θ de 6° a 40° e de 6° a 12° (passo de 0,05°), usando radiação Cu-K α com comprimento de onda de 1,6531233 Å e energia de 7,5 keV e uma resolução de 4,3 eV, calibrado com um monocromador Si(111). Foram realizadas análises *ex situ* e *in situ* dos materiais. Para as análises *in situ*, o tratamento térmico foi realizado a partir da temperatura ambiente até 500 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, utilizando um forno, o qual foi acoplado um espectrômetro de massa com a finalidade de monitorar os produtos voláteis resultantes do tratamento térmico. Embora a ativação térmica dos catalisadores ter sido realizada sob atmosfera de N₂ ou da mistura O₂/N₂ para os estudos de avaliação catalítica, foi necessária a utilização de He nos estudos de difração de raios X com o objetivo de permitir a determinação dos produtos (tais como NH₃ e/ou N₂) libertados a partir da decomposição do direcionador de estrutura 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

As razões Si/V reais foram determinadas por análise química de vanádio em um espectrômetro Optima 8000 ICP-OES. Previamente realizou-se a abertura das amostras, onde uma massa de 100 mg foi solubilizada em 1 mL de água deionizada, adicionando-se 4 gotas de ácido sulfúrico concentrado e 1 mL de ácido fluorídrico. A mistura foi aquecida a 100 °C, onde ocorreu a eliminação total do silício na forma de SiF₄ e do excesso de HF. Após um período de 2 h, o conteúdo restante da solução foi dissolvido em água deionizada e posteriormente transferido para um balão volumétrico de 100 mL.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram obtidas em temperatura de nitrogênio líquido e pressões relativas entre 0,001 e 0,998 utilizando um equipamento Micromeritics TriStar II. As amostras foram previamente tratadas em vácuo, a 200 °C por 12 h e 1×10^{-5} Pa.

As análises de ressonância magnética nuclear de ²⁹Si foram realizadas em um espectrômetro Varian INOVA 500 com uma sonda de 4 mm e velocidade de rotação de 14 kHz. As condições experimentais utilizadas foram frequência operacional de 79,49 MHz, tempo de aquisição de 0,8192 ms, largura do pulso de 3,4 ms e tempo de reciclo de 700 s.

As análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier *in situ* foram realizadas em um equipamento Thermo Nicolet iS10 com um detector MCT. Uma célula de transmissão Harrick com janela de CaF_2 foi utilizada. Cada amostra foi compactada em uma pastilha auto-suportada e adicionada a célula. As amostras foram previamente tratadas a temperatura de 400 °C por 2 h em fluxo de 100 ml/min de He. Os espectros foram coletados imediatamente após o tratamento térmico. Para cada espectro foram acumulados 64 *scans* no intervalo de 900 a 4000 cm^{-1} em uma resolução de 4 cm^{-1} . Após cada experimento, a pastilha foi cortada em uma circunferência de raio 6,35 mm e foi pesada para determinar sua densidade. Todos os espectros foram normalizados pela densidade da pastilha.

As análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier *ex situ* foram realizadas em um equipamento Bruker Vertex 70 utilizando um módulo ATR e um detector DLaTGS na faixa de 400 a 1400 cm^{-1} , com um acúmulo de 256 *scans* e resolução de 4 cm^{-1} para cada espectro.

As análises de espectroscopia na região do UV-Vis em um equipamento Perkin Elmer Lambda 1050 utilizando um módulo de reflectância difusa na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm.

A espectroscopia de absorção de raios X na região de XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) na borda K de absorção do vanádio foi medida na faixa de energia acima de 5420 eV. As análises foram realizadas na linha de luz XAFS1 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A linha estava equipada com um monocromador Si(111) operando em modo de Bragg para a seleção da faixa de energia de raios X adequada para a análise. O monocromador foi calibrado através da primeira inflexão do espectro de absorção da borda K do vanádio metálico (folha metálica padrão) a 5465 eV. As amostras foram preparadas em pastilhas compostas por massa de catalisador e nitreto de boro, dispostas em um forno tubular de quartzo e selada com Kapton para as medidas em modo transmissão. A proporção em massa do catalisador e do nitreto de boro foram calculadas para assegurar o salto de absorção no valor de 1. Os espectros foram coletados a temperatura ambiente e pressão atmosférica.

A acidez total dos catalisadores foi medida através da dessorção de amônia a temperatura programada. A amônia dessorvida foi quantificada utilizando um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum Prisma Plus EMQ modelo 220. Nos experimentos, 250 mg de amostra foi submetida a um fluxo de hélio (60 mL/min) a 300 °C durante 1 h, para a limpeza da superfície, e em seguida resfriado até 100 °C. A essa

temperatura, a amostra foi exposta a um fluxo de 60 mL/min de 1% NH₃/99% He durante 1 h para a adsorção da amônia. Após isso, a amostra foi submetida a purga em um fluxo de He (60 mL/min) durante 1 h ainda a 100 °C, para a retirada do NH₃ fisissorvido. Finalmente, a amostra foi aquecida de 100°C a 500°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de He (60 mL/min), para a dessorção da amônia.

As informações sobre os estados de oxidação do catalisador [V]-FER(25) pós reação foram determinadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS - *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), usando um espectrômetro comercial (UNI-SPECS UHV). A linha de Mg K α foi usada (1253,6 eV), e a energia de passe do analisador foi ajustada em 10 eV com um passo de 0,2 eV. As energias de ligação dos espectros V 2p_{3/2} foram corrigidas usando o componente de hidrocarboneto para o carbono presente nas amostras fixado em 285,0 eV. Os espectros deconvoluídos foram determinados utilizando vários perfis Voigt, sem colocar restrições. A largura à meia altura (FWHM) variou entre 1,5 e 2,2 eV, e a precisão das posições de pico foi de $\pm 0,1$ eV.

Para as medidas de quimissorção de piridina por espectroscopia na região do infravermelho (Pi-TF-IV), as amostras foram moldadas em pastilhas, sob pressão de 1,5 ton/cm² com massas de aproximadamente 20 mg, tratadas a vácuo (0,013 Pa) da temperatura ambiente até 300 °C e manteve-se nessa temperatura por 30 minutos. Houve o resfriamento da amostra para a temperatura ambiente e o espectro da matriz (zeólita) foi traçado. Após isso, injetou-se 2 μ L de piridina e após 15 min de vácuo um espectro de piridina quimissorvida a temperatura ambiente foi adquirido. Foram coletados espectros em temperaturas de 50, 150 e 250 °C, e após o aquecimento as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente para a realização da medida no infravermelho e o espectro da matriz era subtraído. O experimento foi realizado pelo instrumento Shimadzu Prestige IR 21 em que a cela de porta amostra é em vidro.

3.1.3 Testes catalíticos

A desidratação oxidativa do glicerol foi realizada fase gasosa a 290, 320, 350, e 380 °C, sob pressão atmosférica, em um reator de leito fixo de vidro e fluxo contínuo. Antes da reação, 100 mg do catalisador foram adicionados ao leito e o mesmo aquecido até a temperatura da reação sob fluxo de nitrogênio/oxigênio (30 mL/min) com composição variável de 20%O₂/80%N₂, 50%O₂/50%N₂ ou 100%O₂, mantida a essa temperatura durante 15 min antes de iniciar a reação. Foi preparada uma solução de glicerol (Sigma-Aldrich - 99%) 10% (m/m)

em água, e o fluxo da solução foi controlado a 0,05 mL/min utilizando uma bomba seringa de fluxo contínuo. Os produtos condensáveis a 1 °C que saíram do reator foram recolhidos em separador líquido-gás mantido a 1 °C e analisados usando um cromatógrafo de fase gasosa (Shimadzu GC-2014) equipado com uma coluna capilar (Rtx-1, 30 m, 0,32 mm, 1 µm) e um detector de ionização por chama (FID). Antes de cada injeção no cromatógrafo, uma massa conhecida de n-butanol foi adicionada como padrão interno e 4 gotas do produto padronizado foram diluídas em 1 mL de isopropanol para evitar o excesso de água na coluna cromatográfica e, posteriormente, sua degradação. Os tempos de retenção foram comparados com os dos compostos autênticos. A quantificação de todos os produtos líquidos foi realizada por comparação com curvas de calibração e os resultados foram utilizados para calcular a seletividade para os produtos condensáveis $(C_{sai}/C_{entra}) \times 100$. A conversão de glicerol (X_{glicerol}) e seletividade do produto (S_i) foram calculadas de acordo com as Equações 1 e 2, respectivamente, em que $n_{gl}^{entrada}$ e $n_{gl}^{saída}$ são as vazões de glicerol de entrada e de saída em mol/min, n_i é a vazão dos produtos i (mol/min), Z_{gl} é o número de átomos de carbono por molécula de glicerol e Z_i representa o número de átomos de carbono nas moléculas dos produtos. O parâmetro $n_{gl}^{saída}$ foi estimado pela concentração de glicerol em uma alíquota coletada em cada 1 h.

$$X_{\text{glicerol}}(\%) = \frac{n_{gl}^{entrada} - n_{gl}^{saída}}{n_{gl}^{entrada}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_i(\%) = \frac{n_i}{n_{gl}^{entrada} - n_{gl}^{saída}} \times \frac{Z_i}{Z_{gl}} \times 100 \quad (2)$$

3.2 Silicatos lamelares de estrutura FER impregnados com vanádio

3.2.1 Síntese dos materiais

Para a síntese do precursor lamelar Si-PreFER foi preparada uma solução contendo H₂O, HF, NH₄F, 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (R) e sílica pirolisada e mantida sob agitação por 180 min a temperatura de 27°C. A solução foi adicionada a autoclaves de aço e foi realizado o tratamento térmico em estufa a 150°C por um período de 5 dias. O produto cristalino obtido foi filtrado e lavado em água destilada até a obtenção de um pH < 9 e seco em estufa a 80°C por 24 h. A seguinte composição molar de reagentes foi utilizada: 25 SiO₂: 10 HF: 40 NH₄F: 25 R: 250 H₂O.

Para a obtenção do suporte microporoso Si-FER foi realizada a calcinação do

precursor Si-PREFER, em ar, a 620°C durante 6 h. Para a obtenção do suporte lamelar Si-ITQ-6 foi preparada uma solução contendo 10 g de Si-PreFER, ~50 g de brometo de hexadecilcetiltrimetilamônio e ~100 g de hidróxido de tetrapropilamônio (20% em H₂O) e 90 ml de H₂O. A solução foi deixada sob refluxo a 80°C por 20 h. Após isso, foi adicionado HCl até um pH = 2 e a solução foi levada ao banho de ultrassom por 2 h a 50 °C. Foi realizada a lavagem, secagem e calcinação a 620°C por 6 h.

Os catalisadores [nV]Si-FER e [nV]Si-ITQ-6 (onde $n = 1, 5$ ou 10% em massa de átomos de vanádio) foram preparados por impregnação úmida. Os suportes silícicos foram adicionados a uma solução de VOSO₄, de concentração definida de acordo com a porcentagem final de vanádio desejada para o sólido. A solução foi rotaevaporada a 60°C sob vácuo até a secagem completa. As amostras foram posteriormente calcinadas a 500 °C por 6 h.

3.2.2 Caracterização dos materiais

As caracterizações por difração de raios X, fisissorção de nitrogênio dos catalisadores impregnados, análise química por ICP-OES, espectroscopia no UV-visível, espectroscopia no infravermelho das amostras desidratadas, e dessorção de amônia a temperatura programada foram realizadas de acordo com os procedimentos já descritos na Seção 3.1.2.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos suportes foram coletadas em temperatura de nitrogênio líquido e pressões relativas entre 1×10^{-6} e 0,997 utilizando um equipamento MicrotracBEL BELSORP-max. As amostras foram previamente tratadas em um equipamento BELPREP-vac II a 110 °C por 12 h em pressões abaixo de 10^{-2} kPa.

Os experimentos de redução a temperatura programada foram realizados em um equipamento Micromeritics AutoChem II 2920. Para cada experimento, aproximadamente 50 mg de amostra foram colocados sob lâ de quartzo em um reator em U de quartzo, que foi aquecido a 800 °C a 5°C/min. O fluxo de gás passou através de uma *trap* contendo acetona a -95 °C, e o consumo de H₂ foi monitorado por um detector de condutividade térmica (TCD).

Os experimentos de infravermelho *in situ* durante a oxidação do metanol foram conduzidos utilizando uma célula de transmissão Harrick com janelas de CaF₂ e um equipamento Thermo Nicolet iS10 com um detector MCT. Cada amostra foi compactada em uma pastilha auto-suportada e adicionada a célula. As amostras foram previamente

tratadas a temperatura de 350 °C por 1 h em fluxo de 100 ml/min de N₂. Foram realizadas reações em pressão atmosférica e temperaturas de 70, 150, 250 e 350 °C com fluxo de 50 mL/min de ar sintético passando por um saturador contendo metanol a 25 °C. Foram coletados espectros a cada 1 minuto, durante 30 minutos de reação, na faixa de 900 a 4000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ e acúmulo de 64 *scans*. Foram subtraídos dos espectros os *backgrounds* referentes a amostra antes da reação e da célula saturada com metanol gasoso. Após cada experimento, a pastilha foi cortada em uma circunferência de raio 6,35 mm e foi pesada para determinar sua densidade. Todos os espectros foram normalizados pela densidade da pastilha.

A espectroscopia de absorção de raios X na região de XANES e EXAFS (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) na borda K de absorção do vanádio foi medida na faixa de energia acima de 5420 eV. As análises foram realizadas na linha de luz XAFS1 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A linha estava equipada com um monocromador Si(111) operando em modo de Bragg para a seleção da faixa de energia de raios X adequada para a análise. O monocromador foi calibrado através da primeira inflexão do espectro de absorção da borda K do vanádio metálico (folha metálica padrão) a 5465 eV. As amostras foram preparadas em pastilhas compostas por massa de catalisador e nitreto de boro, dispostas em um forno tubular de quartzo e selada com Kapton para as medidas em modo transmissão. A proporção em massa do catalisador e do nitreto de boro foram calculadas para assegurar o salto de absorção no valor de 1. Os espectros foram coletados a temperatura ambiente e pressão atmosférica. Para as reações *in situ* foram realizados dois ciclos de reação de 30 minutos a 350 °C em pressão atmosférica, alternados com ciclos de reoxidação também de 30 minutos. Foi utilizado um fluxo de 50 mL/min de 40%O₂/60%He para a atmosfera oxidante e 100%He para atmosfera inerte, passando por um saturador contendo metanol puro a 50 °C. Os produtos foram identificados por um espectrômetro de massas acoplado na saída da célula de absorção.

3.2.3 Testes catalíticos

Os testes catalíticos na desidratação oxidativa do glicerol foram realizados de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.1.3.

A cetalização do glicerol com acetona foi realizada em fase líquida utilizando uma razão molar 1:3 de glicerol/acetona (o excesso de acetona é necessário pois ela também faz o papel de solvente na reação). As reações foram conduzidas a 60 °C por 120 minutos. Para

cada reação, *vials* foram preenchidos com 0,4 g de glicerol, 2 mL de acetona, e 20 mg de catalisador, e mantidos sob agitação em um banho a 60 °C por 10, 20, 30, 60 e 120 minutos. Após cada reação, os *vials* foram refrigerados a 0 °C e o catalisador foi separado da mistura por filtração. A conversão de glicerol e seletividade de produtos foram determinadas usando um cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2014 equipado com uma coluna capilar (Rtx-1, 30 m, 0,32 mm, 1 µm) e um detector de ionização por chama. Após cada injeção, uma massa conhecida de n-butanol foi adicionada como padrão interno de maneira a garantir um balanço de massa quantitativo entre o glicerol e os produtos. A conversão de glicerol (X_{gl}) e a seletividade de produtos (S_i) foram calculados de acordo com as Equações 3 e 4, respectivamente.

$$X_{gl}(\%) = \frac{n_{glo} - n_{gl}}{n_{glo}} \times 100 \quad (3)$$

$$S_i(\%) = \frac{n_i}{n_{glo} - n_{gl}} \times 100 \quad (4)$$

onde n_{glo} e n_{gl} é quantidade molar de glicerol no início e no final da reação, n_i é a quantidade molar do produto i . De maneira a comparar a eficiência catalítica dos materiais e dar suporte as afirmações feitas sobre o papel das espécies dispersas de vanádio na reação, amostras dos suportes Si-FER e Si-ITQ-6, do pentóxido de vanádio puro, e dos catalisadores comerciais H-BEA (Si/Al = 12,5) e H-ZSM-5 (Si/Al = 25) foram testados nas mesmas condições de reação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Vanadossilicatos lamelares de estrutura FER

4.1.1 Caracterização dos materiais

Os difratogramas de raios-X característicos obtidos para o precursor lamelar, [V]-PREFER, assim como, para os materiais zeolíticos [V]-FER e [V]-ITQ-6, em razões Si/V de síntese iguais a 15, 25 e 40 são ilustrados na Figura 23. Durante o processo de calcinação do precursor lamelar ocorre a condensação das lâminas e o deslocamento dos picos correspondentes as reflexões dos planos ($h00$), ou seja, ao longo do eixo a , que leva a formação material [V]-FER (Figura 24). Quando a esfoliação do precursor lamelar é realizada, obtém-se um material que apresenta lâminas desordenadas e os picos de difração são suprimidos, como observado para o material [V]-ITQ-6. Analisando as figuras, nota-se que até o pico referente ao plano de reflexão (200), o mais intenso apresentado nos difratogramas, tem uma diminuição considerável de intensidade para a razão Si/V=15 (Figura 23a) o que permite afirmar que há grande desordem gerada no material, localizada em maior parte ao longo do eixo a e, é a responsável pela formação das lâminas.(157) Para razões Si/V= 25 (Figura 23b) e Si/V=40 (Figura 23c), a diminuição da quantidade de vanádio na estrutura diminui a interação entre lâminas, ocasionando assim, uma maior dispersão das mesmas e fazendo o pico referente ao plano de reflexão (200) desaparecer.

Os autores responsáveis pela descoberta do precursor da estrutura zeolítica FER,

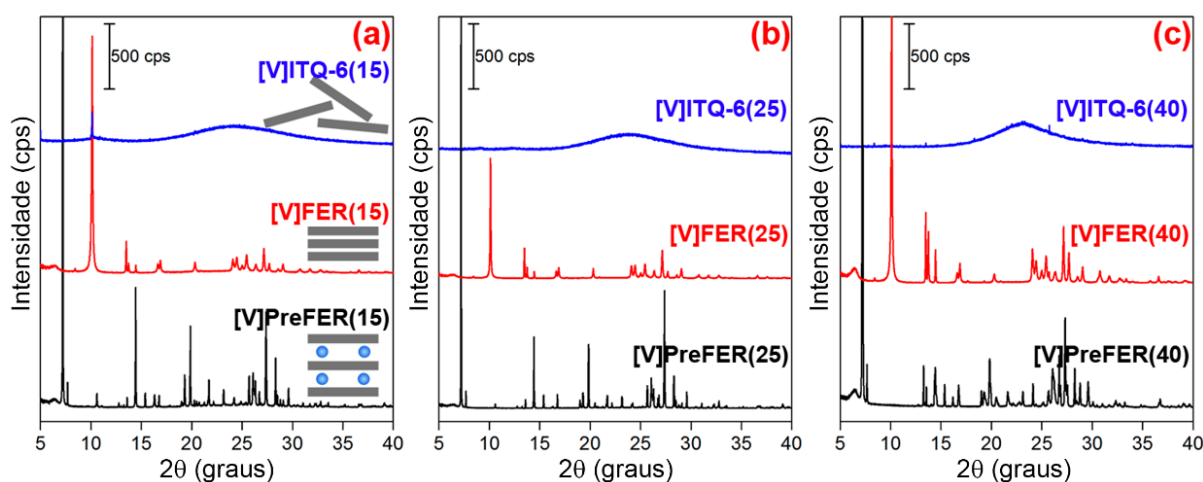


Figura 23 - Difratogramas de raios X para o precursor lamelar, [V]-PreFer, e os catalisadores [V]-FER e [V]-ITQ-6 nas razões Si/V utilizadas na mistura de síntese iguais a (a) 15, (b) 25 e (c) 40.

Fonte: O Autor.

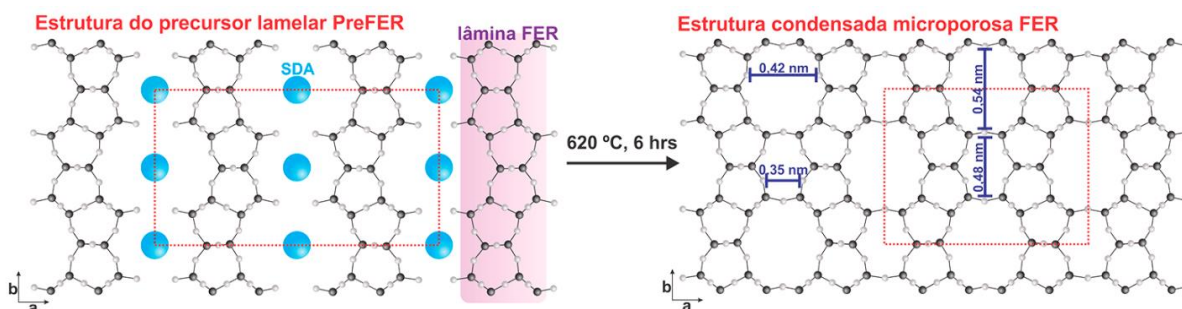


Figura 24 - Modelos estruturais propostos para o precursor lamelar [V]-PreFER(25) e a zeólita [V]-FER(25).

Fonte: O Autor.

reportaram em seu trabalho a ocorrência de uma desorganização parcial ao longo do eixo *a* durante temperaturas intermediárias.(159) Com base nesses resultados foi realizado um estudo detalhado de difração de raios X *in situ* durante a calcinação do precursor [V]-PreFER para a formação dos materiais microporosos [V]-FER, a fim de identificar a influência da quantidade de vanádio presente na estabilidade estrutural dos materiais. A etapa de calcinação e condensação dos precursores lamelares para a formação do material condensado microporoso, [V]-FER, acompanhada por difração de raios X *in situ* na região de deslocamento do pico referente a difração nos planos (200) é apresentada na Figura 25A. Nota-se que os materiais apresentaram um intervalo de desorganização, em temperaturas intermediárias (200-500 °C), onde a intensidade do pico foi completamente suprimida antes da reorganização para a formação dos materiais [V]-FER. Essa desorganização parcial durante a calcinação deve estar relacionada a perturbações parciais nas lâminas do precursor devido a decomposição parcial do direcionador de estrutura presente no mesmo. A Figura 25B mostra as variações de intensidade com a temperatura, dos picos de difração referentes ao plano (200) para o precursor, PreFER, e o material condensado, FER, em suas formas silícicas e nas diferentes razões Si/V (15, 25 e 40) utilizadas na mistura de síntese durante o desenvolvimento deste trabalho. Para esses materiais é possível notar que o intervalo de temperatura da desorganização estrutural diminui com o aumento da quantidade de vanádio na estrutura, o que, provavelmente está associado com uma maior interação eletrostática entre as lâminas causada pela presença de maiores quantidades de vanádio na estrutura, possibilitando uma reorganização acelerada das mesmas. A calcinação dos precursores foi acompanhada por espectrometria de massas acoplada durante os experimentos de raios X e os resultados são apresentados na Figura 25C. Pode-se observar que basicamente três produtos são formados: H₂O, CO₂ e NH₃. Até temperaturas de aproximadamente 200 °C somente água é retirada da estrutura, e acima disso a decomposição do direcionador de estrutura se inicia. Pelo comportamento do sinal do CO₂, pode-se afirmar que a

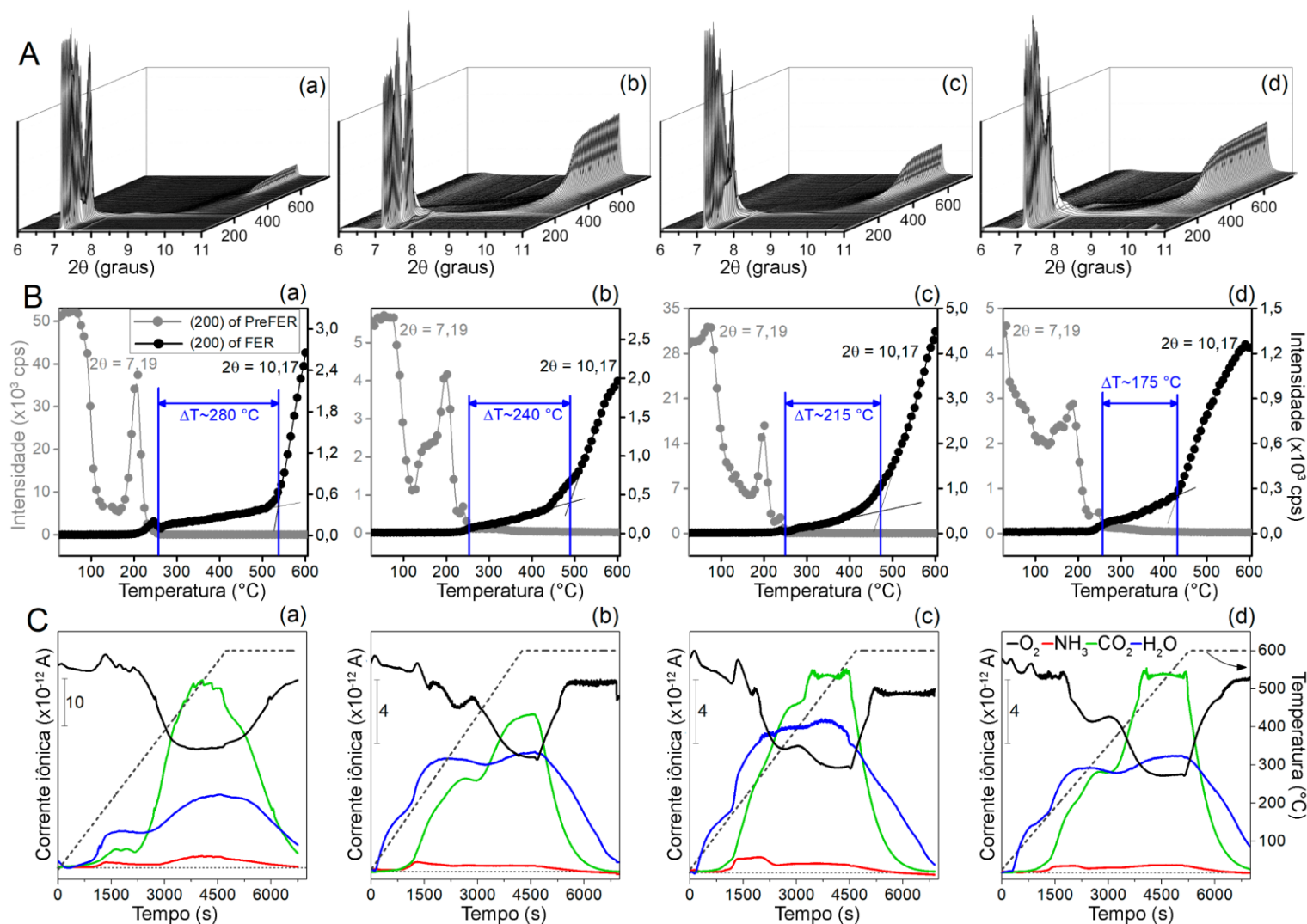


Figura 25. (A) Difratogramas de raios X da região de difração no plano de difração (200), (B) evolução da intensidade do pico de difração do plano (200) com a temperatura e (C) compostos formados, acompanhados por espectrometria de massas, durante a calcinação do precursor lamelar, PreFER, para uma (a) amostra puramente silícica e nas razões Si/V utilizadas na mistura de síntese iguais a (b) 40, (c) 25 e (d) 15.

Fonte: O Autor.

decomposição acontece em duas etapas, provavelmente associada a diferentes posições em que se encontram as moléculas de direcionador dentro da estrutura do precursor lamelar. O sinal do NH_3 , presente durante todo o processo de decomposição do direcionador de estrutura, é referente a decomposição do átomo de nitrogênio presente na molécula do mesmo.

Os volumes de cela unitária para os precursores lamelares, PreFER, e materiais condensados, FER, foram determinadas por refinamento utilizando o método de Le Bail (Figura 26) e os valores são apresentados na Tabela 5. Pode-se observar uma diminuição no volume de cela unitária dos precursores com o aumento da quantidade de vanádio na estrutura. Como a maior parte do volume da cela unitária desses materiais é ocupada pela direcionador orgânico, que possui estrutura maleável, quando comparado a rigidez estrutural das camadas de zeólita, o aumento das atrações eletrostáticas causado pelo aumento do vanádio na estrutura compacta o volume ocupado pelo o direcionador, levando a uma diminuição do volume total da cela unitária. Para os materiais condensados a situação observada é exatamente o contrário: o aumento do vanádio na estrutura causa um aumento no volume da cela unitária. Para esses materiais, que apresentam uma estrutura 3D totalmente rígida, esse aumento só pode ser causado pela inserção do vanádio na rede zeolítica substituindo posições de átomos de silício que apresentam um raio atômico/iônico menor.

As isotermas de fisissorção de N_2 e a distribuição de tamanho de poros para a região mesoporosa dos materiais são ilustradas na Figura 27. Os catalisadores de estrutura FER apresentam isotermas características de materiais puramente microporosos. Nas amostras [V]-ITQ-6, nota-se a presença de duas famílias distintas de mesoporos, uma distribuição estreita em ~ 2 nm, provavelmente associada a formação de pequenos aglomerados de

Tabela 5 - Variação nos parâmetros e volume de cela unitária dos precursores lamelares [V]-PreFER e dos vanadossilicatos microporosos [V]-FER.

Catalisador	Parâmetros de cela unitária (Å)			Volume de cela unitária (Å)
	a	b	c	
[V]-PreFER(15)	26,35	13,98	7,43	2740,46
[V]-PreFER(25)	26,35	13,98	7,43	2741,34
[V]-PreFER(40)	26,37	14,01	7,43	2748,81
[V]-FER(15)	18,75	14,07	7,43	1962,61
[V]-FER(25)	18,75	14,07	7,42	1960,66
[V]-FER(40)	18,72	14,03	7,40	1947,91

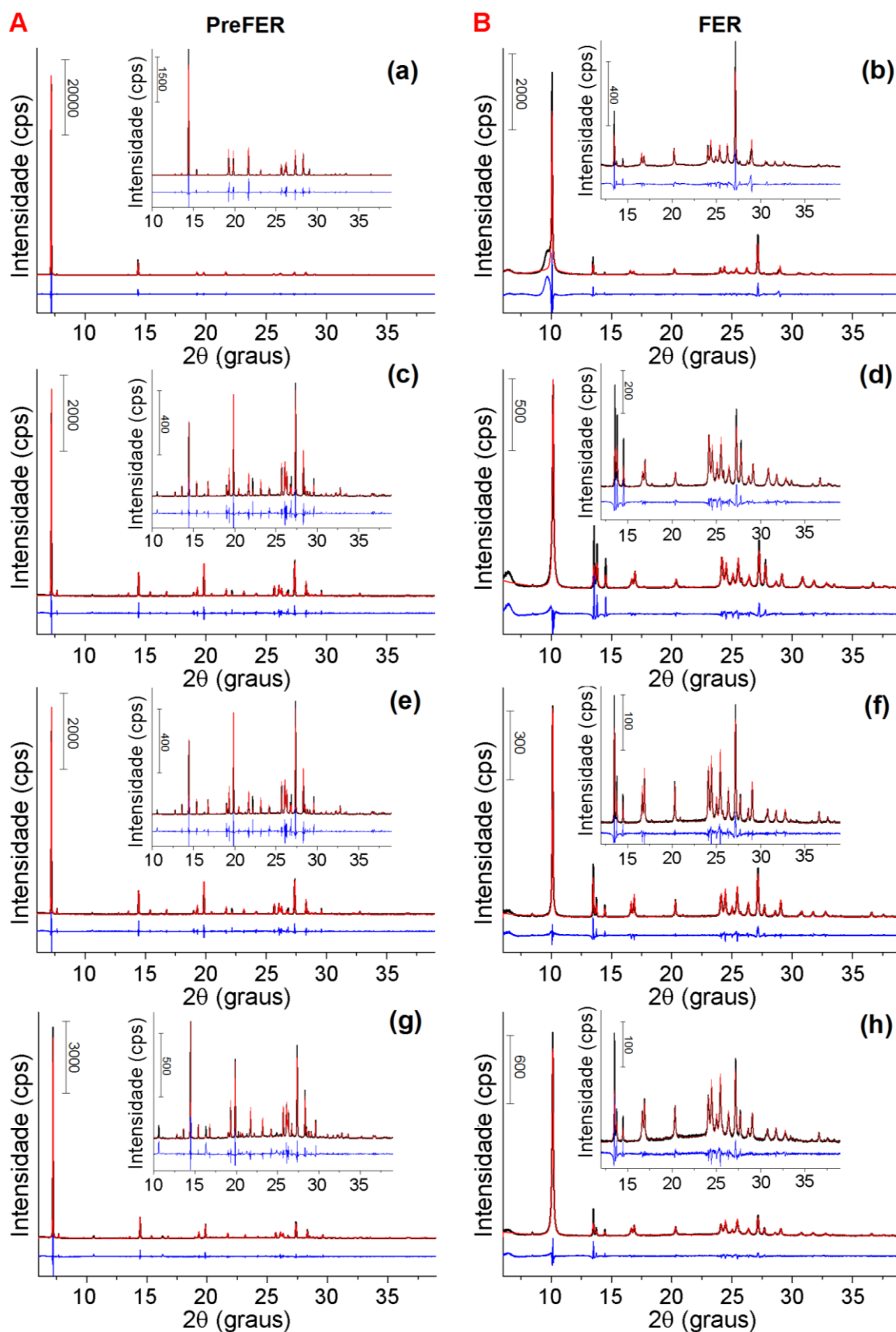


Figura 26 - Difratogramas de raios X refinados pelo método de Le Bail para as amostras (a) Si-PreFER, (b) Si-FER, (c) [V]-PreFER(40), (d) [V]-FER(40), (e) [V]-PreFER(25), (f) [V]-FER(25), (g) [V]-PreFER(15), (h) [V]-FER(15).

Fonte: O Autor.

lâminas, e uma porosidade secundária com uma distribuição ampla que varia de 3 a 13 nm nas diferentes razões Si/V sintetizadas. Pode-se observar uma diminuição gradual de volume na família de poros em 2 nm com a diminuição do vanádio na estrutura, provavelmente associada com a diminuição das interações entre lâminas, que as deixam mais desorganizadas deslocando a distribuição para tamanhos de poros maiores. Na Tabela 6 são mostradas as propriedades texturais dos catalisadores, e nota-se a presença de microporosidade nas amostras [V]-ITQ-6, associadas com a presença de cavidades microporosas de lâminas individuais do material.

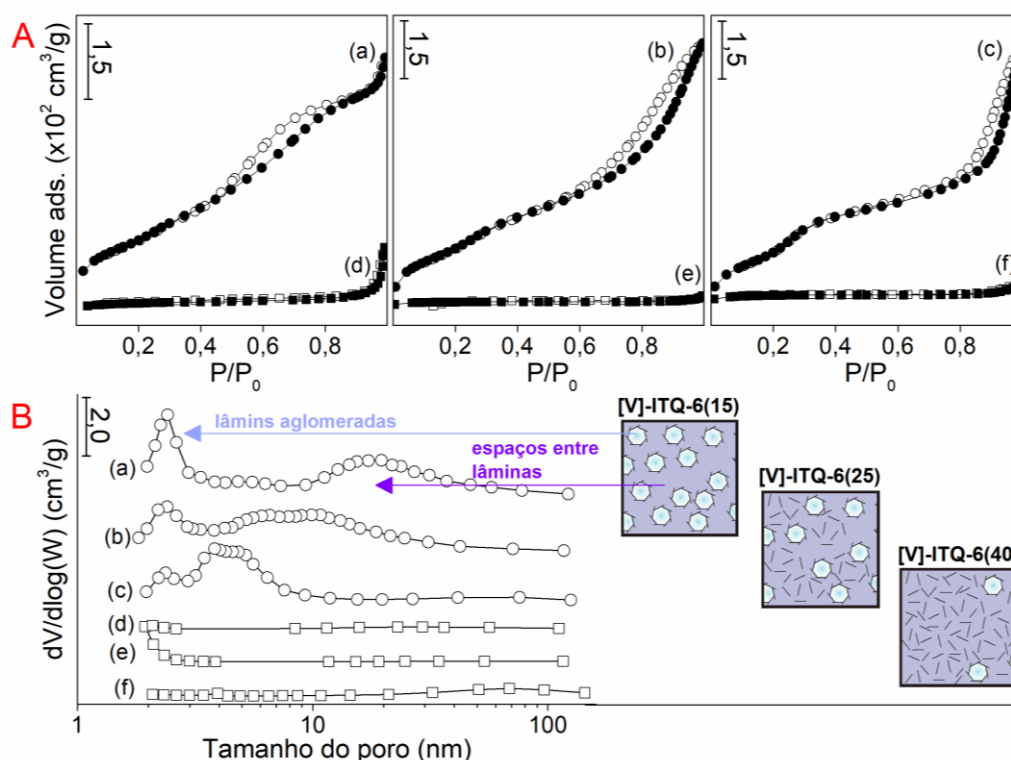


Figura 27 - (A) Isothermas de fisissorção de N₂ e (B) distribuição do volume de poros para (a) [V]-ITQ-6(15), (b) [V]-ITQ-6(25), (c) [V]-ITQ-6(40), (d) [V]-FER(15), (e) [V]-FER(25) e (f) [V]-FER(40).

Fonte: O Autor.

Tabela 6 - Propriedades químicas e texturais dos catalisadores.

Catalisador	Si/V	V _{rede} (%)	V _{microporos} (cm ³ /g)	V _{mesoporos} (cm ³ /g)	Área externa (m ² /g)	Sítios ácidos (μmol NH ₃ /g)
[V]-FER(15)	85	17,6	0,049	n.d.	46,1	158
[V]-FER(25)	109	22,9	0,091	n.d.	18,5	97
[V]-FER(40)	143	28,0	0,110	n.d.	38,1	60
[V]-ITQ-6(15)	132	11,4	0,022	0,98	988,7	71
[V]-ITQ-6(25)	169	14,8	0,029	1,24	683,0	39
[V]-ITQ-6(40)	405	9,9	0,031	1,23	1117,5	14

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si utilizando *magic-angle spinning* (MAS) com polarização direta (DP) mostrados na Figura 28, fornecem informações relevantes sobre as mudanças geradas no catalisador devido ao processo de esfoliação. Na figura são apresentadas três diferentes regiões de deslocamento químico que estão associadas as frações Q^n de átomos de Si ligados a n grupos siloxano ($0 \leq n \leq 4$). Os deslocamentos entre -120 e -110 ppm estão relacionados aos átomos de Si do tipo Q^4 , ligados a quatro grupos siloxano, entre -110 e -95 ppm os do tipo Q^3 , ligados a três siloxanos e um silanol, e abaixo de -95 ppm aos do tipo Q^2 , ligados a dois siloxanos e dois silanóis, respectivamente. Comparando os espectros para ambas amostras e os dados apresentados na Tabela 7, pode-se observar que no material lamelar [V]-ITQ-6(25), houve um grande aumento do pico na região referente aos átomos de Si do tipo Q^3 juntamente com o aparecimento do pico de Si Q^2 . Essa mudança é consistente com o modelo apresentado na Figura 21 onde, durante o processo de esfoliação, as laminas formadas apresentarão grande quantidade de grupos silanóis simples e duplos na sua superfície e bordas, respectivamente. Outro aspecto importante de ser observar é a diferença entre os picos de Si Q^4 nas duas amostras. Para o material condensado [V]-FER(25), existem diferentes picos bem definidos

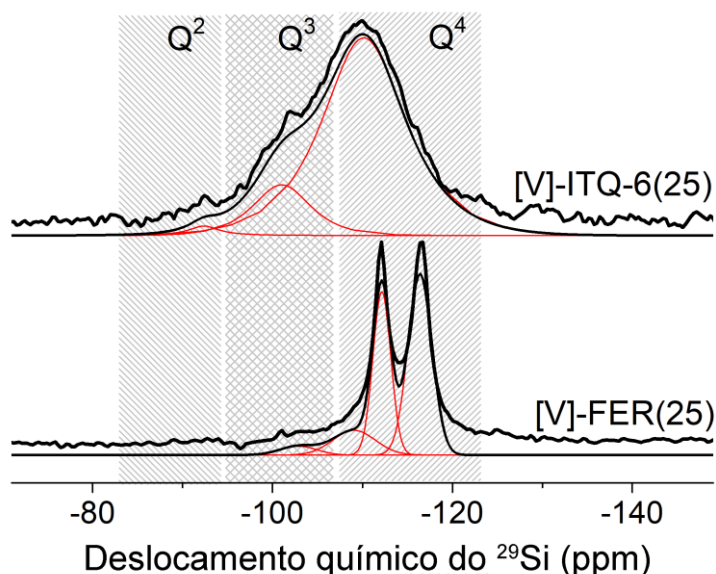


Figura 28 - Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si utilizando *magic-angle spinning* (MAS) com polarização direta (DP) para (a) [V]-FER(25) e (b) [V]-ITQ-6(25).

Fonte: O Autor.

Tabela 7 - Frações Q^n de átomos de Si obtidas por RMN de ^{29}Si para os catalisadores.

Amostra	Q^2 (%)	Q^3 (%)	Q^4 (%)	$(Q^3 + Q^2)/Q^4$ (%)
[V]-FER(25)	0	3,5	96,5	0,036
[V]-ITQ-6(25)	2,6	16,8	80,6	0,202

na região de Q^4 , associado a presença de sítios não equivalentes, que sugerem uma ordem estrutural típica de estruturas zeolíticas cristalinas. Já no material lamelar [V]-ITQ-6(25), a desorganização das lâminas, gera uma perda da ordem a curta distância diminuindo assim a cristalinidade, causando o alargamento dos picos de Si Q^4 nesse material.(157,169)

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier para as amostras desidratadas *in situ* na Figura 29, mostraram a presença de bandas referentes a dois tipos de hidroxila, grupos silanol isolados, em $\sim 3740\text{ cm}^{-1}$, e silanóis próximos, interagindo por ligação de hidrogênio, em $\sim 3665\text{ cm}^{-1}$.(175) Os grupos silanol isolados são característicos das amostras [V]-ITQ-6, formados nas superfícies das lâminas dispersas, e aparecem nos catalisadores [V]-FER. Nesses materiais, apenas é identificada a presença de pequenas bandas referentes a silanóis próximos, provavelmente formado na superfície ou em defeitos nos cristais. Na amostra [V]-ITQ-6(15) a presença dessa banda é mais acentuada quando comparada a [V]-ITQ-6(25) e [V]-ITQ-6(40) e deve estar associada ao fato de uma esfoliação não efetiva pela maior interação entre laminaas devido a maior quantidade de vanádio na estrutura, ou pela precipitação de espécies de SiO_2 durante o processo de esfoliação.

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier, apresentados na Figura 30, fornecem algumas informações estruturais adicionais sobre os catalisadores, e também a evidência inicial da presença de ligações Si-O-V na estrutura. Os espectros foram divididos em três diferentes regiões que compreendem: vibrações Si-O não sensíveis

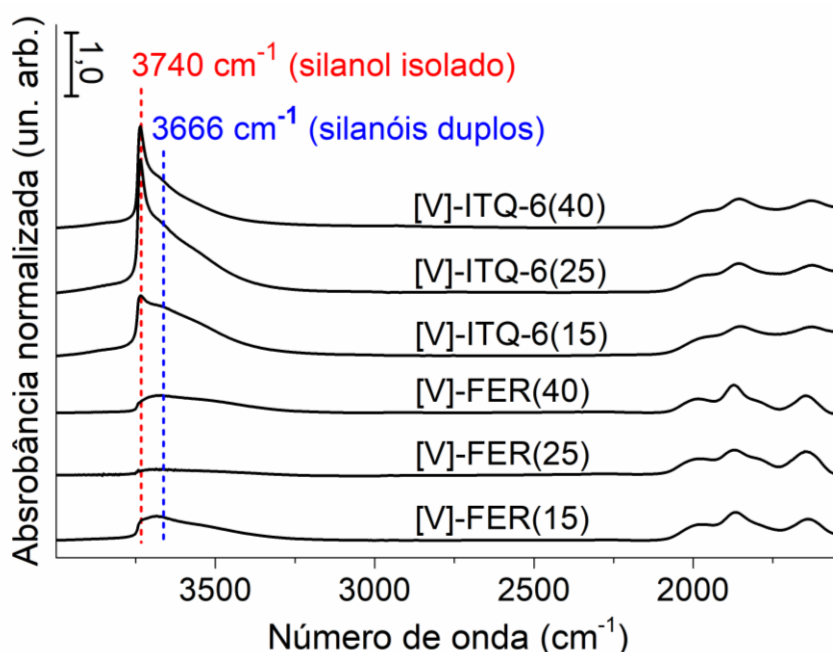


Figura 29 - Espectros na região do infravermelho para os catalisadores desidratados a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Fonte: O Autor.

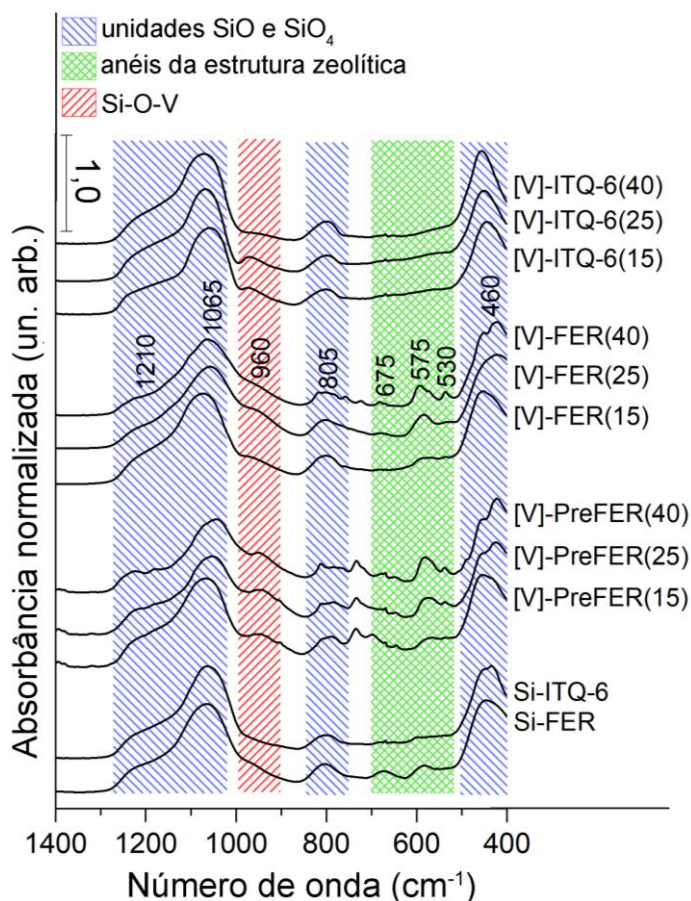


Figura 30 - Espectros na região do infravermelho para as referências Si-FER e Si-ITQ-6, os precursores lamelares [V]-PreFER e os catalisadores [V]-FER e [V]-ITQ-6 nas diferentes razões Si/V estudadas.

Fonte: O Autor.

a estrutura, presentes em qualquer material a base de oxido de silício, vibrações Si-O sensíveis a estrutura, que caracterizam a presença de anéis da estrutura zeolítica no material e vibrações geradas pelas ligações Si-O próximas a um heteroátomo vizinho, que nesse caso podem ser o V ou H. As bandas em 1065 e 1210 cm^{-1} estão associadas com os estiramentos assimétricos de unidades SiO e SiO₄, respectivamente, e a banda em 805 cm^{-1} ao módulo de estiramento simétrico das unidades SiO₄. Os módulos de torção dessas unidades tetraédricas de Si são observados através das bandas em 460 cm^{-1} . Na região entre 500-800 cm^{-1} são observadas bandas referentes as vibrações Si-O dos anéis das zeólitas, e as bandas 530, 575 e 630 confirmam a presença dos anéis duplos distorcidos de 5 membros, característicos para a estrutura FER(176), onde nota-se uma diminuição de intensidade das bandas dessa região nos materiais lamelares esfoliados ITQ-6, devido ao alto grau de rompimento dos anéis na estrutura zeolítica. Além disso, foi observada uma banda na região de 960 cm^{-1} para as amostras [V]-PreFER, [V]-FER e [V]-ITQ-6. Essa banda está associada a vibrações de ligações Si-O perturbadas por outro átomo na vizinhança, como por exemplo, um átomo de metal ou hidrogênio. Alguns trabalhos associam essa banda com a formação

de grupos silanol (Si-O-H) na estrutura(177,178) e outros com a ligação Si-O-M(179,180), onde M seria o heteroátomo contido no metalosilicato, nesse caso o vanádio. Neste trabalho foram realizadas análise na região do infravermelho das formas puramente silícicas dos catalisadores, Si-FER e Si-ITQ-6, preparados pelo mesmo método dos vanadossilicatos e que também contém grandes quantidades de grupos silanol, porém não foram observadas grandes contribuições nas bandas em 960 cm^{-1} , portanto assume-se que essa banda está associada a vibrações nas ligações Si-O próximas a um átomo de vanádio (Si-O-V).

Evidenciada a formação de ligações Si-O-V é importante identificar as coordenações e estados de oxidação dos átomos de vanádio presentes nesses materiais. Os espectros de UV-Vis com refletância difusa (Figura 31A-C) e absorção de raios X (região de XANES) na borda K do vanádio (Figura 32) fornecem informações importantes sobre a natureza dos átomos de vanádio que formam os sítios ativos nos catalisadores. Os espectros de UV-Vis com refletância difusa apresentaram as principais bandas em 215, 265 e 345 nm, para as amostras [V]-PreFER, em 215, 265 e 373 nm para as amostras [V]-FER e [V]-ITQ-6, e 215, 335 e 474 nm para o pentóxido de vanádio puro. As bandas em 215 e 265 para os vanadossilicatos são atribuídas a transferências de carga do oxigênio para o vanádio (5+) tetraédrico, envolvendo a ligação Si-O-V em tetraedros mais e menos distorcidos, respectivamente.(181) Nota-se um aumento das bandas em 265 nm para os catalisadores [V]-FER e [V]-ITQ-6 em relação ao [V]-PreFER, o que sugere que formação de tetraedros menos distorcidos nos sítios ativos devido a formação de hidroxilas durante os processos

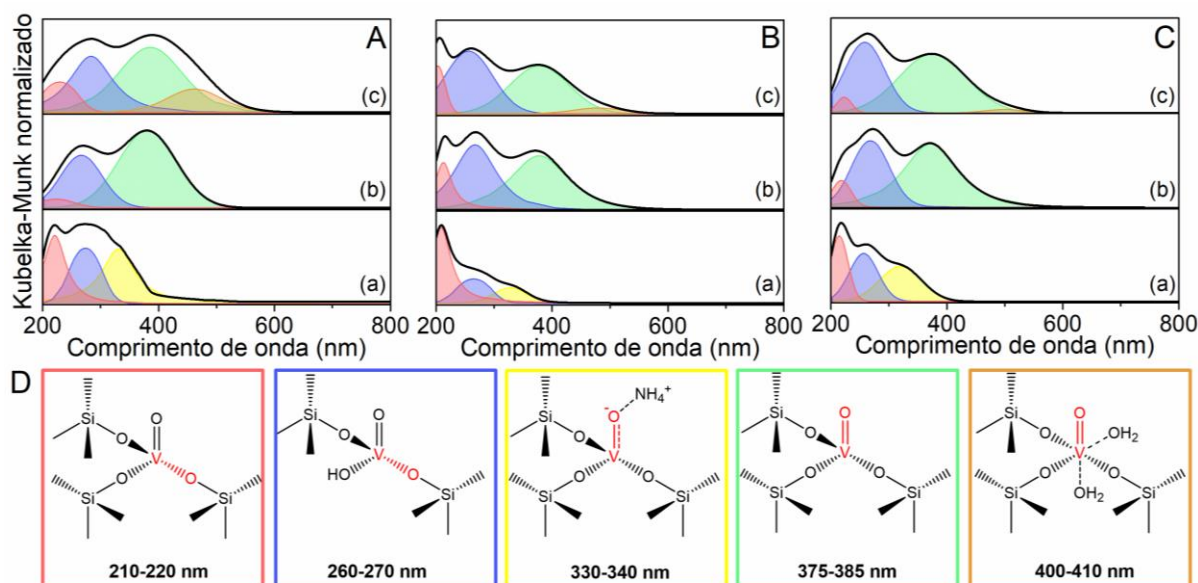


Figura 31 - Espectros na região do UV-Visível para as razões Si/V de síntese iguais a (A) 15, (B) 25 e (C) 40, dos materiais (a) [V]PreFER, (b) [V]-FER e (c) [V]-ITQ-6 e (D) modelos para as diferentes coordenações de vanádio observadas.

Fonte: O Autor.

de calcinação e esfoliação dos materiais. As bandas em 345 e 373 nm referem-se as mesmas transferências de carga, porém em ligações terminais do tipo V=O. Nas amostras [V]-PreFER(25), essa banda encontra-se deslocada para comprimentos de onda menores devido a interação do oxigênio terminal dessa ligação com grupos NH_4^+ do direcionador de estrutura ainda presente. Nas amostras [V]-FER e [V]-ITQ-6 são observadas pequenas contribuições em 405 nm referentes a sítios de vanádio hidratados e que, devido a isso, mudaram sua configuração para sítios octaédricos.(181) Para o pentóxido de vanádio são observadas bandas em 220, 333 e 475 nm, sendo que as duas primeiras devem estar associadas a transferências de carga $a_2(\pi), b_1(\pi) \rightarrow b_2(xy)$ em ligações do tipo V-O-V e a última de transferências $e(\pi) \rightarrow b_2(xy)$ em ligações terminais do tipo V=O em uma coordenação de pirâmide de base quadrada, característica da estrutura V_2O_5 . Essas diferenças nos permitem afirmar que não há considerável formação de espécies de óxido de vanádio extra-rede nos vanadossilicatos. As bandas referentes as transições d-d nos íons VO^{2+} (V^{4+}) que aparecem em comprimentos de onda mais altos, geralmente em 625 nm [$b_2(d_{xy}) \rightarrow b_1(d_{x^2-y^2})$] e 770 nm [$b_2(d_{xy}) \rightarrow e(d_{xy}, d_{yz})$], não foram observadas.(169,182) A Figura 31D esquematiza as coordenações observadas nos espectros e o intervalo de comprimento de onda em que elas ocorrem, dando destaque (em vermelho) para a ligação em que ocorre a transferência de carga.

Os espectros de absorção de raios X na região de XANES normalizados para a borda K do vanádio dos vanadossilicatos, para os óxidos V_2O_5 , V_2O_4 e os sais VOSO_4 e NH_4VO_3 estão dispostos na Figura 32. O pico da pré-borda surge devido a transição proibida por dipolo entre os estados 1s e 3d que se torna possível devido a hibridização entre os orbitais 2p e 3d.(183,184) A pré-borda pode ser usada como um indicativo do grau de distorção dos primeiros átomos de oxigênio, que são afetados pelo grau de hibridização entre os orbitais 2p e 3d. Quão maior o grau de hibridização, menor será a distância entre os átomos de oxigênio vizinhos aumentando a distorção e a intensidade da pré-borda como é observado para a amostra [V]-PreFER(25) que possui uma intensidade de pré-borda elevada em relação a [V]-FER(25) e [V]-ITQ-6(25). Pela combinação linear desses espectros utilizando como padrão os óxidos, foi observada somente a presença de V^{5+} nos materiais. Esses resultados de maior distorção em [V]-PreFER(25) e somente a presença de vanádio na forma V^{5+} complementam os observados nos espectros de UV-Vis. Outro aspecto a ser observado é a ausência, nas amostras, de oscilações após a borda de absorção, que são observadas nos

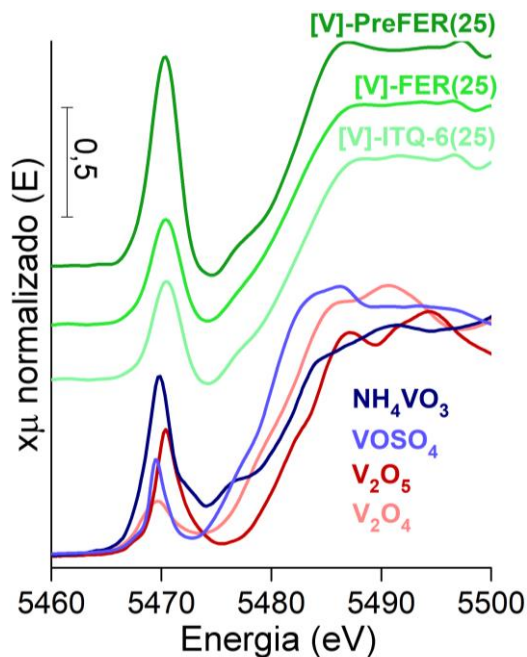


Figura 32 - Espectros de absorção de raios X na região do XANES para os catalisadores de razão Si/V de síntese igual a 25 e para padrões de vanádio.

Fonte: O Autor.

padrões dos óxidos. Essas oscilações estão relacionadas a transições eletrônicas típicas de cristalitos dos óxidos e sua ausência sugere uma alta dispersão do vanádio nos materiais.

Como mencionado anteriormente, os vanadossilicatos são catalisadores que apresentam acidez moderada. As modificações estruturais na zeólita induzidas pelo vanádio parecem ser responsáveis pela formação de sítios ácidos fracos e moderados do tipo V-OH extra-rede e V-(OH)-Si na rede. Na Figura 33 estão presentes os perfis para a dessorção a temperatura programada de NH_3 para as estruturas puramente microporosas, [V]-FER, e para as estruturas lamelares, [V]-ITQ-6. Analisando as curvas observa-se que em ambos

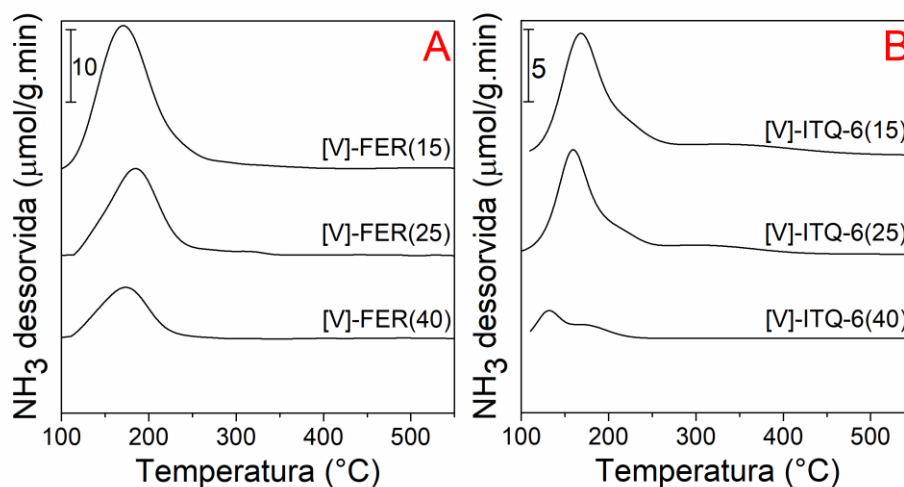


Figura 33 - Perfis para a dessorção a temperatura programada de NH_3 para as estruturas (A) puramente microporosas, [V]-FER, e para as estruturas (B) micro/mesoporosas, [V]-ITQ-6

Fonte: O Autor.

estão presentes sítios fracos e moderados, quando comparados aos aluminosilicatos, todos com temperatura de dessorção baixo de 350 °C e acidez total baixa como pode ser observado na Tabela 6. A diminuição na quantidade total de sítios ácidos nos catalisadores [V]-ITQ-6 está relacionada ao tratamento realizado para esfoliação desse material onde ocorre a diminuição do vanádio total presente na estrutura.

4.1.2 Atividade catalítica na desidratação oxidativa do glicerol

A desidratação oxidativa do glicerol em uma única etapa foi avaliada utilizando como catalisadores as zeólitas [V]-FER e [V]-ITQ-6, durante 6 h. A fim de determinar as melhores condições de reação para esses materiais, foram testados os catalisadores [V]-FER(25) e [V]-ITQ-6(25) em diferentes temperaturas, na faixa de 290 a 380 °C, e diferentes atmosferas de reação, 20%, 50% e 100% de O₂ em N₂, e os resultados de conversão e rendimento de ácido acrílico podem ser observados nas Figuras 34 e 35, respectivamente. No catalisador [V]-FER(25) a 290 °C não há desativação devido as condições brandas e, possivelmente, pequena ocorrência de reações em série que resultam em produtos indesejados, já a partir de 320 °C o catalisador apresentou desativação durante as 6 h de reação. O catalisador [V]-ITQ-6(25) apresentou alta estabilidade nas diferentes temperaturas e atmosferas durante as 6 h de reação e permaneceu com conversões acima de 90% em todas as situações. Devido a criação de mesoporos nesse material os sítios mesmo que em menor quantidade e muito dispersos, parecem estar mais acessíveis para reagir, diferentemente da zeólita [V]-FER(25), onde deve haver uma grande quantidade de sítios inacessíveis no interior dos microporos, restando somente os sítios externos e nas entradas dos poros disponíveis para reagir. Analisando o rendimento para ácido acrílico desses materiais (Figura 35) nota-se que ambos apresentaram valores muito parecidos, e que o rendimento passa por um máximo de aproximadamente 35% quando a reação é realizada na temperatura de 350 °C em atmosfera composta por 100% de O₂.

Analisando a Figura 36ab pode-se notar que após a reação é estabelecido um equilíbrio entre as espécies V⁴⁺ e V⁵⁺, característico para os catalisadores de vanádio.(185) Nos espectros de UV-Vis nota-se o aparecimento bandas em comprimentos de onda mais altos (>600 nm) característicos da formação de espécies VO₂ (V⁴⁺) e esse equilíbrio V⁵⁺/V⁴⁺ parecer ser sistemático, onde a reoxidação das espécies V⁴⁺ durante a reação é favorecida em altas temperaturas e atmosferas mais ricas em oxigênio (menor intensidade das bandas de V⁴⁺). As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) do catalisador [V]-FER(25) após a reação em temperaturas de 290 °C e 350 °C (Figura 36cd)

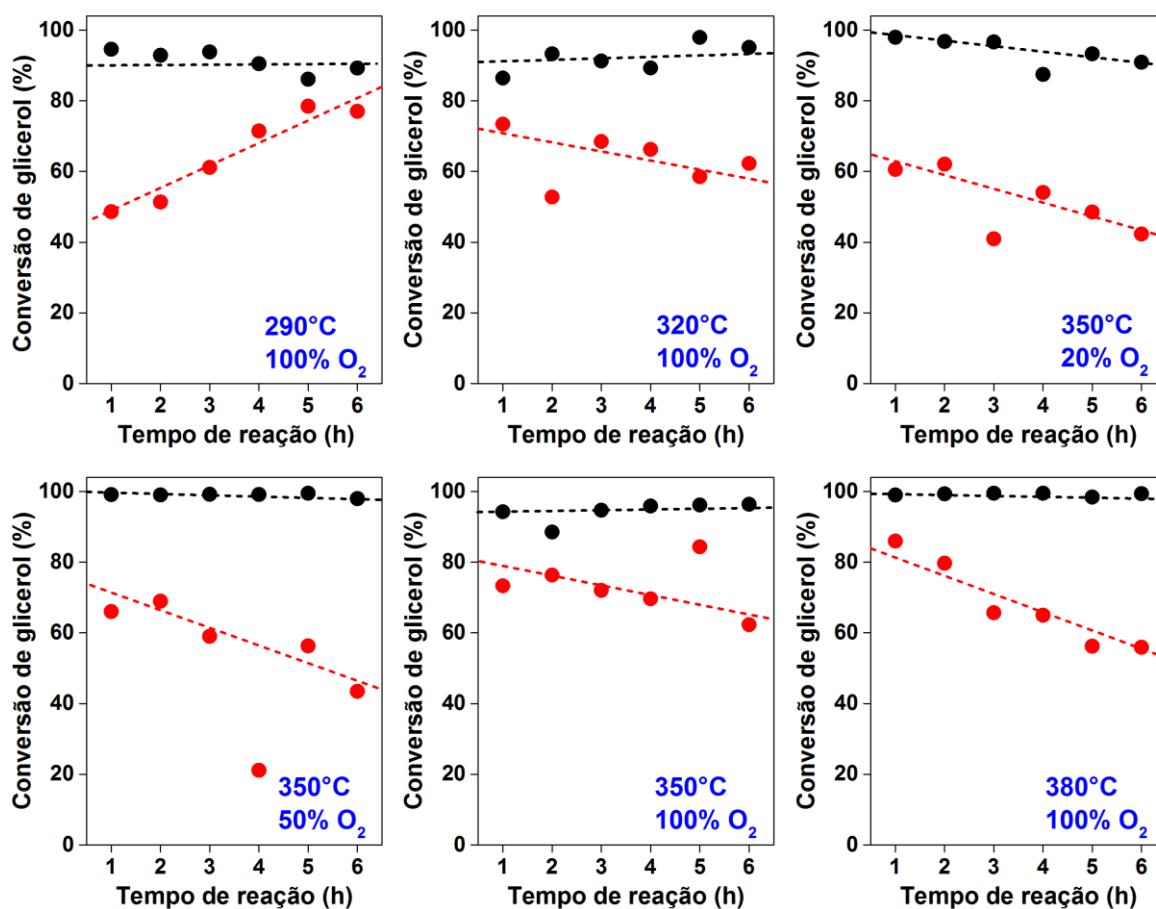


Figura 34 - Conversão de glicerol em função do tempo para diferentes condições de temperatura e atmosfera de reação nos catalisadores [V]-FER(25) (em vermelho) e [V]-ITQ-6(25) (em preto).

Fonte: O Autor.

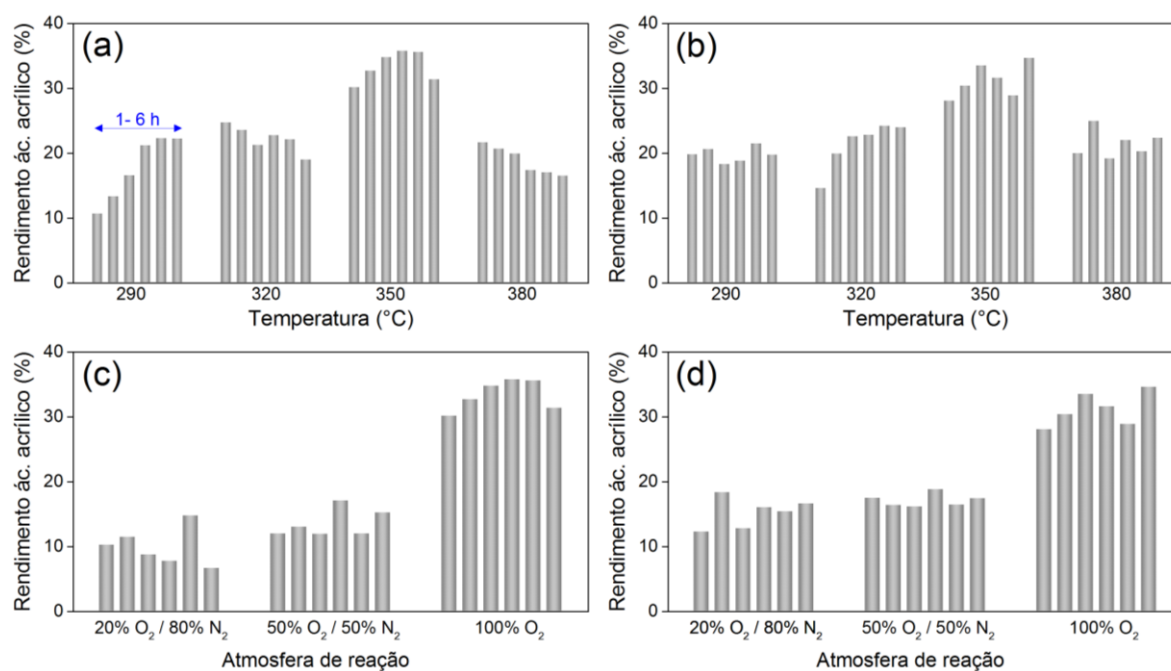


Figura 35 - Rendimentos de ácido acrílico durante a desidratação oxidativa do glicerol em uma única etapa obtidos em função da temperatura para (a) [V]-FER(25) e (b) [V] ITQ 6(25) e em função da atmosfera de reação para (c) [V]-FER(25) e (d) [V]-ITQ-6(25).

Fonte: O Autor.

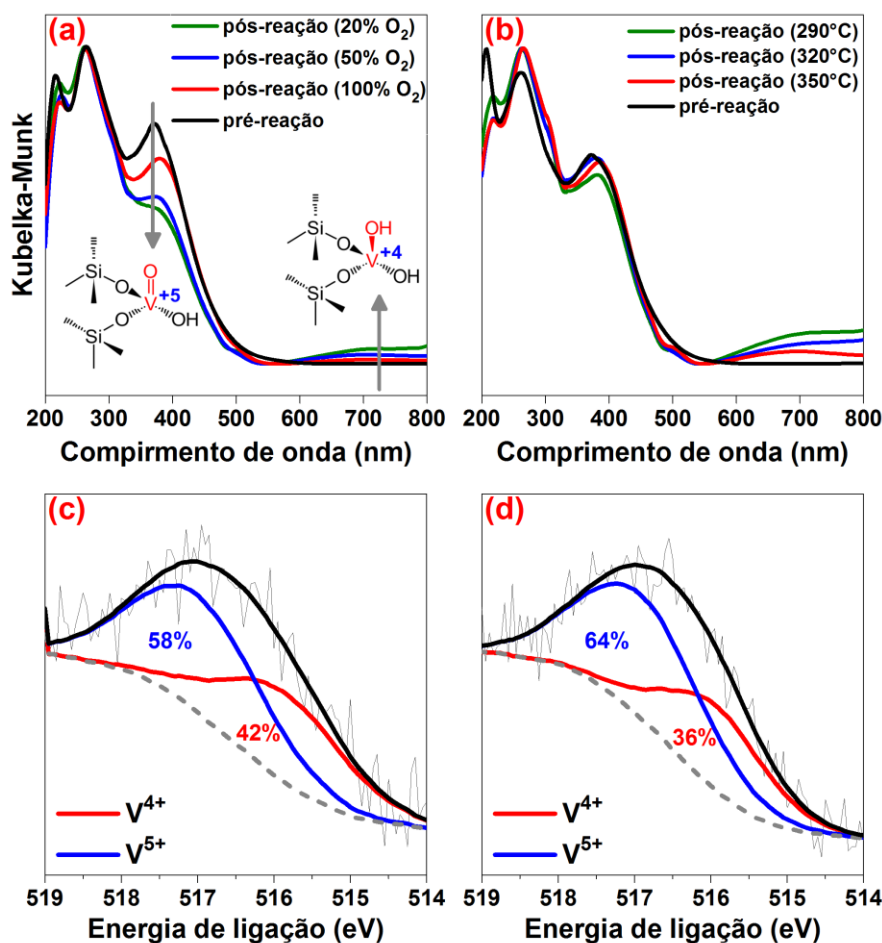


Figura 36 - Espectros na região do UV-Vis para os catalisadores (a) [V]-FER(25) em diferentes atmosferas e (b) [V]-ITQ-6(25) em diferentes temperaturas. XPS da amostra [V]-FER(25) após a reação em temperatura de (c) 290 °C e (d) 350 °C.

Fonte: O Autor.

também mostram essa tendência de o equilíbrio estar deslocado para uma maior quantidade de V⁵⁺ com o aumento da temperatura da reação.

Após identificadas as condições de síntese ideais para este tipo de material, foram realizadas reações com os diferentes catalisadores sintetizados no trabalho, variando a razão Si/V, e os rendimentos para os produtos condensados (até 0 °C) são mostrados na Figura 37. O ácido acrílico aparece como principal produto da reação para todos os catalisadores estudados, que também apresentaram pequena formação de acroleína, ácido acético, acetaldeído, propanal e álcool alílico. Como há pouca formação de acroleína (<5%), pode-se dizer que os catalisadores têm um alto potencial oxidativo nessas condições e que as condições de reação determinante são as propriedades ácidas do material, responsáveis pela desidratação do glicerol a acroleína, já que a medida que a acroleína é formada ela é rapidamente oxidada a ácido acrílico. A presença de produtos de oxidação C₂, como o ácido acético e acetaldeído, é um indicativo de que parte dos reagentes e/ou produtos estão

sofrendo decomposição e reações de oxidação em série. Apesar dos rendimentos para ácido acrílico muito parecidos nos catalisadores, eles apresentam uma variação não linear na razão Si/V real, apresentada na Tabela 6. Para uma comparação mais precisa, foram calculadas as produtividades específicas para a formação de ácido acrílico por mol de sítios ativos presentes em cada material, como ilustrado na Figura 38. Nota-se um aumento considerável

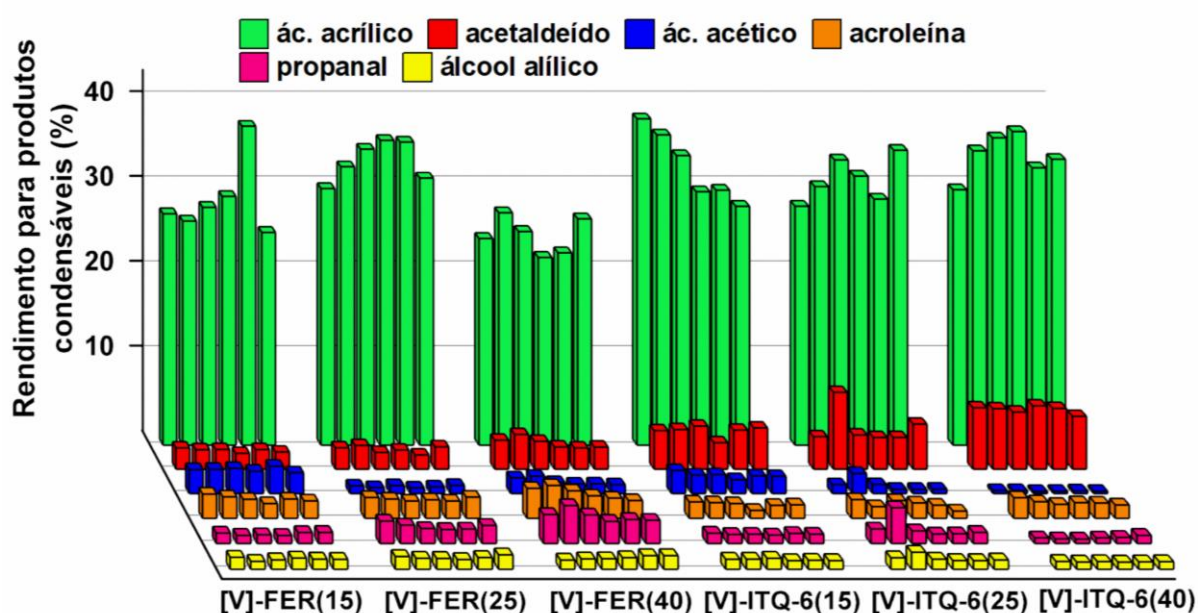


Figura 37 - Rendimento para os produtos condensáveis durante a desidratação oxidativa do glicerol sobre os catalisadores [V]-FER e [V]-ITQ-6 nas diferentes razões Si/V de síntese estudadas.

Fonte: O Autor.

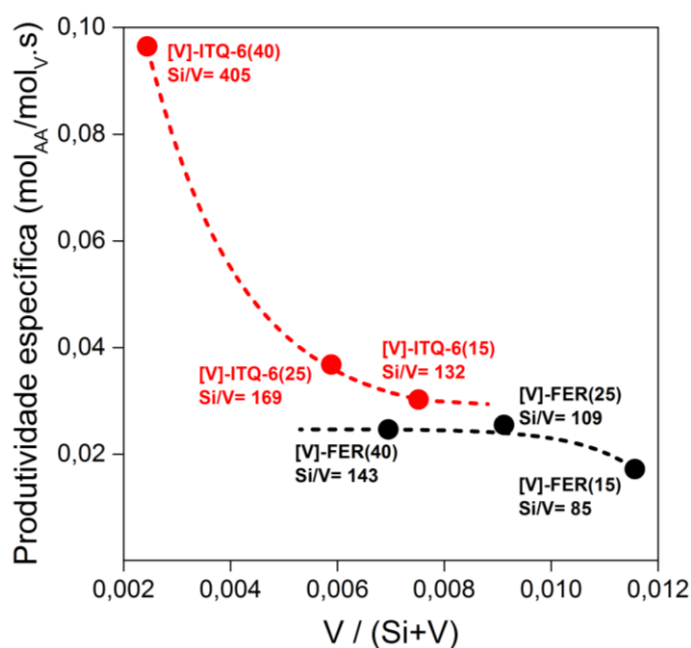


Figura 38 - Produtividade específica média (mol de ácido acrílico por mol de vanádio por segundo) em 6 h de reação para os catalisadores [V]-FER e [V]-ITQ-6 nas diferentes razões Si/V de síntese durante a desidratação oxidativa do glicerol.

Fonte: O Autor.

na produção de ácido acrílico por sítio com o aumento na razão Si/V nos catalisadores [V]-ITQ-6 provavelmente associado a alta dispersão dos sítios ativos na elevada área de superfície desses materiais. Para os catalisadores [V]-FER a produtividade parece saturar após certo ponto, evidenciando as dificuldades de difusão e acesso a parte dos sítios ativos nesses materiais. Analisando as curvas, para uma razão Si/V real de, aproximadamente, 150, mais de 30% de diferença em relação a produtividade de ácido acrílico é observada, resultado da acessibilidade pela criação de mesoporos nos materiais [V]-ITQ-6, que permite uma difusão facilitada das moléculas de glicerol no catalisador e consequentemente sítios ativos que consegue converter mais em um mesmo tempo quando comparados aos catalisadores puramente microporosos.

Curiosamente, não foi observada a formação de acetol nos materiais, produto da desidratação do glicerol sobre sítios de Lewis, como mencionado anteriormente, já que os vanadossilicatos aqui sintetizados, apresentam basicamente sítios de Lewis em sua estrutura como observado nos espectros de adsorção de piridina para os catalisadores [V]-FER(25) e [V]-ITQ-6(25) na Figura 39A. Uma possível explicação para esta observação é o bloqueio dos sítios de Lewis e a formação de potenciais sítios de Brønsted *in situ*,⁽⁷¹⁾ durante a reação, já que vapor de água é alimentado juntamente com glicerol no processo, como ilustrado na Figura 39B. A água sofre decomposição na superfície do catalisador, e a hidroxila ocupa o orbital vazio do V com um par de elétrons, bloqueando potenciais sítios

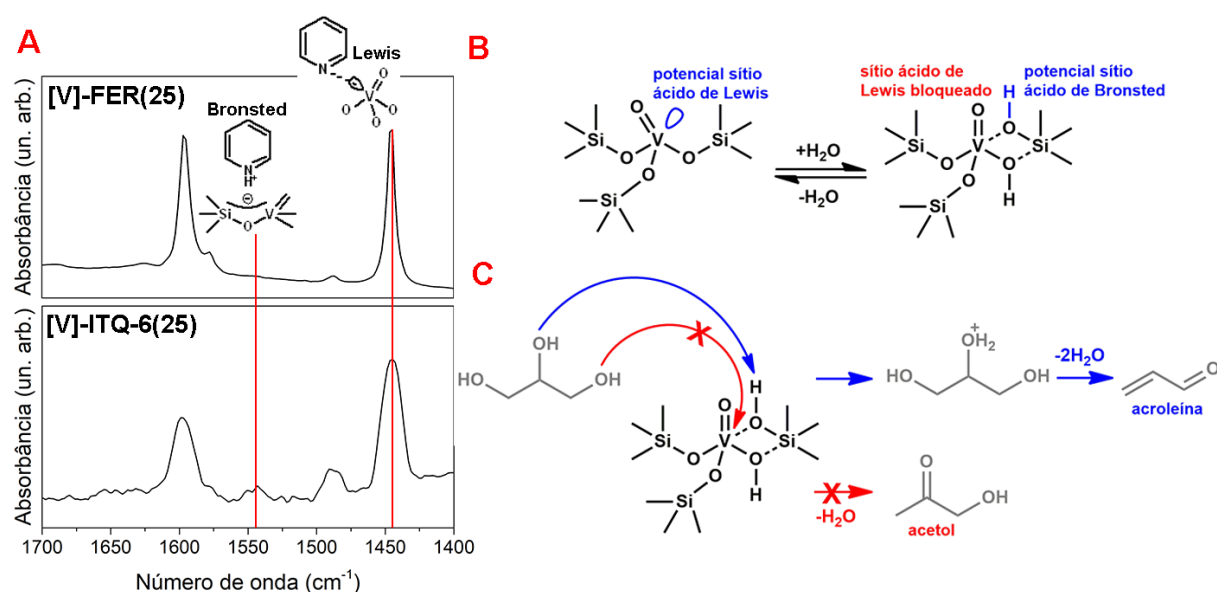


Figura 39 - (A) Espectros no infravermelho para adsorção de piridina a 25°C dos catalisadores [V]-FER(25) e [V]-ITQ-6(25). (B) Mecanismo proposto para a formação de sítios de Brønsted na superfície dos vanadossilicatos após tratamento com vapor de água. (B) Mecanismo proposto para a formação preferencial de acroleína sobre os vanadossilicatos na etapa de desidratação.

Fonte: O Autor.

ácidos de Lewis, impendendo a formação de acetol, e criando potenciais sítios ácidos de Brønsted, que vão resultar preferencialmente na formação de acroleína na etapa de desidratação, como mostrado na Figura 39C, que será posteriormente oxidada a ácido acrílico.

4.2 Silicatos lamelares de estrutura FER impregnados com vanádio

4.2.1 Caracterização dos materiais

Os difratogramas de raios, na Figura 40A, confirmaram a formação das estruturas cristalinas do precursor lamelar, Si-PreFER, e do suporte microporoso, Si-FER.(159) Durante o processo de esfoliação e formação do suporte micro/mesoporoso Si-ITQ-6, a intensidade dos picos de difração foi suprimida, devido a desorganização estrutural das camadas do precursor lamelar, como já mencionado anteriormente.(157,158) Os difratogramas de raios X dos catalisadores após a impregnação em Si-FER e Si-ITQ-6, nas Figuras 40BC, mostraram que as estruturas dos suportes foram mantidas, mesmo utilizando uma massa de vanádio igual a 10% do total na impregnação. Pode-se sugerir que um elevado grau de dispersão foi obtido para o catalisador [1V]Si-FER preparado usando o suporte microporoso (Si-FER), de maneira que não foram observados picos de difração referentes a espécies de vanádio *bulk*, como por exemplo, o pentóxido de vanádio, V_2O_5 . Os difratogramas dos catalisadores [5V]Si-FER e [10V]Si-FER apresentaram os principais picos de difração referentes ao V_2O_5 , evidenciando a formação de partículas cristalinas do óxido na superfície do suporte. No caso dos catalisadores obtidos por impregnação de vanádio no suporte Si-ITQ-6, picos de difração associados a formação de partículas de V_2O_5 foram observados somente para a amostra [10V]Si-ITQ-6, impregnado com uma massa de

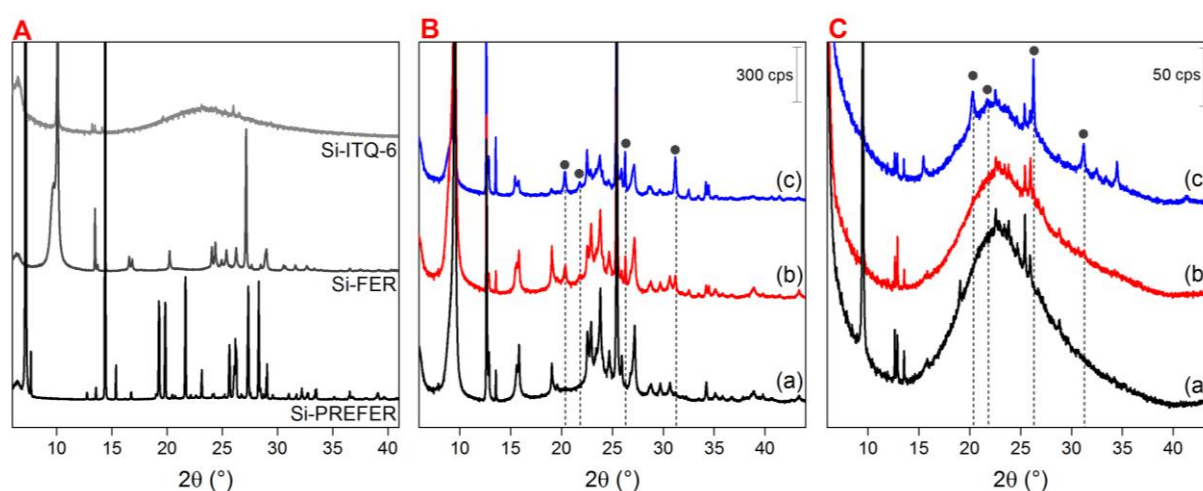


Figura 40 - (A) Difratogramas de raios X para o precursor lamelar, Si-PreFER, e para os suportes Si-FER e Si-ITQ-6. (B) Difratogramas de raios X para os catalisadores (a) [1V]Si-FER, (b) [5V]Si-FER e (c) [10V]Si-FER. (C) Difratogramas de raios X para os catalisadores (a) [1V]Si-ITQ-6, (b) [5V]Si-ITQ-6 e (c) [10V]Si-ITQ-6. Circunferências em cinza marcam as posições referentes aos picos de difração da fase cristalina V_2O_5 .

Fonte: O Autor.

10% de vanádio. Além da informação sobre a formação das estruturas do precursor lamelar e suportes, assim como da estabilidade estrutural após a impregnação do vanádio, os resultados de difração de raios X forneceram as primeiras evidências importantes sobre o grau de dispersão do vanádio em cada catalisador, usando os dois diferentes suportes e quantidades variáveis de vanádio impregnado. Essas informações iniciais serão suportadas e complementadas pelos resultados obtidos com a aplicação de diferentes técnicas no decorrer deste trabalho.

As propriedades texturais dos catalisadores foram avaliadas utilizando isotermas de fisissorção de nitrogênio. As isotermas e distribuição do volume de poros dos suportes e dos catalisadores impregnados são mostradas na Figura 41. Os catalisadores suportados em Si-FER apresentaram isotermas típicas de materiais puramente microporosos. A microporosidade do suporte Si-FER é gerada através de quatro diferentes cavidades presentes na estrutura compostas de anéis de 5, 6, 8 e 10 membros.⁽¹⁵⁰⁾ Após a calcinação do Si-PreFER, os canais formados pelos anéis de 5 membros que compõem as camadas do precursor lamelar se condensam dando origem a cavidades com anéis de 6 e 10 membros perpendiculares ao plano *ab*, e cavidades com anéis de 8 membros perpendiculares ao plano *ac*, como ilustrado na Figura 42. Na distribuição do volume de poros dos suportes, pode ser observada a contribuição na porosidade gerada pelas cavidades com anéis 10 membros no suporte Si-FER, com poros de diâmetros aproximados de 0,7 nm. O volume de poros nas cavidades com anéis de 5, 6 e 8 membros com diâmetros menores que 0,5 nm não foram identificados devido as limitações do equipamento. Para o suporte Si-ITQ-6 a volume de poros referente aos anéis de 10 membros foi bruscamente reduzido devido ao processo esfoliação do precursor, onde, provavelmente, poucas lâminas se condensaram no material resultante. Essa desorganização estrutural no suporte Si-ITQ-6, foi responsável pela formação de mesoporos com diâmetros em uma ampla faixa de 3 a 12 nm. Após a impregnação com vanádio no suporte Si-FER um aumento gradual da área de superfície externa foi observada com o aumento da porcentagem de vanádio impregnado como descrito na Tabela 8. A microporosidade permaneceu constante sugerindo que as espécies estão sendo depositadas somente na superfície externa, não bloqueando ou preenchendo os poros. Para os catalisadores impregnados no suporte Si-ITQ-6, o volume de mesoporos e a área de superfície diminuíram com o aumento da porcentagem de vanádio, porém a porosidade dos materiais continua alta, mesmo na maior porcentagem de vanádio (amostra [10V]Si-ITQ-6). Outro ponto importante é que a microporosidade ainda está presente nesses materiais, associada a presença das cavidades da estrutura FER em camadas individuais, confirmando que a estrutura do suporte não colapsou após a impregnação.

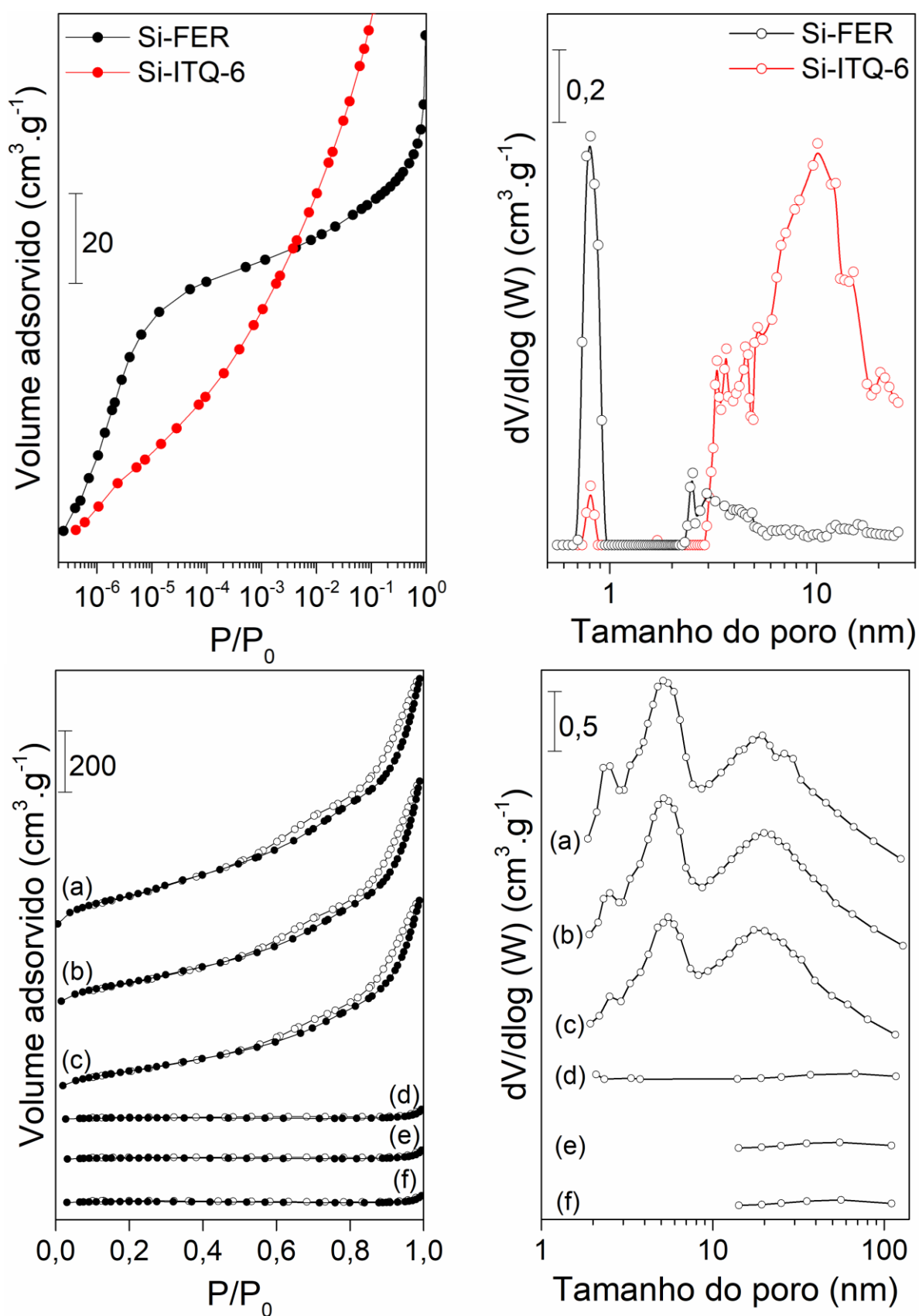


Figura 41 - Isotermas de fisissorção de N_2 e distribuição do volume de poros para os suportes e para os catalisadores impregnados [1V] Si-ITQ-6 (a), [5V] Si-ITQ-6 (b), [10V] Si-ITQ-6 (c), [1V] Si-FER (d), [5V] Si-FER (e) and [10V] Si-FER (f).

Fonte: O Autor.

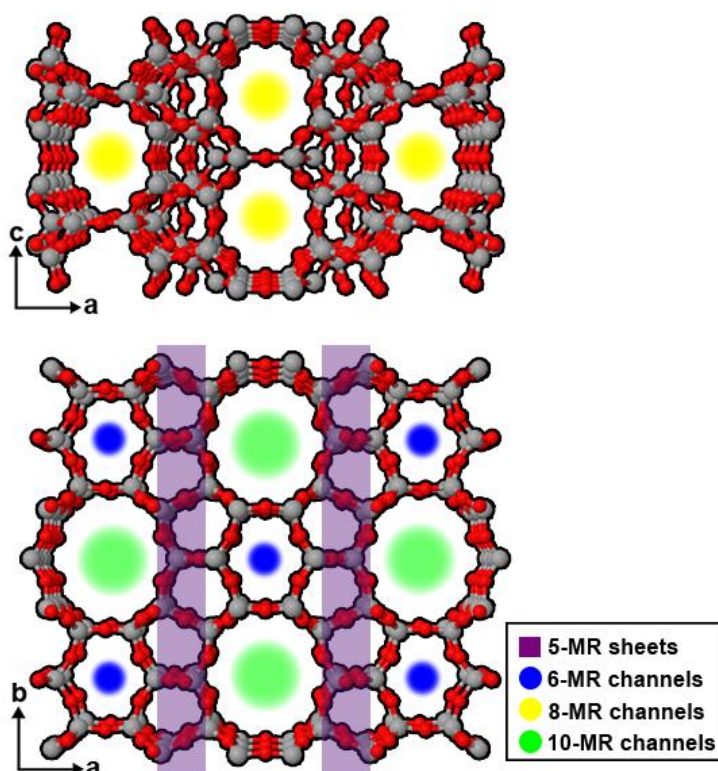


Figura 42 - Representação dos diferentes canais da estrutura FER.

Fonte: O Autor.

Tabela 8 - Propriedades texturais dos catalisadores impregnados com vanádio.

Catalisador	V (% em massa)	V_{micro} (cm^3/g) ^a	V_{meso} (cm^3/g) ^b	Área externa (m^2/g)
[1V]Si-FER	0,8	0,105	0,002	2,5
[5V]Si-FER	4,5	0,103	0,006	14,5
[10V]Si-FER	7,9	0,085	0,019	29,2
[1V] Si-ITQ-6	1,0	0,030	1,904	1026,5
[5V] Si-ITQ-6	4,7	0,030	1,335	724,4
[10V] Si-ITQ-6	9,7	0,029	1,037	522,5

^avolume de microporos. ^bvolume de mesoporos.

Os espectros na região do infravermelho dos suportes e catalisadores desidratados a 400 °C são mostrados na Figura 43A. As intensidades dos espectros foram normalizadas pelas vibrações Si-O-Si da estrutura presentes entre 1550 e 2100 cm^{-1} . Nos materiais baseados no suporte Si-ITQ-6, dois sinais são observados na região das hidroxilas, em $\sim 3740 \text{ cm}^{-1}$ relacionados aos grupos silanol isolados, gerados a partir da esfoliação do precursor lamelar, e uma banda larga em $\sim 3665 \text{ cm}^{-1}$ relacionada silanóis duplos interagindo por ligação de hidrogênio.(175) Após a impregnação a banda referente aos silanóis isolados diminuíram gradualmente com o aumento na porcentagem de vanádio impregnado

(Figura 43B). A banda referente aos silanóis duplos permanece inalterada nos materiais suportados em Si-FER até uma impregnação de 5% de vanádio, e diminui na amostra com 10%, provavelmente associado a um alto recobrimento da superfície do suporte. As diferenças observadas nos espectros de infravermelho na região das hidroxilas claramente sugerem que as espécies VO^{2+} na solução tem preferência por se ancorar e reagir com grupos silanol isolados dos suportes facilitando a formação de espécies isoladas no suporte Si-ITQ-6.

Os perfis de redução a temperatura programada em H_2 para os catalisadores suportados e o óxido de vanádio puro na faixa de temperatura entre 100 e 700 °C são mostrados na Fig. 9. Para todas as amostras impregnadas somente um pico de redução foi identificado, provavelmente associado a redução do V^{5+} para V^{4+} , e um aumento gradual na temperatura de redução com o aumento da porcentagem de vanádio impregnado pode ser notado. Comparando as amostras [1V]Si-FER e [1V]Si-ITQ-6 uma mesma temperatura de redução, 445 °C, foi observada. Pode-se concluir, que nessas amostras as espécies de vanádio estão altamente dispersas e as diferenças de porosidade dos suportes não são significantes nesse caso. Quando a porcentagem aumenta a influência da porosidade do suporte se torna evidente com o aumento da temperatura de redução para 490 e 515 °C nas amostras [5V]Si-FER e [10V]Si-FER, respectivamente. Os picos de redução nesses

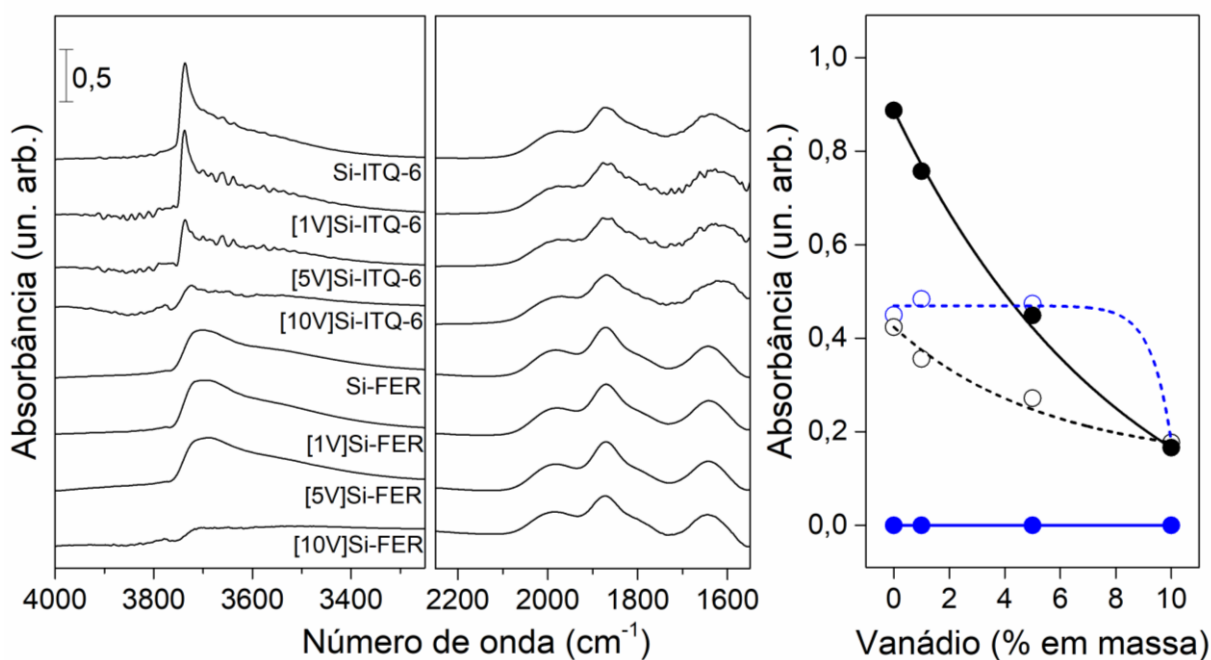


Figura 43 - (A) Espectros na região do infravermelho para as amostras desidratadas a 350 °C (B) Absorbância no infravermelho dos grupos silanol isolados (símbolos preenchidos) e dos grupos silanol próximos interagindo por ligações de hidrogênio (símbolos abertos) para os catalisadores Si-FER (em azul) e Si-ITQ-6 (em preto).

Fonte: O Autor.

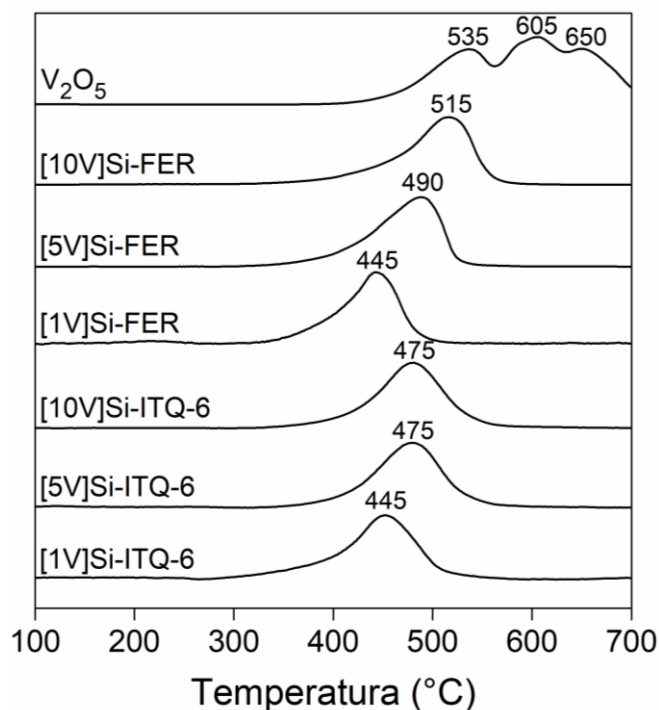


Figura 44 - Perfis de redução a temperatura programada para os catalisadores impregnados e o pentóxido de vanádio.

Fonte: O Autor.

catalisadores são muito próximos dos observados no V_2O_5 puro e sugerem a formação de aglomerados de óxido na superfície do suporte. O aumento nas temperaturas de redução para os aglomerados cristalinos de V_2O_5 está relacionado com a baixa acessibilidade aos átomos de vanádio na rede dessas estruturas. Comparando a quantidade de H_2 consumido (Tabela 9) um aumento gradual com a quantidade de vanádio impregnado foi observado, como já era esperado para esses materiais, a não foram encontradas diferenças consideráveis para os diferentes suportes em mesmas porcentagens de vanádio.

A dispersão das espécies de vanádio formadas na superfície dos materiais foi estudada por espectroscopia na região do UV-Visível com uso de reflectância difusa e

Tabela 9 - Propriedades ácidas e consumo de H_2 dos catalisadores impregnados com vanádio.

Catalisador	Sítios ácidos totais ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}/\text{g}$)	mol $\text{NH}_3/\text{mol V}$	Consumo de H_2 ($\mu\text{mol}/\text{g}$)
[1V]Si-FER	7,2	0,05	0,12
[5V]Si-FER	116,3	0,13	0,92
[10V]Si-FER	75,7	0,05	1,40
[1V] Si-ITQ-6	71,0	0,36	0,17
[5V] Si-ITQ-6	255,3	0,28	0,97
[10V] Si-ITQ-6	196,3	0,10	1,44

absorção de raios X na região de XANES e EXAFS. Os espectros na região do UV-visível ilustrados na Figura 45 mostraram três diferentes regiões, que correspondem a formação de espécies monoméricas (VO_4 em $\sim 250\text{-}300\text{ nm}$) e oligoméricas (VO_x em $\sim 350\text{-}400\text{ nm}$) de vanádio tetracoordenado no estado de oxidação $5+$, e aglomerados de V_2O_5 pentacoordenados ($\sim 470\text{-}500\text{ nm}$). Os comprimentos de onda em que ocorrem as transferências de carga do oxigênio para o V^{5+} nestas espécies foi determinado com base em estudos prévios da literatura para materiais suportados com vanádio.(182) Os três catalisadores suportados em Si-FER, apresentaram bandas correspondentes a formação de espécies monoméricas isoladas VO_4 , coordenadas tetraedricamente, e também espécies oligoméricas VO_x com simetria tetraédrica distorcida. Deslocamentos na banda referente as espécies oligoméricas foram observados a medida que a quantidade de vanádio impregnada no material aumentou, devido a formação de aglomerados V_2O_5 . No caso dos materiais suportados em Si-ITQ-6, um pequeno deslocamento da banda VO_x foi observado para a amostra [10V]Si-ITQ-6, evidenciando o que pode ser o início da formação de pequenos cristaltos V_2O_5 devido ao aumento excessivo de tamanho nas cadeias oligoméricas de vanádio. As bandas de absorção referentes a transferências de carga d-d do vanádio, características das espécies VO_2 (V^{4+}), normalmente observadas em comprimentos de onda maiores (625 nm para a transição $b_2(d_{xy}) \rightarrow b_1(d_{x^2-y^2})$ e 770 nm para a transição $b_2(d_{xy}) \rightarrow e(d_{xy}, d_{yz})$) não estão presentes nos espectros dos catalisadores, confirmando que todo o V^{4+} presente no sal precursor (VOSO_4) foi oxidado durante a calcinação dos materiais.

Os resultados de espectroscopia de absorção de raios X próximos a borda K do

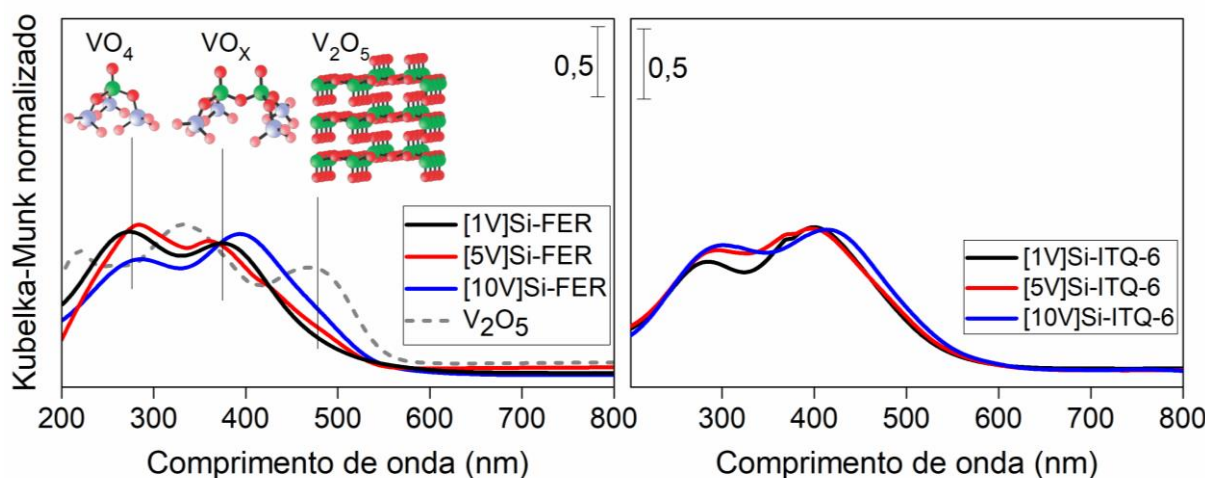


Figura 45 - Espectros na região do UV-Visível com refletância difusa para os catalisadores impregnados com suporte Si-FER e Si-ITQ-6.

Fonte: O Autor.

vanádio (região de XANES) para os catalisadores e para o pentóxido de vanádio são apresentados na Figura 46 A. Nestes materiais, o pico da pré-borda é gerado em, aproximadamente, 5470 eV, gerado devido a transição dipolo-proibido dos orbitais 1s para 3d, fornece um indicativo do grau de distorção dos átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação, que são afetados pelo grau de hibridização entre os orbitais 2p e 3d. quando o grau de hibridização aumenta, a distância entre os átomos de oxigênio vizinhos se torna menor e a intensidade do pico de pré-borda aumenta.(183,184) Todos os catalisadores impregnados apresentaram intensidades do pico de pré-borda similares ao do V_2O_5 , mostrando que as simetrias presentes nas espécies de vanádio dos materiais não apresentam variações de distorção consideráveis. As oscilações após a borda de absorção (começando em, aproximadamente, 5485 eV) são relacionadas as transições permitidas por dipolo dos orbitais 1s para 4p.(184,186) A intensidade dessas oscilações aumenta com a formação de óxido de vanádio cristalino, como pode ser observado no espectro da amostra V_2O_5 . Para o caso dos catalisadores suportados em Si-ITQ-6, somente o material [10V]Si-ITQ-6

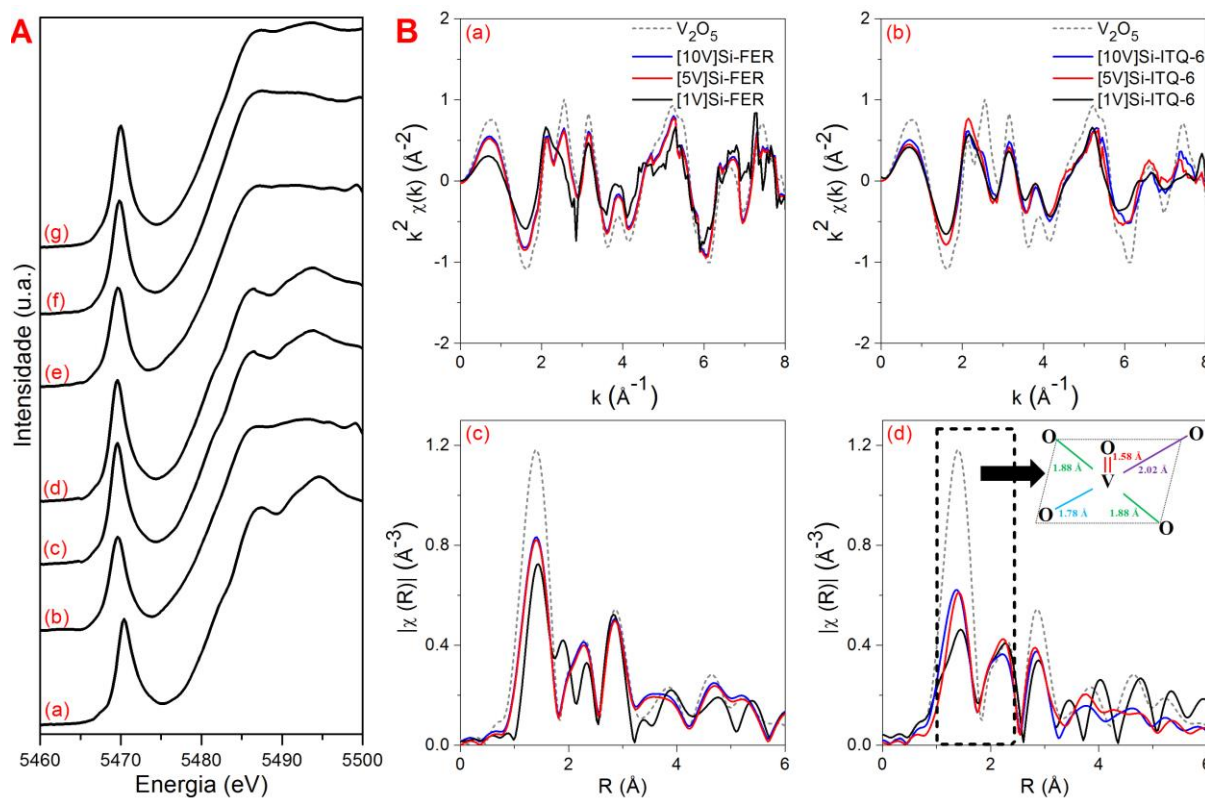


Figura 46 - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES na borda K de absorção do vanádio para o óxido padrão (a) V_2O_5 e as amostras impregnadas (b) [1V]Si-FER, (c) [5V]Si-FER, (d) [10V]Si-FER, (e) [1V]Si-ITQ-6, (f) [5V]Si-ITQ-6 e (g) [10V]Si-ITQ-6. (B) Espectros de EXAFS para o padrão V_2O_5 e as amostras impregnadas no suporte tridimensional (a) Si-FER e no lamelar (b) Si-ITQ-6, e as respectivas transformadas de Fourier para amostras impregnadas em (c) Si-FER e (d) Si-ITQ-6.

Fonte: O Autor.

apresentou uma oscilação leve nessa região, refletindo a formação de pequenos cristалitos de pentóxido de vanádio. As amostras [5V]Si-FER, [10V]Si-FER apresentaram oscilações de intensidades congruentes ao V_2O_5 nessa região, sugerindo a formação de quantidades consideráveis do óxido na superfície destes catalisadores.

Os espectros de EXAFS dos catalisadores impregnados e do pentóxido de vanádio são apresentados na Figura 46ab. São observadas diferentes amplitudes nas oscilações, com o V_2O_5 exibindo amplitudes maiores, comparado aos catalisadores, refletindo um alto grau de desordem causado pela dispersão na superfície dos materiais. No entanto, a comparação entre os sinais de EXAFS para as amostras impregnadas em Si-FER e Si-ITQ-6, revelou diferenças consideráveis na ordem a curta distância. Para uma melhor visualização, os espectros foram convertidos para o espaço em R utilizando a transformada de Fourier (Figuras 46cd). Para o V_2O_5 , a primeira esfera de coordenação é composta por um átomo de vanádio pentacoordenado pelo oxigênio, formando uma pirâmide tetragonal distorcida, com distancias entre os átomos de oxigênio e o vanádio entre 1,58 e 2,02 Å. A distância para o átomo no ápice da pirâmide, uma ligação V=O, é 1,58 Å, enquanto as distancias das quatro ligações V-O na base da pirâmide são 1,78, 1,78, 1,88 e 2,02 Å. (184,187) As amostras impregnadas claramente mostraram menor intensidade na região da primeira esfera de coordenação dos espectros, sugerindo que uma fração dessas ligações está ausente, comparadas ao V_2O_5 *bulk*, independentemente da quantidade de vanádio dispersa nos suportes. Isso ocorre, provavelmente, devido a formação de espécies VO_4 e VO_x de coordenação tetraédrica que apresentam três ligações V-O e uma ligação V=O. Essa tendência observada, é confirmada pelos resultados do melhor ajuste dos espectros de EXAFS para os catalisadores V_2O_5 , [5V]Si-FER e [5V]Si-ITQ-6 apresentados na Figura 47 e na Tabela 10. O procedimento para o ajuste utilizou três parâmetros principais: o deslocamento dos comprimentos de ligação dos valores teóricos (ΔR), os fatores de Debye-Waller (σ^2) e o número de coordenação (N_C) para a primeira esfera de coordenação considerando a ligação V=O e um valor médio para as ligações V-O. Os parâmetros S_0^2 e ΔE_0 foram determinados pelo melhor ajuste do V_2O_5 de referência e fixados para as amostras [5V]Si-FER e [5V]Si-ITQ-6. Analisando os resultados pode-se observar uma tendência na diminuição do número de coordenação médio para as ligações V-O, do V_2O_5 para os catalisadores suportados em Si-FER e Si-ITQ-6, confirmando a hipótese da mudança de simetria nos sítios de vanádio dispersos em relação aos cristалitos de pentóxido de vanádio. Desta forma, a diminuição gradual nos sinais correspondentes a primeira esfera de

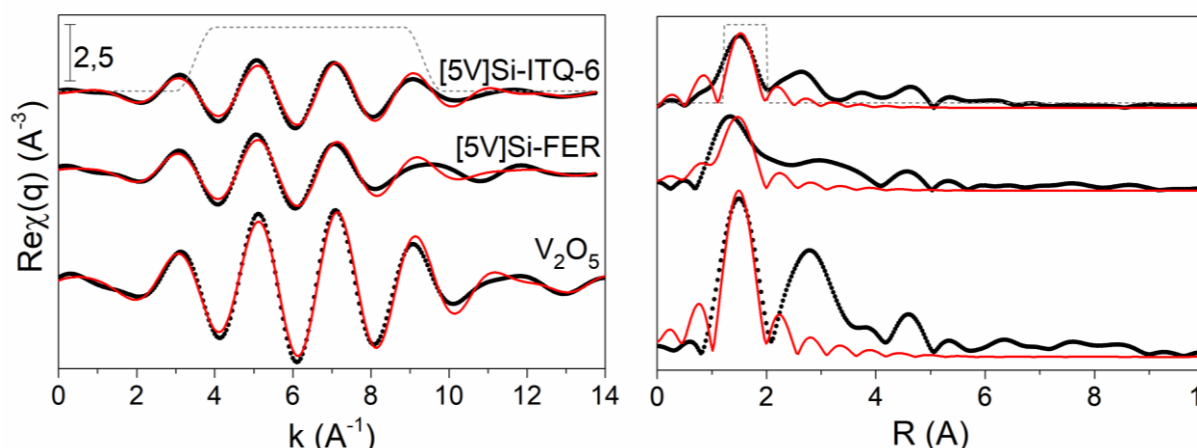


Figura 47 - Comparação entre os espectros experimentais filtrados de EXAFS e o ajuste teórico para a primeira esfera de coordenação dos catalisadores V_2O_5 , [5V]Si-FER e [5V]Si-ITQ-6.

Fonte: O Autor.

Tabela 10 - Resultados para o melhor ajuste do EXAFS para os catalisadores V_2O_5 , [5V]Si-FER e [5V]Si-ITQ-6.

Catalisador	Ligação	N _c	R (Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2) (10^{-3})$	E ₀ (eV)	R _F
V_2O_5	V=O	$1,0 \pm 0,1$	$1,58 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,03$	$1,81 \pm 1,60$	0.025
	V-O	$4,0 \pm 0,1$	$1,83 \pm 0,03$	$0,25 \pm 0,12$		
[5V]Si-FER	V=O	$0,68 \pm 0,27$	$1,62 \pm 0,06$	$1,7 \pm 2,7$	$0,09 \pm 2,17$	0.048
	V-O	$2,43 \pm 0,21$	$1,84 \pm 0,01$	$4,9 \pm 1,5$		
[5V] Si-ITQ-6	V=O	$0,69 \pm 0,19$	$1,60 \pm 0,04$	$0,39 \pm 3,52$	$0,45 \pm 1,86$	0.049
	V-O	$1,68 \pm 0,05$	$1,83 \pm 0,01$	$0,91 \pm 0,14$		

coordenação (1,78-2,02 Å) para os catalisadores impregnados em Si-FER e Si-ITQ-6 comparados ao V_2O_5 , refletem na formação de maiores quantidades de espécies de vanádio dispersas na superfície.

A partir das evidências combinadas, fornecidas pela difração de raios X, espectroscopia na região do UV-visível, redução a temperatura programada em atmosfera de H_2 e espectroscopia de absorção de raios X, é possível concluir que as espécies VO_4 e VO_x estão presentes em todos os catalisadores impregnados, porém a escolha do suporte tem diferentes efeitos na dispersão. Quando o material microporoso Si-FER é utilizado como suporte, em uma concentração de vanádio de 5% em massa, quantidades consideráveis de aglomerados V_2O_5 são encontrados na superfície. Ao utilizar o material micro/mesoporoso Si-ITQ-6 como suporte, pequenas quantidades de aglomerados de V_2O_5 são encontrados somente em concentrações a partir de 10% em massa de vanádio impregnado.

Os perfis de dessorção de amônia a temperatura programada são ilustrados na

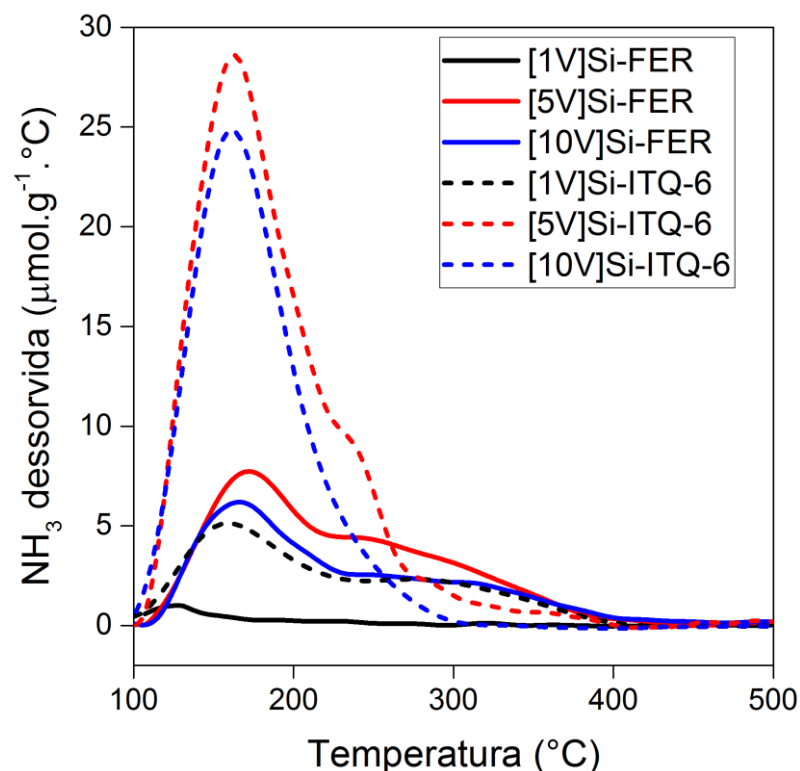


Figura 48 - Perfis para a dessorção de amônia a temperatura programada nos catalisadores impregnados com suporte Si-FER e Si-ITQ-6.

Fonte: O Autor.

Figura 48 e, para todos os catalisadores foi identificada a presença sítios ácidos fracos e moderados, com uma completa dessorção da amônia na faixa de 100-400 $^{\circ}\text{C}$. Para as amostras contendo a mesma quantidade de vanádio, as suportadas em Si-ITQ-6 apresentaram uma quantidade superior de amônia dessorvida em relação as suportadas em Si-FER, em todos os casos, como se observa na Tabela 9. Em ambos os suportes utilizados, as amostras contendo 5% de vanádio apresentaram uma quantidade maior amônia dessorvida que as amostras contendo 10% de vanádio. Esse aumento não linear na quantidade de sítios ácidos com o aumento na quantidade de vanádio no catalisador ($\text{mol NH}_3/\text{mol V}$ na Tabela 9), sugerem uma influência considerável das espécies de vanádio distribuídas na superfície do catalisador no número total de sítios disponíveis para reagir. Analisando essas informações, juntamente com as informações fornecidas pelas análises de UV-Vis com reflectância difusa e absorção de raios X, pode-se concluir que o aumento na concentração de vanádio e, conseqüentemente, a formação de espécies oligoméricas maiores e aglomerados de V_2O_5 , estão contribuindo para a diminuição do número efetivo de sítios ativos, ou seja, a presença de sítios próximos está afetando a capacidade de adsorção de reagentes por sítio ativo.

4.2.2 Avaliação *in situ* da dinâmica redox dos sítios de vanádio durante reações de oxidação seletiva

Os catalisadores foram submetidos a um estudo detalhado por espectroscopia na região do infravermelho e absorção de raios X na região de XANES, ambas as técnicas realizadas *in situ* durante a oxidação seletiva do metanol a formaldeído, a fim de avaliar as diferenças em adsorção de reagentes e produtos e formação de intermediários de reação na superfície dos catalisadores, e como as diferenças de dispersão das espécies de vanádio observadas nas caracterizações prévias afetam o estado de oxidação do sítio ativo e sua capacidade de recuperar sua forma oxidada durante a reoxidação dos catalisadores. Nessa reação, o metanol é adsorvido em um sítio de vanádio e dissociado em grupos metóxi ($\text{CH}_3\text{O}-$) e hidroxila. O grupo metóxi intermediário é oxidado em formaldeído juntamente com a formação de uma molécula de água.(188) Durante a reação, o vanádio é reduzido devido a vacância de oxigênio gerada na estrutura do catalisador e é reoxidado pela migração e subsequente preenchimento da vacância por oxigênio molecular, como descrito no mecanismo de Mars van Krevelen, discutido anteriormente. As etapas da oxidação do metanol a formaldeído são mostradas na Figura 49.

As Fig. 10 e 11 apresentam os espectros na região do infravermelho para maiores e menores comprimentos de onda, respectivamente, adquiridos durante 1 h de reação em diferentes temperaturas usando os catalisadores [5V]Si-ITQ-6 (Figuras 50A e 51A) e [5V]Si-FER (Figuras 50B e 51B). Em todas as temperaturas estudadas o intermediário mais abundante identificado foi a espécie metóxi adsorvida em sítios de vanádio ($\text{V}-\text{OCH}_3$) evidenciado pelas bandas 2933, 2980 e 2832 cm^{-1} correspondendo aos modos de

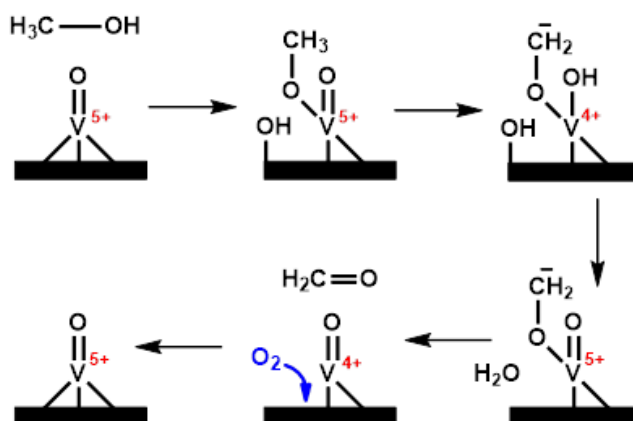


Figura 49 - Etapas simplificadas da oxidação seletiva do metanol para formação de formaldeído e regeneração do sítio catalítico.

Fonte: O Autor.

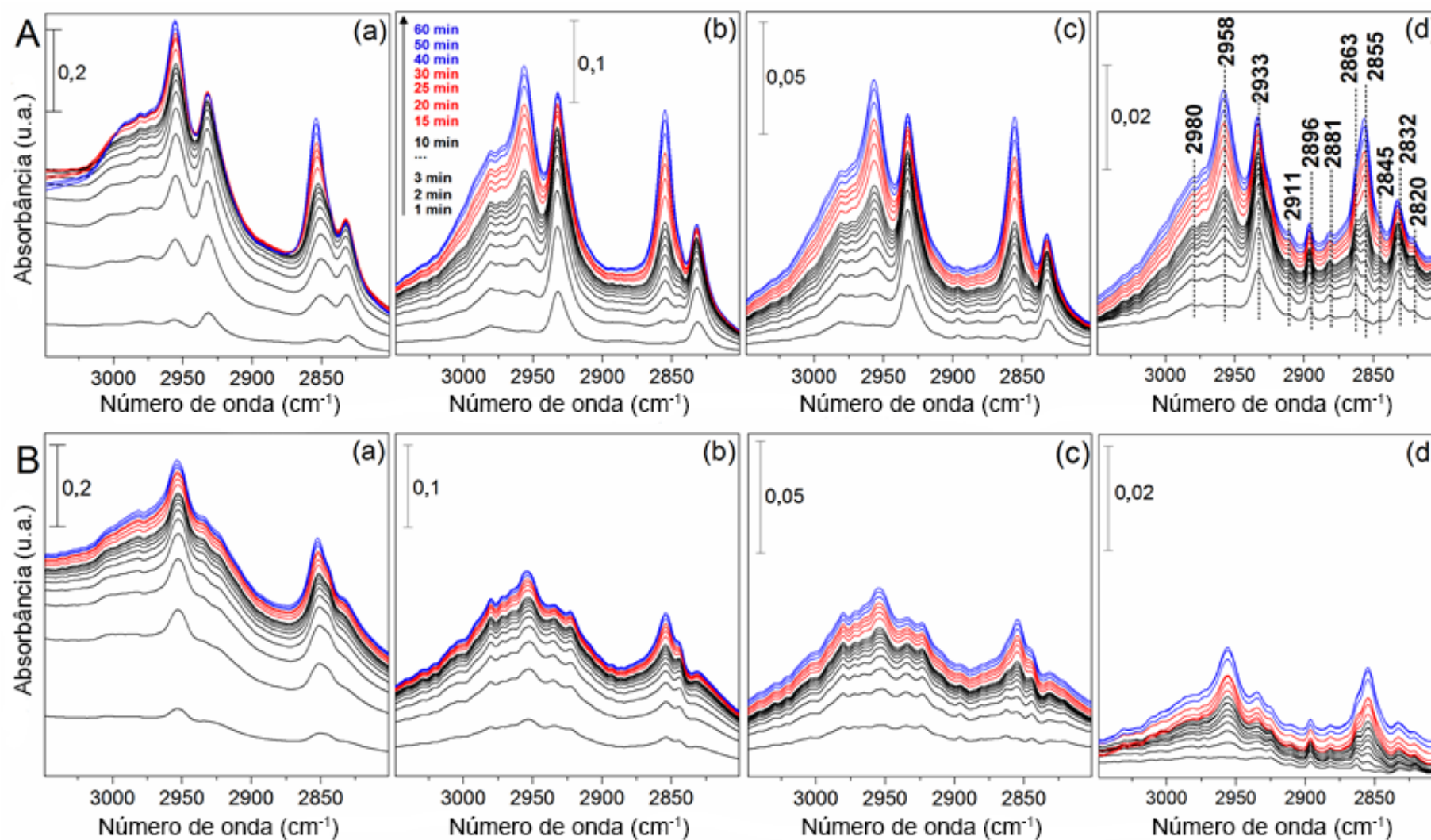


Figura 50 - Espectros na região do infravermelho para altos números de onda das amostras (A) [5V]Si-ITQ-6 and (B) [5V]Si-FER durante 1 h de reação do metanol a (a) 70, (b) 150, (c) 250 and (d) 350 °C em ar.

Fonte: O Autor.

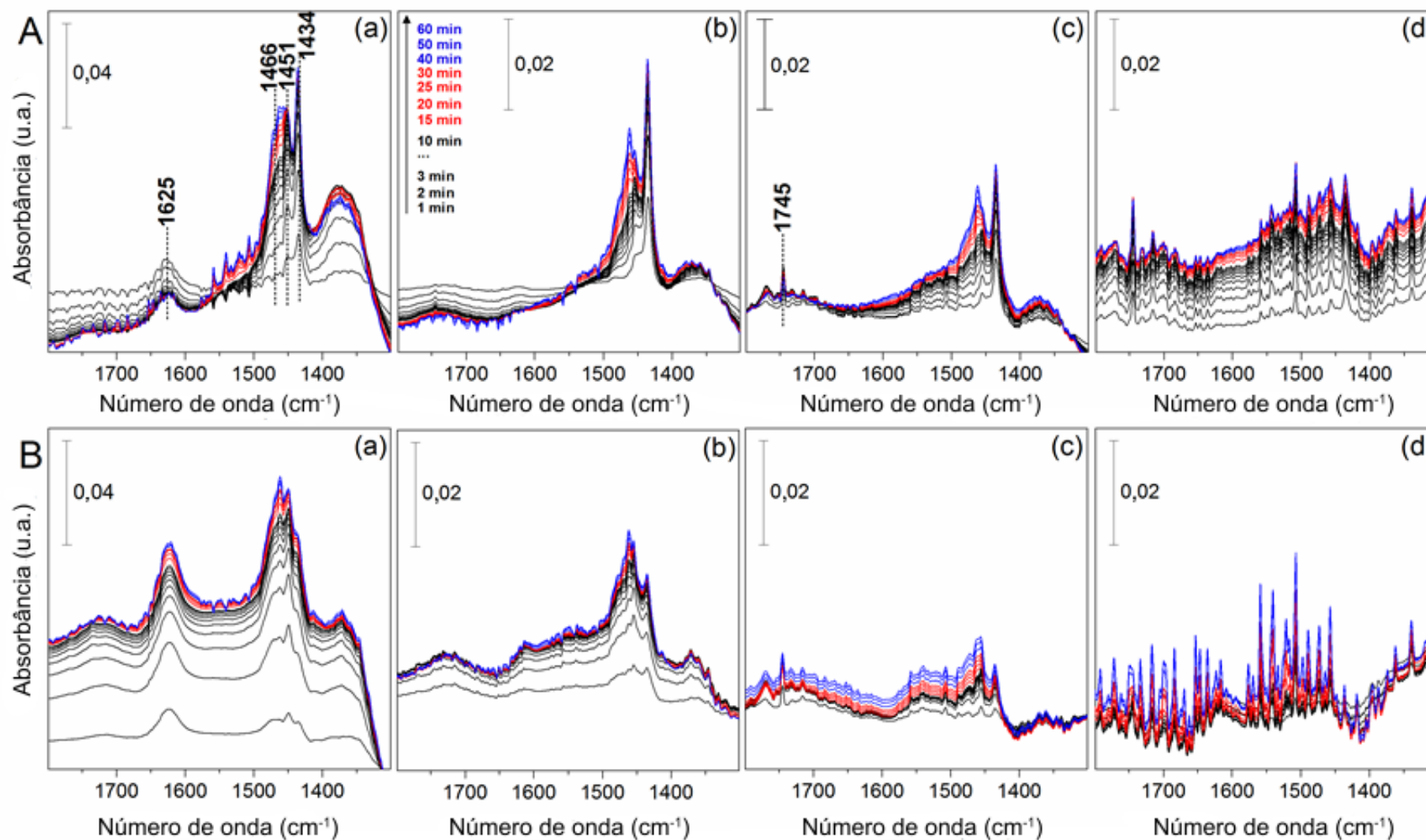


Figura 51 - Espectros na região do infravermelho para baixos números de onda das amostras (A) [5V]Si-ITQ-6 and (B) [5V]Si-FER durante 1 h de reação do metanol a (a) 70, (b) 150, (c) 250 and (d) 350 °C em ar.

Fonte: O Autor.

estiramentos simétrico e assimétrico $\nu(\text{CH}_3)$ e ao modo de ressonância de Fermi $2\delta_s(\text{CH}_3)$ dessas espécies, respectivamente. As bandas em 2958 e 2855 estão relacionadas aos modos de estiramento simétrico $\nu(\text{CH}_3)$ e ressonância de Fermi $2\delta_s(\text{CH}_3)$ do metanol molecular adsorvido na superfície do suporte confirmado pelas observações feitas através do espectro de infravermelho dos suportes nas mesmas condições reacionais.(189) A partir de 250 °C uma banda pequena em 2896 cm^{-1} aparece e está provavelmente associada a estiramentos simétricos C-H de espécies formato na superfície (HCOO^-) gerados pela re-adsorção do formaldeído produzido durante a reação.(190,191) Na região dos comprimentos de onda menores a presença de bandas em 1434 e 1451 cm^{-1} estão relacionadas a deformações simétricas e assimétricas $\delta(\text{CH}_3)$ das espécies metóxi, respectivamente. Comparando os dois catalisadores podem ser claramente observadas as diferenças em intensidade das bandas associadas as espécies metóxi. Considerando as implicações referentes a Lei de Beer em que as intensidades são proporcionais a concentração de intermediários metóxi na superfície, foi investigado como a razão entre a intensidade da banda em 2933 cm^{-1} associada as espécies V-OCH₃ e a intensidade (após 1 h de reação) da banda em 2958 cm^{-1} evoluem em função do tempo (Figura 52) nos catalisadores e observou-se que a razão de formação de espécies metóxi aumentou consideravelmente usando o suporte Si-ITQ-6, um efeito que, provavelmente, está associado com a alta acessibilidade e dispersão dos sítios

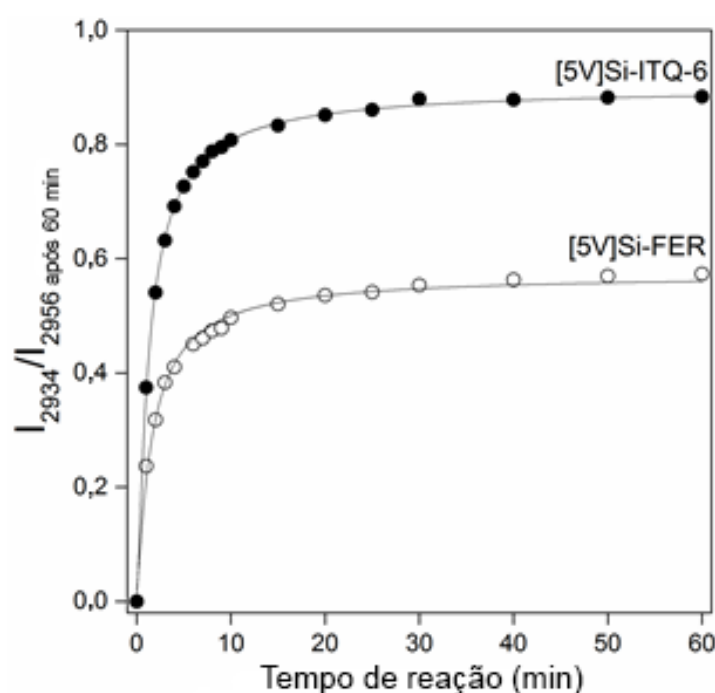


Figura 52 - Evolução com o tempo do sinal correspondente as espécies V-OCH₃ em relação ao sinal total das espécies Si-OCH₃ na superfície dos catalisadores.

Fonte: O Autor.

ativos nesses materiais.

As Figuras 53A, 54A, 55A, 56A, 57A e 58A apresentam os espectros de absorção de raios X na região de XANES coletados a cada, aproximadamente, 1,5 minutos, durante a oxidação do metanol, para catalisadores V_2O_5 , [5V]Si-FER e [10V]Si-ITQ-6, onde foram realizados dois ciclos de reação de 30 minutos, em atmosferas inerte (Figuras 53A, 54A e 55A) e oxidante (Figuras 56A, 57A e 58A), sendo que, após cada ciclo de reação foi realizado um ciclo de 30 minutos de reoxidação do catalisador, sempre em atmosfera oxidante (independente da atmosfera usada na reação). Podem ser notadas mudanças mais expressivas nos espectros durante a reação em atmosfera inerte, nas variações de intensidade e deslocamentos da pré-borda, borda e nas oscilações após a borda de absorção, que são características de transições entre estados de oxidação +4 e +5 do vanádio. A diminuição na intensidade da pré-borda e leve deslocamento para energias maiores, o deslocamento da borda para energias menores, e o desaparecimento das oscilações em 5487 e 5493 eV e o surgimento de uma única oscilação em 5490 eV após a borda, são características da transição do estado de oxidação +5 para +4. Para as reações em atmosfera oxidante os catalisadores apresentaram uma maior homogeneidade nos espectros, com poucas variações. A partir dos espectros de XANES obtidos foi realizada a combinação linear, utilizando como padrões de V^{4+} o óxido V_2O_4 e V^{5+} o óxido V_2O_5 . As Figuras 53B, 54B, 55B, 56B, 57B e 58B ilustram a distribuição das espécies V^{4+} e V^{5+} , obtidas através da combinação linear dos espectros durante as etapas de reação e reoxidação para os catalisadores estudados em diferentes composições de atmosfera. Nas reações realizadas em atmosfera inerte (Figuras 53B, 54B e 55B), nota-se uma rápida redução vanádio para o estado de oxidação +4 nos dois ciclos realizados, e o que diferencia os catalisadores é a capacidade de reoxidar, sendo que, o catalisador [5V]Si-ITQ 6 apresentou uma maior recuperação do estado de oxidação +5 após 30 minutos (~80% ao final do 1º ciclo e ~60% ao final do 2º ciclo), seguido por [5V]Si-FER (~50% ao final de ambos os ciclos) e pelo V_2O_5 (~30% ao final de ambos os ciclos). Outro fator a ser notado é a rápida recuperação do estado de oxidação +5 durante a reoxidação no catalisador [5V]Si-ITQ 6, onde mais de 60% dos sítios ativos de V^{4+} foram reoxidados nos primeiros minutos do 1º ciclo, como observado na Tabela 11. Essas diferenças estão associadas com aumento na velocidade preenchimento das vacâncias de oxigênio (segundo mecanismo proposto por Mars Van Krevelen) à medida que aumenta a dispersão nas espécies de vanádio. Para as reações tratadas em atmosfera oxidante (Figuras 56B, 57B e 58B), a alimentação constante de oxigênio molecular na reação permite o preenchimento das vacâncias e reoxidação das

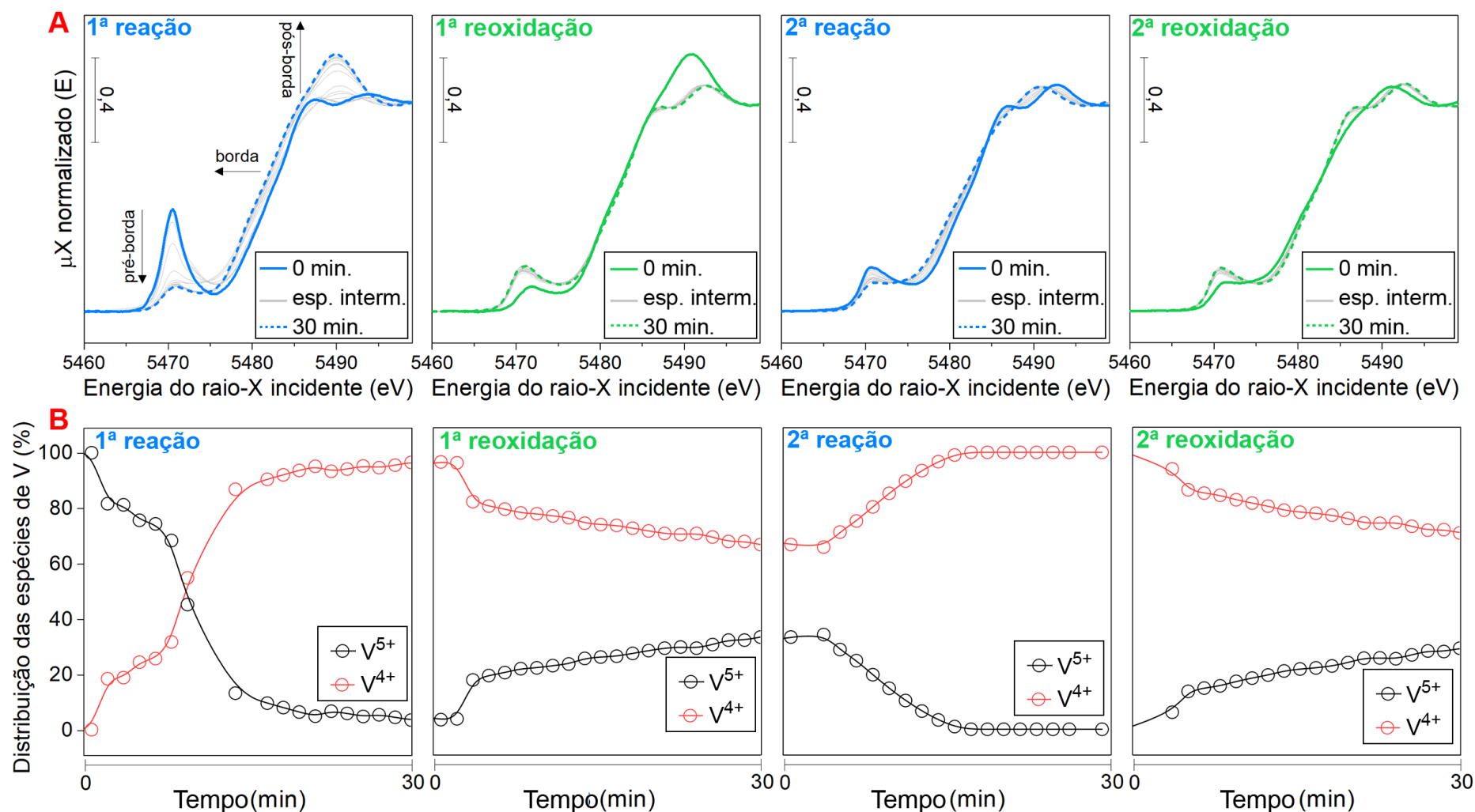


Figura 53 - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES coletados a cada 1,5 minutos, durante a oxidação do metanol, do catalisador V_2O_5 , em ciclos alternados de reação em atmosfera inerte e oxidação de 30 minutos cada um. (B) Especiação do vanádio no catalisador V_2O_5 durante os ciclos de reação em atmosfera inerte e reoxidação.

Fonte: O Autor.

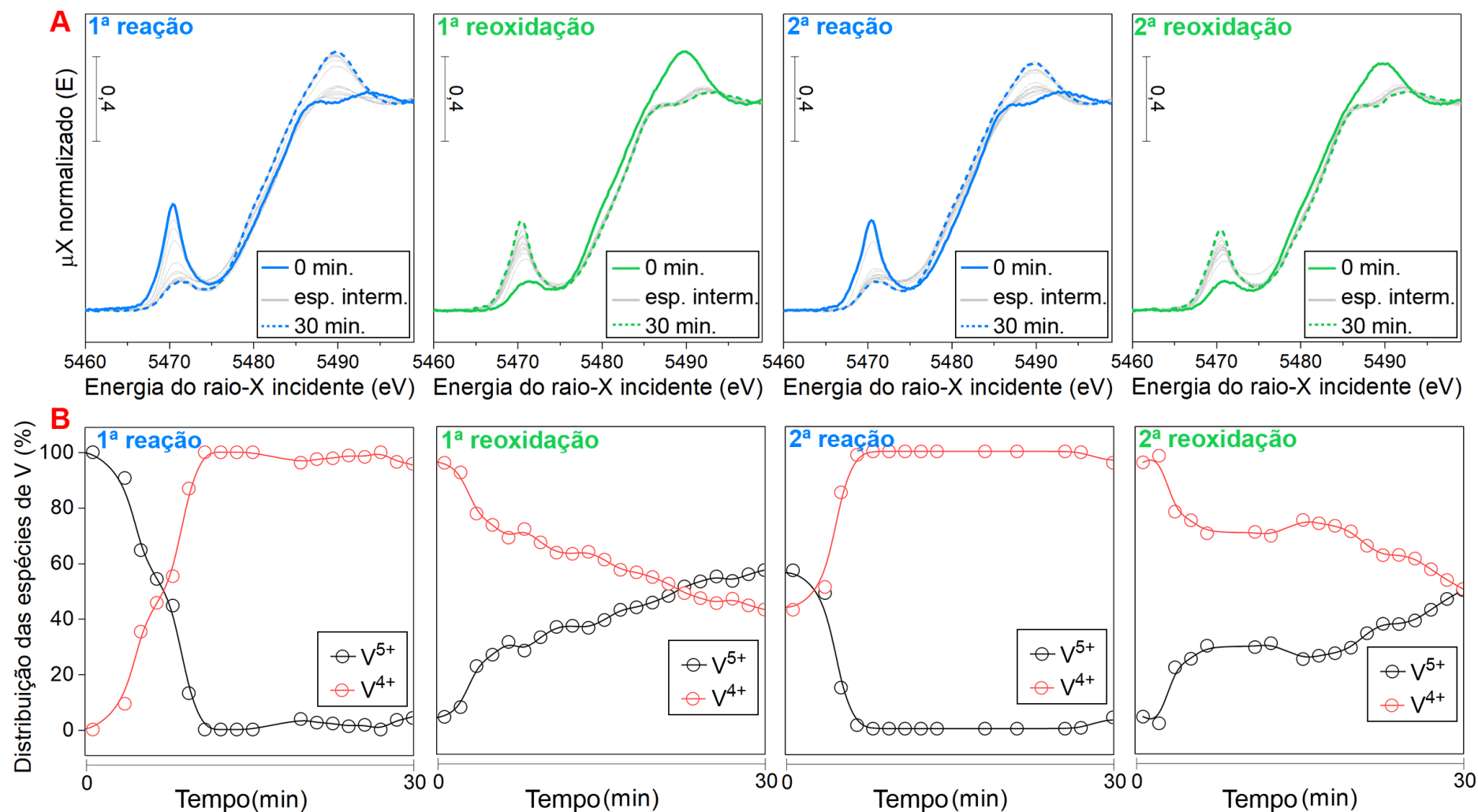


Figura 54 - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES coletados a cada 1,5 minutos, durante a oxidação do metanol, do catalisador [5V]Si-FER, em ciclos alternados de reação em atmosfera inerte e oxidação de 30 minutos cada um. (B) Especiação do vanádio no catalisador [5V]Si-FER durante os ciclos de reação em atmosfera inerte e reoxidação.

Fonte: O Autor.

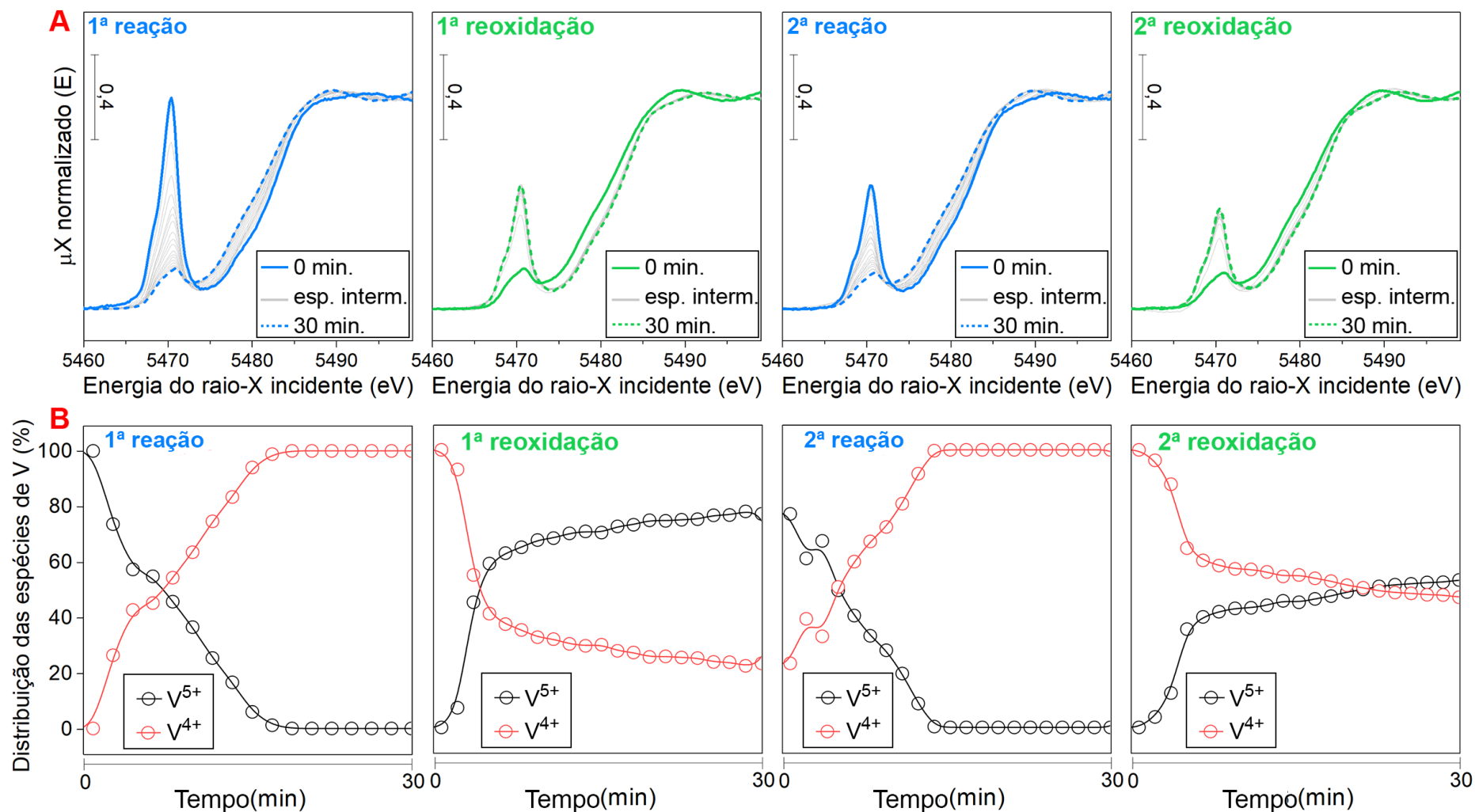


Figura 55 - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES coletados a cada 1,5 minutos, durante a oxidação do metanol, do catalisador [5V]Si-ITQ-6, em ciclos alternados de reação em atmosfera inerte e oxidação de 30 minutos cada um. (B) Espeiação do vanádio no catalisador [5V]Si-ITQ-6 durante os ciclos de reação em atmosfera inerte e reoxidação.

Fonte: O Autor.

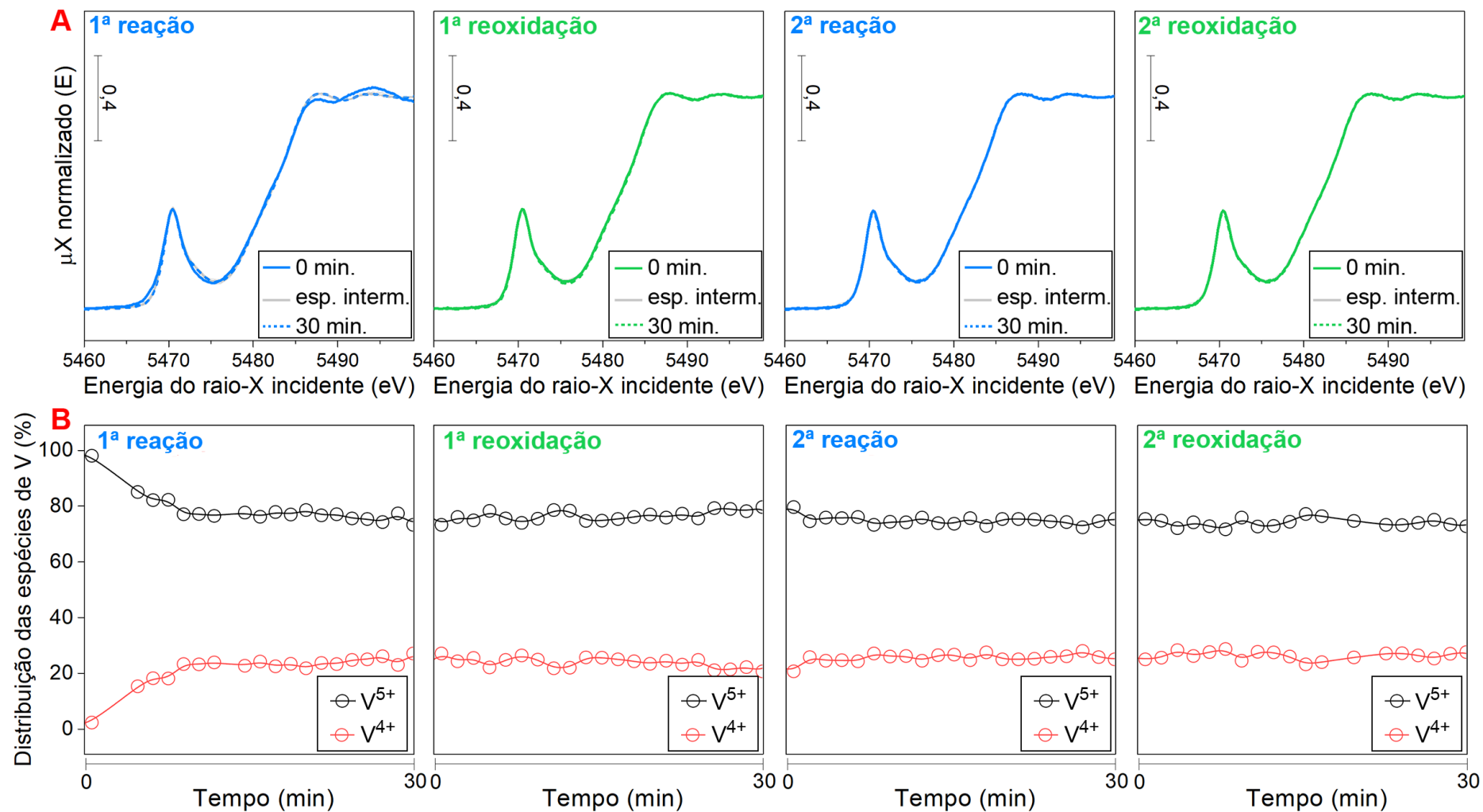


Figura 56 - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES coletados a cada 1,5 minutos, durante a oxidação do metanol, do catalisador V_2O_5 , em ciclos alternados de reação em atmosfera oxidante e oxidação de 30 minutos cada um. (B) Especificação do vanádio no catalisador V_2O_5 durante os ciclos de reação em atmosfera oxidante e reoxidação.

Fonte: O Autor.

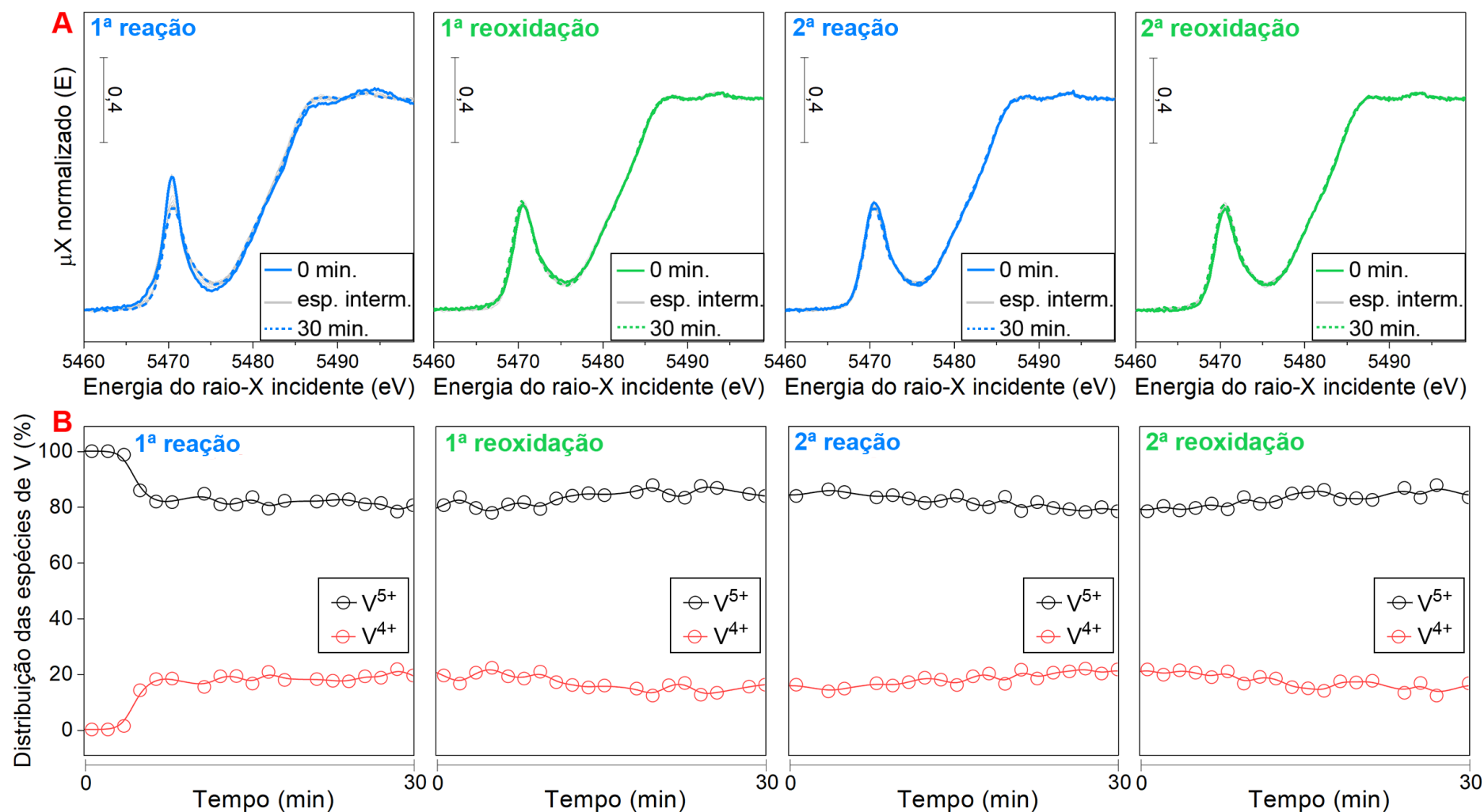


Figura 57 - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES coletados a cada 1,5 minutos, durante a oxidação do metanol, do catalisador [5V]Si-FER, em ciclos alternados de reação em atmosfera oxidante e oxidação de 30 minutos cada um. (B) Especificação do vanádio no catalisador [5V]Si-FER durante os ciclos de reação em atmosfera oxidante e reoxidação.

Fonte: O Autor.

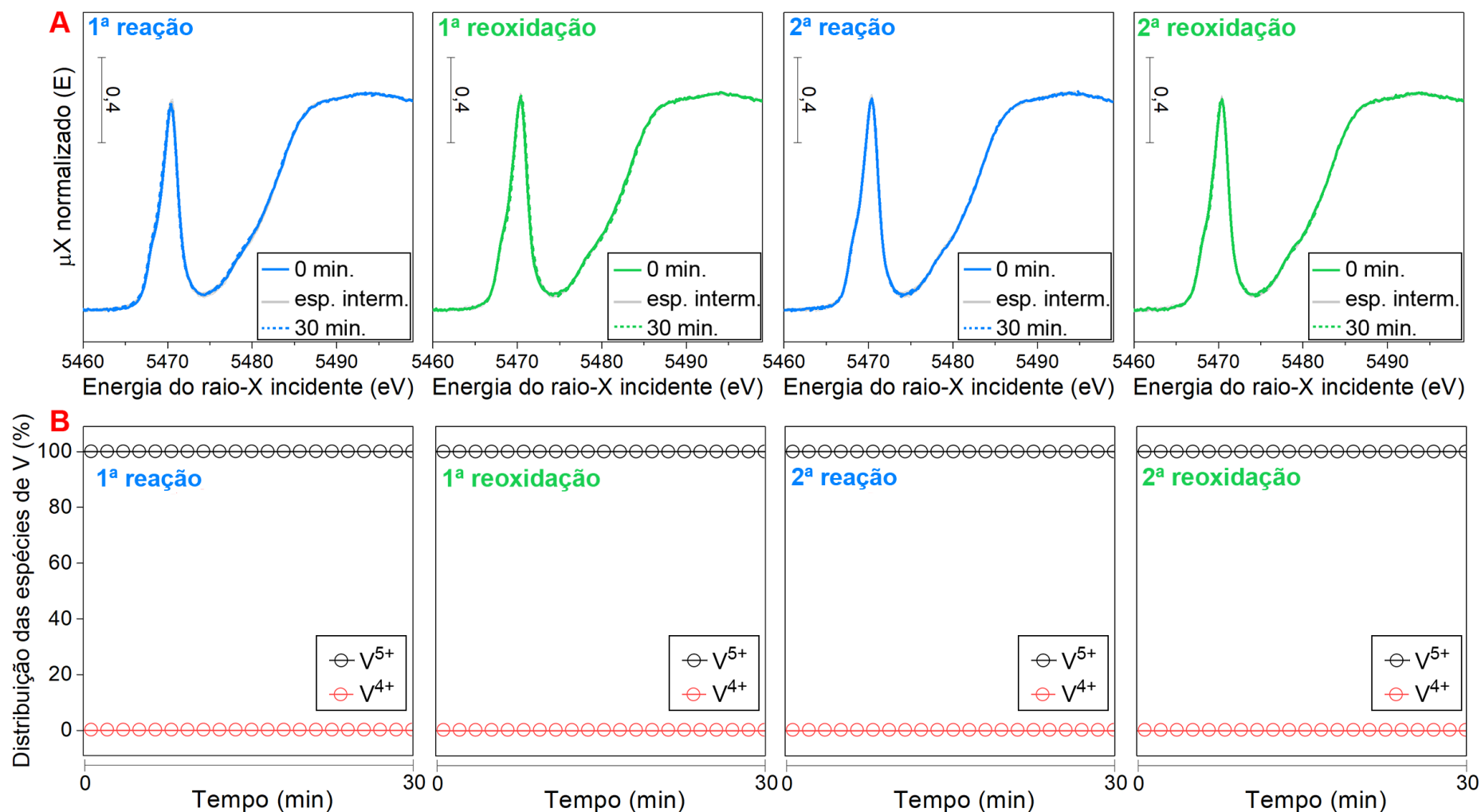


Figura 58 - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES coletados a cada 1,5 minutos, durante a oxidação do metanol, do catalisador [5V]Si-ITQ-6, em ciclos alternados de reação em atmosfera oxidante e oxidação de 30 minutos cada um. (B) Especificação do vanádio no catalisador [5V]Si-ITQ-6 durante os ciclos de reação em atmosfera oxidante e reoxidação.

Fonte: O Autor.

Tabela 11 - Informações sobre as etapas de reoxidação durante a reação do metanol.

Catalisador	1ª Reoxidação (1ª RO)		2ª Reoxidação (2ª RO)	
	Composição de V ⁵⁺ (%)		Composição de V ⁵⁺ (%)	
	após 1 min	após 30 min	após 1 min	após 30 min
V ₂ O ₅	20	35	15	25
[5%V]Si-FER	25	60	20	60
[5%V]Si-ITQ-6	60	80	40	60

espécies de vanádio durante todo o processo, estabelecendo um equilíbrio de 75% V⁵⁺/25% V⁴⁺ para V₂O₅, 85% V⁵⁺/15% V⁴⁺ para [5V]Si-FER e 100% V⁵⁺ para [5V]Si-ITQ-6. A alta dispersão no catalisador [5V]Si-ITQ-6 tornou a dinâmica redox do vanádio tão acelerada neste material que não foi possível identificar a presença de V⁴⁺ durante a reação em atmosfera oxidante.

Os produtos obtidos durante os testes com metanol *in situ*, utilizando absorção de raios X, foram analisados utilizando espectrometria de massas. Na Figura 59 são analisados os espectros de massas referentes a 3 produtos da reação, éter dimetílico, formaldeído e CO₂, que fornecem informações importantes sobre características dos catalisadores. O sinal referente ao formaldeído, produto da oxidação direta do metanol, aumenta rapidamente com o início da reação e se mantém constante durante a reação em atmosfera inerte. Em atmosfera oxidante o sinal continua crescente durante todo o processo, provavelmente devido ao equilíbrio V⁴⁺/V⁵⁺ estabelecido nessas condições. O sinal referente ao éter dimetílico, produto da condensação de duas moléculas de metanol é muito superior no catalisador [5V]Si-FER em relação ao catalisador [10V]Si-ITQ-6. Uma provável causa

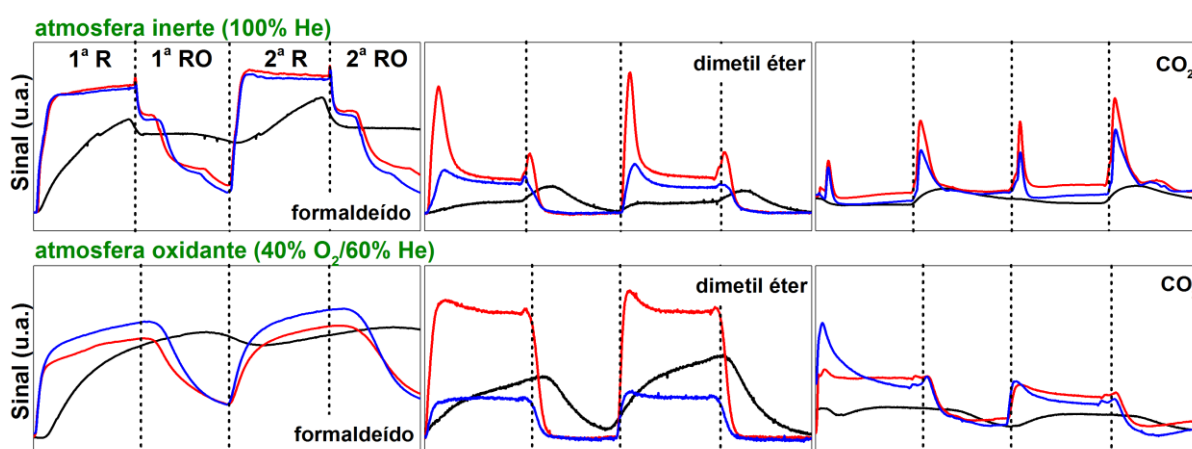


Figura 59 - Distribuição de produtos formados durante as etapas de reação e reoxidação dos catalisadores V₂O₅ (em preto), [5V]Si-FER (em vermelho) e [5V]Si-ITQ-6 (em azul) em atmosferas inerte e oxidante, acompanhada por espectrometria de massas.

Fonte: O Autor.

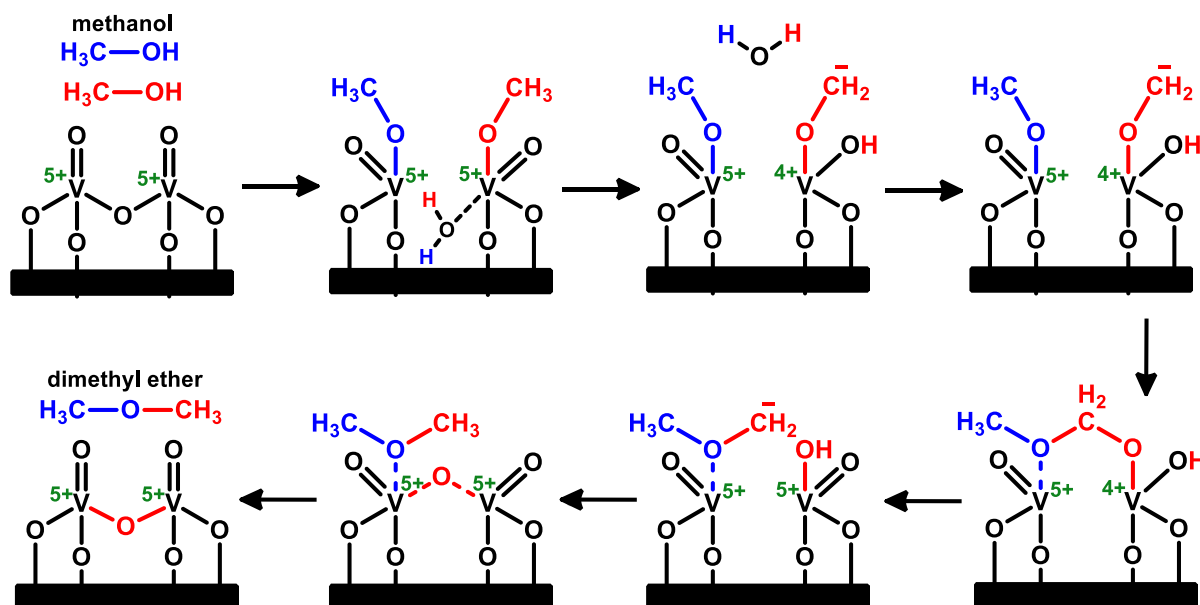


Figura 60 - Mecanismo proposto para a formação de éter dimetílico sobre sítios de vanádio adjacentes.

Fonte: O Autor.

dessa observação é que, esse produto necessita de sítios ativos próximos para ocorrer (adsorção de duas moléculas de metanol), como ilustrado na Figura 60, portanto sua formação será menos efetiva a medida que a dispersão do metal aumenta. Por ocorrer via desidratação em sítios de vanádio que apresentam acidez moderada (aspecto que favorece a ocorrência de reações em série), esse produto pode ser também responsável pela formação de coque no catalisador, por isso observamos seu rendimento cair durante a reação em atmosfera inerte, sendo que o coque formado, sofre decomposição para CO_2 somente na etapa de reoxidação, como mostrado no sinal do espectro referente a formação de CO_2 . Quando a reação é realizada em atmosfera oxidante, a formação de éter dimetílico permanece constante, e CO_2 é formado durante todo o processo, que deve ser em parte resultado da oxidação completa de parte do metanol pelo excesso de oxigênio, e em parte resultado da decomposição do coque formado no processo de produção do éter dimetílico, não havendo, portanto, o bloqueio dos sítios ativos por estes compostos carbonáceos, que causam a desativação.

4.2.3 Atividade catalítica na desidratação oxidativa do glicerol

A desidratação oxidativa do glicerol em uma única etapa foi realizada utilizando esse conjunto de catalisadores de maneira a comparar suas atividades com as obtidas para os vanadossilicatos na primeira etapa do trabalho. A Figura 61 mostra os resultados de

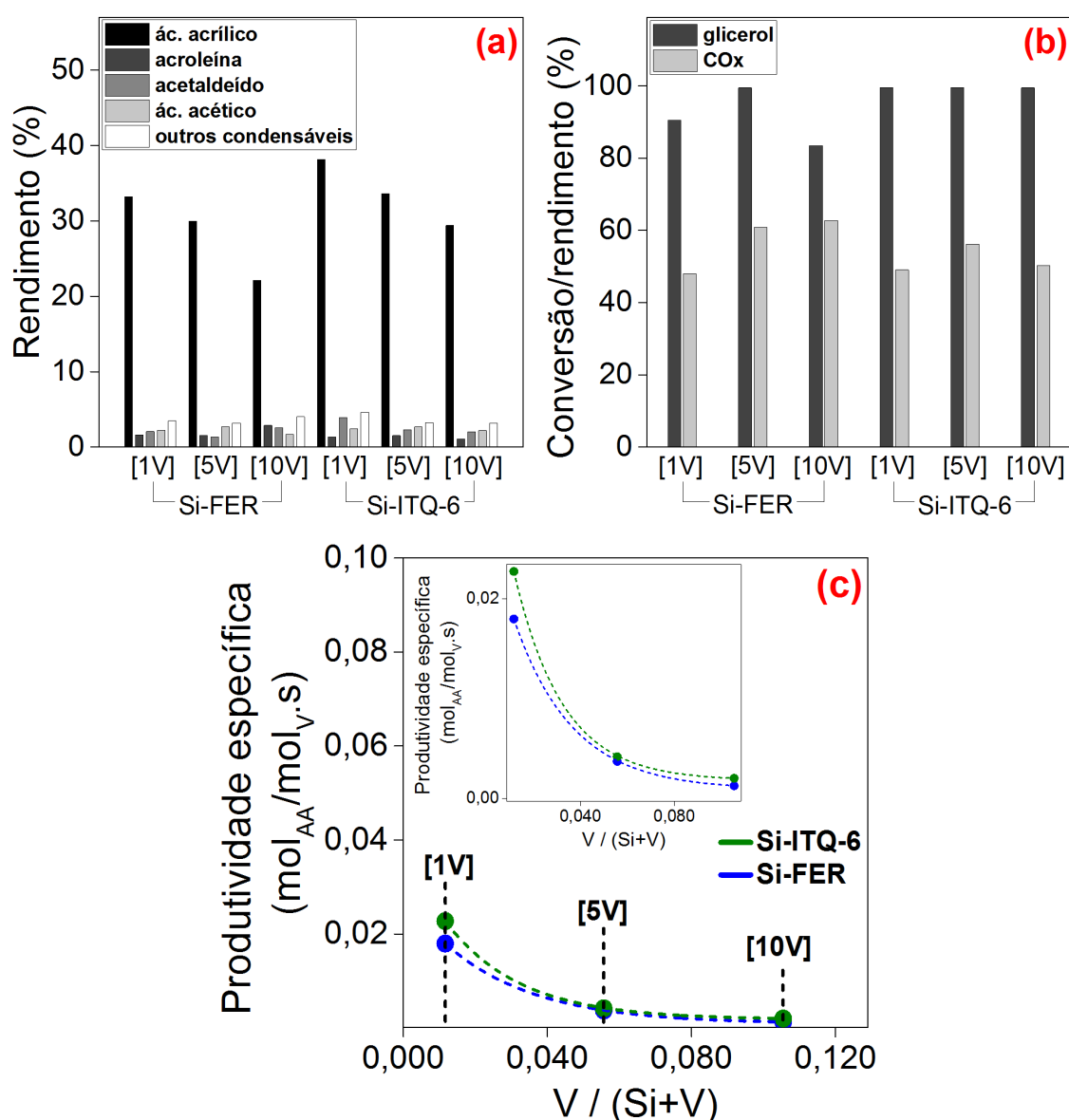


Figura 61 - (a) Rendimentos de produtos condensáveis, (b) conversão de glicerol e rendimento para CO_x e (c) produtividade específica obtidos para os catalisadores durante a desidratação oxidativa do glicerol em uma única etapa.

Fonte: O Autor.

rendimento para os produtos condensáveis da reação, conversão de glicerol e formação de CO_x, além de, ilustrar a produtividade específica de ácido acrílico por mol de vanádio nos catalisadores. Os materiais suportados em Si-ITQ-6 apresentaram rendimentos para ácido acrílico superiores em relação aos suportados em Si-FER em todas as porcentagens de impregnação e em ambos os casos o rendimento caiu a medida que a quantidade de vanádio no material aumentou. Comparando esses catalisadores baseado na produtividade específica (Figura 61c), que compara quantidade em mol produzida de ácido acrílico por mol de vanádio por segundo, nota-se que apesar do rendimento satisfatório, pela quantidade de vanádio presente nessas estruturas eles deveriam ser muito mais seletivos para ácido acrílico

quando comparados aos vanadossilicatos (Figura 38). A formação de espécies poliméricas e aglomerados de óxido de vanádio provavelmente prejudica a produtividade nesses materiais.

4.2.4 Atividade catalítica na cetalização do glicerol com acetona

Os catalisadores também foram aplicados na cetalização do glicerol com acetona para produção do solketal, um composto promissor para utilização como aditivo de combustíveis, como já mencionado anteriormente no trabalho. As conversões de glicerol utilizando os catalisadores impregnados nos suportes Si-FER e Si-ITQ-6 são apresentadas na Figura 62. A utilização dos materiais [1V]Si-FER e [1V]Si-ITQ-6 resultaram em conversões após 120 minutos de reação de, aproximadamente, 17 e 20%, respectivamente. As conversões muito similares apresentadas por esses catalisadores eram esperadas, devido ao alto grau de dispersão do vanádio na superfície de ambos os materiais. As baixas conversões estão relacionadas a pequena quantidade de vanádio impregnado, já que esses catalisadores apresentaram boas atividades ($\mu\text{mol}_{\text{glicerol}}/\text{mol}_{\text{vanádio.s}}$) quando comparados aos com quantidades superiores de vanádio impregnado, como pode ser observado na Figura 63. A aplicação dos catalisadores [5V]Si-FER e [10V]Si-FER resultaram em conversões de, aproximadamente, 60 e 50%, respectivamente, após 120 minutos de reação. Esses materiais apresentaram claramente o efeito negativo da presença de aglomerados de V_2O_5 na superfície do suporte na atividade do catalisador, durante a cetalização do glicerol. Uma maior conversão, após 120 minutos de reação, foi alcançada pelo catalisador [5V]Si-FER, apesar da menor quantidade de vanádio impregnado em relação ao [10V]Si-FER, provavelmente associada a presença de maiores quantidades de VO_4 e VO_x presentes na superfície que, como observado anteriormente pelos resultados de dessorção de amônia, contribuem positivamente no número de sítios ativos do catalisador que efetivamente participam da reação. Os catalisadores [5V]Si-ITQ-6 e [10V]Si-ITQ-6 apresentaram conversões de aproximadamente 60 e 70%, respectivamente, após somente 10 minutos de reação, e conversões finais, após 120 minutos, de 100% e 90% respectivamente. A comparação entre estes materiais com os suportados em Si-FER em mesmas quantidades de vanádio impregnado deixa claro o efeito positivo da dispersão e acessibilidade das espécies de vanádio presentes nos mesoporos dos catalisadores baseados no suporte Si-ITQ-6. Para este grupo de materiais, o catalisador [5V]Si-ITQ-6 apresentou conversões levemente superiores, ao final da reação, em comparação ao catalisador [10V]Si-ITQ-6, a mesma

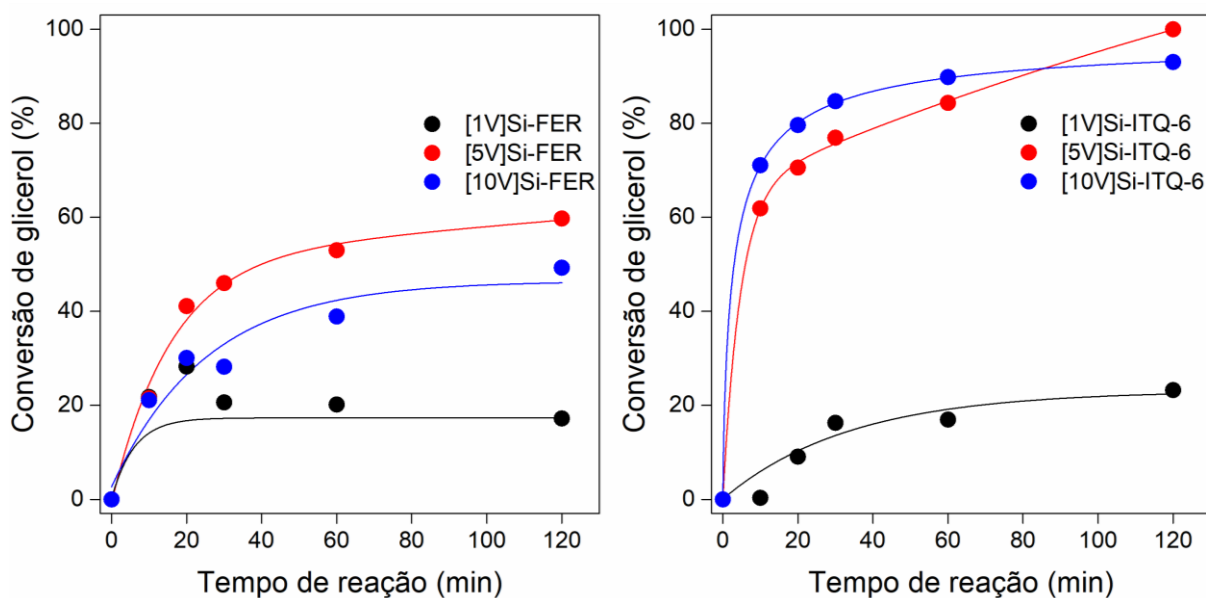


Figura 62 - Conversão de glicerol durante a catalização com acetona para os catalisadores de vanádio suportados em Si-FER e Si-ITQ-6.

Fonte: O Autor.

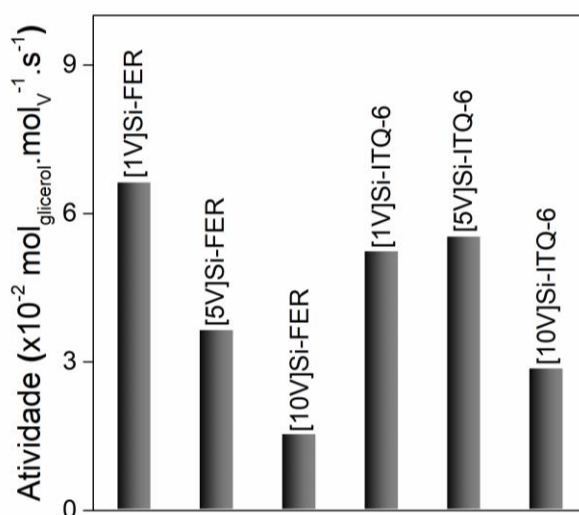


Figura 63 - Atividade média dos catalisadores após 1 h de reação.

Fonte: O Autor.

tendência observada para os materiais a baseados no suporte Si-FER, e esse efeito deve estar relacionado ao início da formação de pequenos cristalitos de V_2O_5 em [10V]Si-ITQ-6 como sugerido pelos resultados apresentados durante as caracterizações do catalisador. Sob as mesmas condições, foram realizadas as reações na ausência de catalisador (não quantificado), ou usando somente os suportes Si-FER e Si-ITQ-6, ou o V_2O_5 bulk, como apresentado na Tabela 12. Os resultados mostraram conversões muito baixas ou desprezíveis para esses materiais. Para fornecer uma avaliação comparativa sobre o desempenho destes catalisadores, duas zeólitas comerciais em suas formas ácidas, H-BEA ($\text{Si}/\text{Al} = 12,5$) e H-ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 25$), foram testadas nas mesmas condições de reação.

Tabela 12 - Conversão do glicerol e seletividade de produtos para os suportes Si-FER e Si-ITQ-6, V₂O₅, H-BEA e H-ZSM-5.

Catalisador	Conversão de glicerol (%)	Seletividade (%)	
		Solketal	Dioxan-5-ol
Si-FER	< 1	n.d	n.d.
Si-ITQ-6	< 1	n.d.	n.d.
V ₂ O ₅	12,1	90,8	9,2
H-BEA	62,8	96,4	3,6
H-ZSM-5	67,8	97,5	2,5

Comparando os resultados, os materiais [5V]Si-ITQ-6 e [10V]Si-ITQ-6 apresentaram maiores conversões, e pode-se concluir que a alta acidez nas zeólitas H-BEA e H-ZSM-5 está sendo comprometida pela presença de água, formada à medida que a reação evolui.(66)

A reação leva a formação de dois produtos, o solketal ((2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)-metanol), e um acetal cíclico com anel de 6 membros (2,2-dimetil-dioxan-5-ol). De acordo com a literatura(63,192), a formação desses compostos acontece através de um mecanismo em duas etapas, envolvendo sítios ácidos de Lewis ou Brønsted. Na primeira etapa, um álcool terciário é formado pela interação entre o grupo hidroxila terminal do glicerol e o grupo carbonila da acetona. A segunda etapa envolve a desidratação do álcool terciário sobre o sítio ácido, formando o íon carbônio que pode ser rapidamente atacado pelo grupo hidroxila secundário do glicerol, formando o solketal, ou pelo grupo hidroxila terminal do glicerol, formando o 2,2-dimetil-dioxan-5-ol.(63) Devido as repulsões estéricas associadas com a presença de grupos metila axiais no 2,2-dimetil-dioxan-5-ol, cálculos teóricos sugerem a formação preferencial do solketal para essa reação.(188) De fato, a maior parte dos trabalhos experimentais já publicados e também este trabalho, identificaram o solketal como produto majoritário da reação. Aplicando os catalisadores de vanádio impregnados em suportes silícicos Si-FER e Si-ITQ-6 na reação, uma tendência pode ser observada, em que a formação de solketal foi favorecida à medida que a conversão de glicerol aumentou, como pode ser observado na Figura 64, e para os catalisadores [5V] Si-ITQ-6 e [10V] Si-ITQ-6, que alcançaram as maiores conversões após 120 minutos, a seletividade para este produto foi muito próxima de 100%. O elevado número de sítios VO₄ nestes catalisadores provavelmente favoreceu a isomerização catalisada por ácido do 2,2-dimetil-dioxan-5-ol para formar o solketal.(193)

A estabilidade do catalisador [10V]Si-ITQ-6 foi avaliada por três reusos consecutivos nas mesmas condições de reação como ilustrado na Figura 65. O material foi separado da mistura de reação após 1 h e lavado utilizando dois diferentes solventes: água

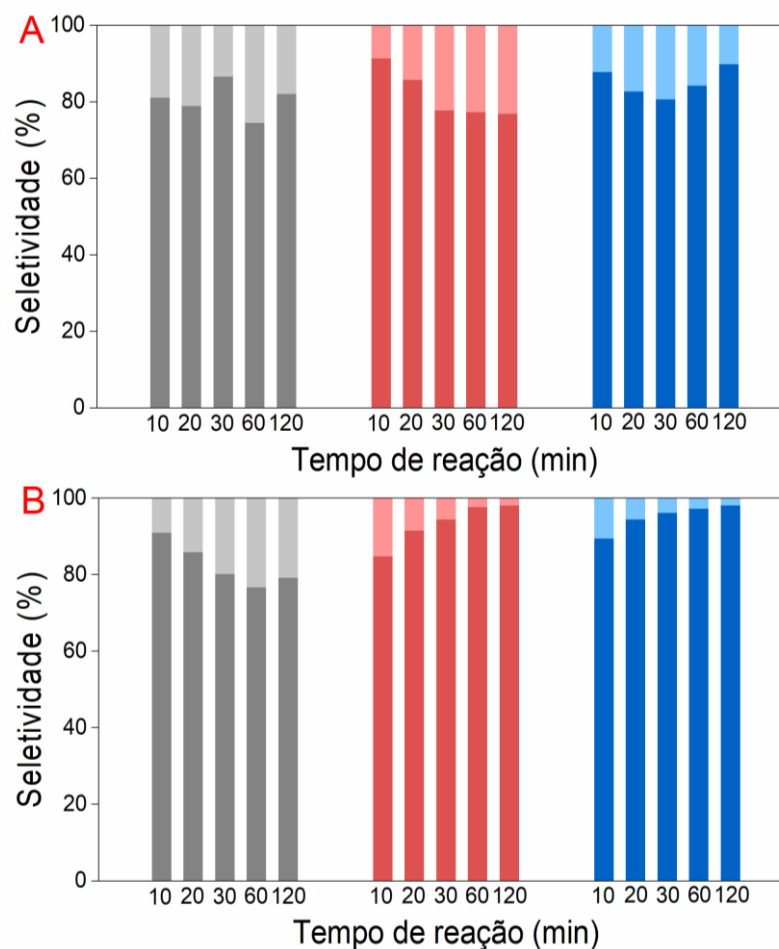


Figura 64 - Seletividade para os produtos da reação utilizando os catalisadores suportados em (A) Si-FER ([1V]Si-FER em cinza, [5V]Si-FER em vermelho e [10V]Si-FER em azul) e (B) Si-ITQ-6 ([1V]Si-ITQ-6 em cinza, [5V]Si-ITQ-6 em vermelho e [10V]Si-ITQ-6 em azul). As cores escuras representam seletividade para solketal e as cores claras seletividade para o acetal com anel de 6 membros.

Fonte: O Autor.

(Figura 65A) ou acetona (Figura 65B). Ao utilizar água para lavar o catalisador, uma completa perda de atividade foi observada após o terceiro reuso, provavelmente associada com a lixiviação de espécies ativas de vanádio causadas pela presença da água. Em contraste, ao utilizar acetona na lavagem do catalisador, após cada reuso uma perda mínima na atividade é observada e, neste caso, uma lixiviação moderada das espécies ativas de vanádio está acontecendo, provavelmente causada pela água formada durante a reação. Com base nos resultados prévios da literatura e os resultados observados neste trabalho, um mecanismo para cetalização do glicerol com acetona sobre catalisadores do tipo [V]Si-FER e [V]Si-ITQ-6 é proposto na Figura 66. O mecanismo sugere a adsorção do álcool terciário intermediário no sítio ativo de vanádio. Durante a reação uma mudança na cor do catalisador é observada, de amarelo escuro para verde, que está provavelmente associada a mudança na coordenação do sítio ativo causada pela adsorção de intermediário de reação na estrutura. Após a formação do solketal ou 2,2-dimetil-dioxan-5-ol, as moléculas de água formadas

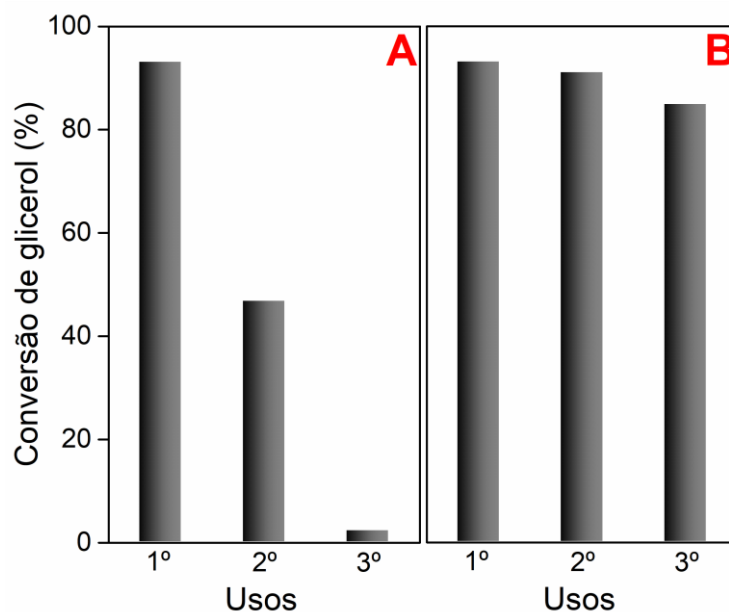


Figura 65 - Reusabilidade do catalisador [10V]Si-ITQ-6. Conversões foram medidas após 1 h em cada uso. O catalisador foi lavado utilizando (A) água ou (B) acetona após os usos.

Fonte: O Autor.

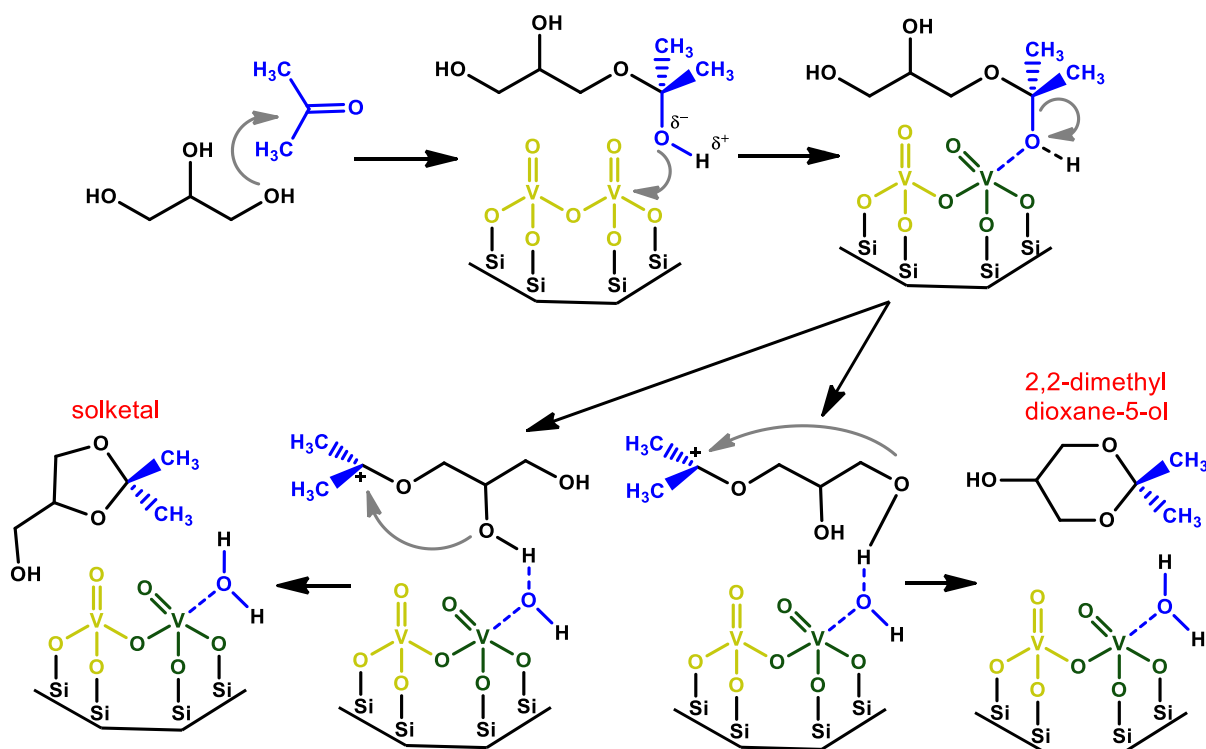


Figura 66 - Mecanismo proposto para a catalização do glicerol com acetona sobre catalisadores [V]Si-FER e [V]Si-ITQ-6.

Fonte: O Autor.

como um coproduto da reação, se mantém adsorvidas na superfície do catalisador e, o aumento no número de moléculas de água formadas, a medida que a conversão de glicerol evolui, e consecutiva adsorção em um mesmo sítio ativo, leva a lixiviação do vanádio.

5. CONCLUSÕES

5.1 Vanadossilicatos lamelares

Os vanadossilicatos, contendo o sal precursor de vanádio na mistura de síntese, foram sintetizados na primeira etapa do trabalho. As caracterizações estruturais por difração de raios X, isotermas de fisissorção de nitrogênio, ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e espectroscopia no infravermelho apresentaram materiais característicos das estruturas FER e ITQ-6. O vanádio foi incorporado a estrutura em posições tetraédricas e apresentando estado de oxidação $5+$, como apresentado pelos resultados de espectroscopias na região do UV-Visível e absorção de raios X na região de XANES. Os materiais apresentaram boa estabilidade como catalisadores durante a desidratação oxidativa do glicerol em diferentes condições de temperatura e atmosfera de reação. Foi observado que as condições ideais de reação para esses materiais são 350°C e atmosfera composta somente de O_2 , onde eles apresentaram entre 30 e 40 % de rendimento para ácido acrílico. Comparando a produtividade de ácido acrílico por mol de vanádio na estrutura pode-se observar o efeito da acessibilidade nas zeólitas lamelares em relação as zeólitas puramente microporosas. Através de observações sobre os tipos de sítio ácido presentes nos catalisadores, por adsorção de moléculas de piridina, concluiu-se que a dissociação da água alimentada juntamente com o glicerol durante o processo bloqueou os sítios de Lewis para o reagente e induziu a formação de sítios de Brønsted que foram responsáveis pela formação de acroleína na etapa de desidratação, que foi posteriormente oxidada em ácido acrílico.

5.2 Silicatos lamelares impregnados com vanádio

Os catalisadores de óxidos de vanádio suportados em estruturas silícicas microporosa, Si-FER, e lamelares, Si-ITQ-6, foram sintetizados. Ambos os suportes apresentaram elevada estabilidade estrutural após a impregnação de até 10% em massa de vanádio sobre a superfície. Pelas diversas técnicas de caracterização empregadas notou-se que para os materiais suportados em Si-FER, a partir de 5% de vanádio na estrutura aglomerados de V_2O_5 começam a ser formados, prejudicando a propriedades catalíticas desses materiais, enquanto nos suportados na estrutura lamelar Si-ITQ-6 esses aglomerados começam a ser formados somente a partir de 10% de vanádio na estrutura. Foi observado que a alta dispersão e acessibilidade das espécies ativas nos materiais lamelares facilita a

reoxidação dos sítios durante as reações. Para a desidratação oxidativa do glicerol em uma etapa os catalisadores se mostraram eficientes no rendimento para ácido acrílico, porém com uma produtividade por sítio inferior aos vanadossilicatos avaliados na primeira parte do trabalho. Para a cetalização do glicerol com acetona o efeito da acessibilidade e espécies ativas bem dispersas nos catalisadores preparados a partir do suporte Si-ITQ-6 destacou a atividade catalítica desses materiais em relação aos preparados a partir do suporte Si-FER, com rendimentos para solketal acima de 90%.

5.3 Perspectivas futuras

As informações obtidas durante o processo de preparação dos catalisadores derivados de precursores lamelares, como a desorganização parcial das lâminas durante a calcinação e posterior reorganização, tornam-se importantes de maneira que processos de exfoliação simplificados e menos agressivos a estrutura podem ser desenvolvidos explorando essa propriedade, que não demandem a utilização de grandes quantidades de compostos como o brometo de cetiltrimetilamônio e hidróxido de tetrapropilamônio, que encarecem consideravelmente a produção dos materiais ITQ-6. Outro aspecto importante a se destacar, seria o aumento na velocidade espacial e também a utilização de soluções mais concentradas de glicerol durante os testes catalíticos, e que, caso mostrem bons resultados, aproximariam o processo de uma possível aplicação industrial.

REFERÊNCIAS

- 1 KOONIN, S.E. Getting serious about biofuels. **Science**, v. 311, n. 5760, p. 435, 2006.
- 2 MA, F.R.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.
- 3 KATRYNIOK, B.; et al. Recent Developments in the Field of Catalytic Dehydration of Glycerol to Acrolein. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 8, p. 1819–1834, 2013.
- 4 KATRYNIOK, B.; et al. A long-life catalyst for glycerol dehydration to acrolein. **Green Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 1922–1925, 2010.
- 5 KATRYNIOK, B.; et al. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2079–2098, 2010.
- 6 QUISPE, C.A.G.; et al. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.
- 7 OECD-FAO Agricultural Outlook 2016-2025, 2016.
- 8 MOTA, C.J.A.; et al. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.
- 9 LARI, G.M.; et al. Environmental and economical perspectives of a glycerol biorefinery. **Energy and Environmental Science**, v. 11, n. 5, p. 1012–1029, 2018.
- 10 SCHULTZ, E.L.; et al. The glycerol biorefinery: a purpose for Brazilian biodiesel production. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, v. 1, n. 1, p. 1–9, 2014.
- 11 WANG, Y.; WU, C. Forecasting energy market volatility using GARCH models: Can multivariate models beat univariate models? **Energy Economics**, v. 34, n. 6, p. 2167–2181, 2012.
- 12 ARDI, M.S.; et al. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1164–1173, 2015.
- 13 DA SILVA, M.J.; et al. SnF₂-catalyzed glycerol ketalization: A friendly environmentally process to synthesize solketal at room temperature over on solid and reusable Lewis acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 828–835, 2017.
- 14 TRIFOI, A.R.; et al. Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 804–814, 2016.
- 15 VASILIADOU, E.S.; et al. Synthesis and performance of highly dispersed Cu/SiO₂ catalysts for the hydrogenolysis of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 145, p.

108–119, 2014.

16 GARCÍA-FERNÁNDEZ, S.; et al. New approaches to the Pt/WO_x/Al₂O₃ catalytic system behavior for the selective glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol. **Journal of Catalysis**, v. 323, p. 65–75, 2015.

17 POSSATO, L.G.; et al. A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 102–112, 2013.

18 LEN, C.; LUQUE, R. Continuous flow transformations of glycerol to valuable products: an overview. **Sustainable Chemical Processes**, v. 2, n. 1, p. 1, 2014.

19 HUANG, L.; et al. Continuous production of 1,2-propanediol by the selective hydrogenolysis of solvent-free glycerol under mild conditions. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 83, n. 12, p. 1670–1675, 2008.

20 PEROSA, A.; TUNDO, P. Selective hydrogenolysis of glycerol with raney nickel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 23, p. 8535–8537, 2005.

21 SCHMIDT, S.R.; et al. Selective Conversion of Glycerol to Propylene Glycol Over Fixed Bed Raney® Cu Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 15–18, p. 1214–1216, 2010.

22 MIYAZAWA, T.; et al. Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol catalyzed by a heat-resistant ion-exchange resin combined with Ru/C. **Applied Catalysis A: General**, v. 329, p. 30–35, 2007.

23 ROY, D.; et al. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition. **Catalysis Today**, v. 156, n. 1–2, p. 31–37, 2010.

24 BALARAJU, M.; et al. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1, 2 Propanediol Over Cu–ZnO Catalysts. **Catalysis Letters**, v. 126, n. 1–2, p. 119–124, 2008.

25 AKIYAMA, M.; et al. Dehydration–hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure. **Applied Catalysis A: General**, v. 371, n. 1–2, p. 60–66, 2009.

26 D'HONDT, E.; et al. Catalytic glycerol conversion into 1,2-propanediol in absence of added hydrogen. **Chemical Communications**, v. 0, n. 45, p. 6011, 2008.

27 ZHU, S.; et al. Promoting effect of boron oxide on Cu/SiO₂ catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol. **Journal of Catalysis**, v. 303, p. 70–79, 2013.

28 PAPANIKOLAOU, S. High production of 1,3-propanediol from industrial glycerol by a newly isolated *Clostridium butyricum* strain. **Journal of Biotechnology**, v. 77, n. 2–3, p. 191–208, 2000.

29 LEE, C.S.; et al. A review: Conversion of bioglycerol into 1,3-propanediol via biological and chemical method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 963–972, 2015.

30 VIVEK, N.; et al. Biological valorization of pure and crude glycerol into 1,3-propanediol

- using a novel isolate *Lactobacillus brevis* N1E9.3.3. **Bioresource Technology**, v. 213, p. 222–230, 2016.
- 31 DENG, C.; et al. Ir–Re alloy as a highly active catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 3, p. 1540–1547, 2015.
- 32 GARCÍA-FERNÁNDEZ, S.; et al. The role of tungsten oxide in the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Pt/WO_x/Al₂O₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 260–272, 2017.
- 33 SOARES, A.V.H.; et al. A study of glycerol hydrogenolysis over Ru–Cu/Al₂O₃ and Ru–Cu/ZrO₂ catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 415, p. 27–36, 2016.
- 34 ARDILA, A.N.; et al. Glycerol hydrodeoxygenation to 1,2-propanediol catalyzed by CuPd/TiO₂-Na. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 219, p. 658–671, 2017.
- 35 NAKAGAWA, Y.; et al. Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 272, n. 2, p. 191–194, 2010.
- 36 NAKAGAWA, Y.; et al. Solid acid co-catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Ir-ReO_x/SiO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 433–434, p. 128–134, 2012.
- 37 ARUNDHATHI, R.; et al. Highly Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol over a Boehmite-Supported Platinum/Tungsten Catalyst. **ChemSusChem**, v. 6, n. 8, p. 1345–1347, 2013.
- 38 COQ, B.; et al. Hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyls: Acrolein hydrogenation on Group VIII metal catalysts. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 78, n. 2, p. 211–226, 1993.
- 39 GRÜNERT, W.; et al. Structural Properties of Ag/TiO₂ Catalysts for Acrolein Hydrogenation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 18, p. 5709–5717, 2004.
- 40 Bron, M.; Teschner, D.; et al. Silver as acrolein hydrogenation catalyst: intricate effects of catalyst nature and reactant partial pressures. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 27, p. 3559–3569, 2007.
- 41 MOHR, C.; et al. Gold Catalysts for the Partial Hydrogenation of Acrolein. **Chemical Engineering & Technology**, v. 23, n. 4, p. 324–328, 2000.
- 42 LARI, G.M.; et al. Bifunctional Hierarchical Zeolite-Supported Silver Catalysts for the Conversion of Glycerol to Allyl Alcohol. **ChemCatChem**, v. 9, n. 12, p. 2195–2202, 2017.
- 43 ARESTA, M.; et al. Valorization of bio-glycerol: New catalytic materials for the synthesis of glycerol carbonate via glycerolysis of urea. **Journal of Catalysis**, v. 268, n. 1, p. 106–114, 2009.
- 44 FUJITA, S.; et al. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea using zinc-

containing solid catalysts: A homogeneous reaction. **Journal of Catalysis**, v. 297, p. 137–141, 2013.

45 SIMANJUNTAK, F.S.H.; et al. CaO-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate: Isolation and characterization of an active Ca species. **Applied Catalysis A: General**, v. 401, n. 1–2, p. 220–225, 2011.

46 LARI, G.M.; et al. Design of a technical Mg–Al mixed oxide catalyst for the continuous manufacture of glycerol carbonate. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 31, p. 16200–16211, 2017.

47 LARI, G.M.; et al. Gas-Phase Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone over Tailored Iron Zeolites. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 3, p. 1453–1461, 2015.

48 LARI, G.M.; et al. Environmental Science Environmental and economic assessment of lactic acid production from glycerol using cascade bio-and chemocatalysis. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 2, p. 379–676, 2015.

49 LARI, G.M.; et al. Deactivation mechanisms of tin-zeolites in biomass conversions. **Green Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 1249–1260, 2016.

50 LARI, G.M.; et al. Glycerol oxidehydration to pyruvaldehyde over silver-based catalysts for improved lactic acid production. **Green Chemistry**, v. 18, n. 17, p. 4682–4692, 2016.

51 LARI, G.M.; et al. Towards sustainable manufacture of epichlorohydrin from glycerol using hydrotalcite-derived basic oxides. **Green Chemistry**, v. 20, n. 1, p. 148–159, 2018.

52 RAHMAT, N.; et al. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 3, p. 987–1000, 2010.

53 IZQUIERDO, J.F.; et al. Fuel additives from glycerol etherification with light olefins: State of the art. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 9, p. 6717–6724, 2012.

54 KLEPÁČOVÁ, K.; et al. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. **Applied Catalysis A: General**, v. 328, n. 1, p. 1–13, 2007.

55 MELERO, J.A.; et al. Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas. **Applied Catalysis A: General**, v. 346, n. 1–2, p. 44–51, 2008.

56 XIAO, L.; et al. Enhanced performance of HY zeolites by acid wash for glycerol etherification with isobutene. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, n. 1–2, p. 88–95, 2011.

57 FERREIRA, P.; et al. Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY zeolite. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 5, p. 481–484, 2009.

58 LIU, X.; et al. Esterification of glycerol with acetic acid using double SO₃H-functionalized

ionic liquids as recoverable catalysts. **Green Chemistry**, v. 13, n. 3, p. 697, 2011.

59 ZHU, S.; et al. Design of a highly active silver-exchanged phosphotungstic acid catalyst for glycerol esterification with acetic acid. **Journal of Catalysis**, v. 306, p. 155–163, 2013.

60 ZHU, S.; et al. Production of bioadditives from glycerol esterification over zirconia supported heteropolyacids. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 45–51, 2013.

61 DA SILVA, C.X.A.; et al. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. **Green Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 38–41, 2009.

62 MOTA, C.J.A.; et al. Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2733–2736, 2010.

63 STAWICKA, K.; et al. The Role of Brønsted and Lewis Acid Sites in Acetalization of Glycerol over Modified Mesoporous Cellular Foams. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 30, p. 16699–16711, 2016.

64 LI, L.; et al. Highly-efficient conversion of glycerol to solketal over heterogeneous Lewis acid catalysts. **Green Chemistry**, v. 14, n. 6, p. 1611, 2012.

65 DEUTSCH, J.; et al. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. **Journal of Catalysis**, v. 245, n. 2, p. 428–435, 2007.

66 DA SILVA, C.X.A.; MOTA, C.J.A. The influence of impurities on the acid-catalyzed reaction of glycerol with acetone. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 8, p. 3547–3551, 2011.

67 FERREIRA, P.; et al. Valorisation of glycerol by condensation with acetone over silica-included heteropolyacids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 1–2, p. 94–99, 2010.

68 SUN, D.; et al. Glycerol as a potential renewable raw material for acrylic acid production. **Green Chemistry**, v. 19, n. 14, p. 3186–3213, 2017.

69 ALHANASH, A.; et al. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt. **Applied Catalysis A: General**, v. 378, n. 1, p. 11–18, 2010.

70 KINAGE, A.K.; et al. Selective conversion of glycerol to acetol over sodium-doped metal oxide catalysts. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 7, p. 620–623, 2010.

71 BANDOSZ, T.J.; et al. Chemical and structural properties of clay minerals modified by inorganic and organic material. **Clay Minerals**, v. 27, p. 435–444, 1992.

72 CARRIÇO, C.S.; et al. Efficiency of zeolite MCM-22 with different SiO₂/Al₂O₃ molar ratios in gas phase glycerol dehydration to acrolein. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 181, p. 74–82, 2013.

73 ATIA, H.; et al. Influence of alkaline metal on performance of supported silicotungstic acid catalysts in glycerol dehydration towards acrolein. **Applied Catalysis A: General**, v. 393,

n. 1–2, p. 331–339, 2011.

74 CAVANI, F.; et al. The control of selectivity in gas-phase glycerol dehydration to acrolein catalysed by sulfated zirconia. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1–2, p. 197–204, 2010.

75 JIA, C.-J.; et al. Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 269, n. 1, p. 71–79, 2010.

76 WANG, Z.; et al. Cooperativity of Brønsted and Lewis Acid Sites on Zeolite for Glycerol Dehydration. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 4, p. 1144–1147, 2014.

77 DECOLATTI, H.P.; et al. Dehydration of glycerol to acrolein using H-ZSM5 zeolite modified by alkali treatment with NaOH. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 204, p. 180–189, 2015.

78 KIM, Y.T.; et al. A comparative study for gas-phase dehydration of glycerol over H-zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, n. 1–2, p. 275–287, 2011.

79 DOS SANTOS, M.B.; et al. Reduced coke formation during the gas phase oxidative dehydration of glycerol over ferrierite zeolites synthesized in fluoride medium. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 223, p. 105–113, 2016.

80 GU, Y.; et al. Study on the influence of channel structure properties in the dehydration of glycerol to acrolein over H-zeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 429–430, p. 9–16, 2012.

81 DALLA COSTA, B.O.; et al. Gas phase dehydration of glycerol over, lanthanum-modified beta-zeolite. **Applied Catalysis A: General**, v. 472, p. 53–63, 2014.

82 CARRIÇO, C.S.; et al. MWW-type catalysts for gas phase glycerol dehydration to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 334, p. 34–41, 2016.

83 CHAI, S.-H.; et al. Sustainable production of acrolein: gas-phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO₂ and SiO₂. **Green Chemistry**, v. 10, n. 10, p. 1087, 2008.

84 CHAI, S.-H.; et al. Sustainable production of acrolein: Preparation and characterization of zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid catalyst for gas-phase dehydration of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 353, n. 2, p. 213–222, 2009.

85 DALIL, M.; et al. Coke promoters improve acrolein selectivity in the gas-phase dehydration of glycerol to acrolein. **Applied Catalysis A: General**, v. 522, p. 80–89, 2016.

86 TSUKUDA, E.; et al. Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 9, p. 1349–1353, 2007.

87 ATIA, H.; et al. Dehydration of glycerol in gas phase using heteropolyacid catalysts as

active compounds. **Journal of Catalysis**, v. 258, n. 1, p. 71–82, 2008.

88 TALEBIAN-KIAKALAEH, A.; et al. Gas phase selective conversion of glycerol to acrolein over supported silicotungstic acid catalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 300–312, 2016.

89 LIU, R.; et al. Highly selective and stable CsPW/Nb₂O₅ catalysts for dehydration of glycerol to acrolein. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, n. 12, p. 2174–2182, 2013.

90 CHAI, S.-H.; et al. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. **Green Chemistry**, v. 9, n. 10, p. 1130, 2007.

91 CECILIA, J.A.; et al. WO₃ supported on Zr doped mesoporous SBA-15 silica for glycerol dehydration to acrolein. **Applied Catalysis A: General**, v. 516, p. 30–40, 2016.

92 MASSA, M.; et al. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over Al₂O₃-, SiO₂-, and TiO₂-supported Nb- and W-oxide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 307, p. 170–184, 2013.

93 GARCÍA-SANCHO, C.; et al. Influence of the niobium supported species on the catalytic dehydration of glycerol to acrolein. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 139–149, 2015.

94 GU, Y.; et al. Selective conversion of glycerol to acrolein over supported nickel sulfate catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 301, p. 93–102, 2013.

95 KATRYNIOK, B.; et al. Regeneration of Silica-Supported Silicotungstic Acid as a Catalyst for the Dehydration of Glycerol. **ChemSusChem**, v. 5, n. 7, p. 1298–1306, 2012.

96 VIEIRA, L.H.; et al. Effects of crystal size, acidity, and synthesis procedure on the catalytic performance of gallium and aluminum MFI zeolites in glycerol dehydration. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 148–157, 2016.

97 RODRIGUES, M. V.; et al. Glycerol dehydration catalyzed by MWW zeolites and the changes in the catalyst deactivation caused by porosity modification. **Applied Catalysis A: General**, v. 495, p. 84–91, 2015.

98 CHAI, S.-H.; et al. Sustainable production of acrolein: effects of reaction variables, modifiers doping and ZrO₂ origin on the performance of WO₃/ZrO₂ catalyst for the gas-phase dehydration of glycerol. **RSC Advances**, v. 4, n. 9, p. 4619–4630, 2014.

99 LIU, R.; et al. Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over HPW supported on Cs⁺ modified SBA-15. **Catalysis Today**, v. 233, p. 127–132, 2014.

100 WANG, F.; et al. Catalytic dehydration of glycerol over vanadium phosphate oxides in the presence of molecular oxygen. **Journal of Catalysis**, v. 268, n. 2, p. 260–267, 2009.

101 MA, T.; et al. Pd-H₃PW₁₂O₄₀/Zr-MCM-41: An efficient catalyst for the sustainable dehydration of glycerol to acrolein. **Chemical Engineering Journal**, v. 294, p. 343–352, 2016.

- 102 DANOV, S.; et al. Gas-phase dehydration of glycerol over commercial Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 7, p. 1138–1146, 2015.
- 103 ICIS price report January 2014, 2014.
- 104 LIN, M.M. Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen. **Applied Catalysis A: General**, v. 207, n. 1–2, p. 1–16, 2001.
- 105 DE ANGELIS, F.; SGAMELLOTTI, A. Density functional study of the reppe carbonylation of acetylene. **Organometallics**, v. 19, n. 20, p. 4104–4116, 2000.
- 106 POWELL, P. **Principles of Organometallic Chemistry**. Springer, 2013.
- 107 CORNILS, B.; HERRMANN, W. **Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds**. Wiley, 1996.
- 108 HOLMES, S.A.; et al. Solid state chemistry of bulk mixed metal oxide catalysts for the selective oxidation of propane to acrylic acid. **Catalysis Today**, v. 67, n. 4, p. 403–409, 2001.
- 109 UEDA, W.; et al. Structural organization of catalytic functions in Mo-based oxides for propane selective oxidation. **Catalysis Today**, v. 96, n. 4, p. 235–240, 2004.
- 110 BOTELLA, P.; et al. Selective Oxidation of Propane to Acrylic Acid on MoVNbTe Mixed Oxides Catalysts Prepared by Hydrothermal Synthesis. **Catalysis Letters**, v. 74, n. 3/4, p. 149–154, 2001.
- 111 MARS, P.; VAN KREVELEN, D.W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 3, p. 41–59, 1954.
- 112 CALLAHAN, J.L.; GRASSELLI, R.K. A selectivity factor in vapor-phase hydrocarbon oxidation catalysis. **AIChE Journal**, v. 9, n. 6, p. 755–760, 1963.
- 113 THEOBALD, F.; et al. Redetermination of the crystal structure of $\text{Ce-Bi}_2\text{O}_{3.3}\text{MoO}_3$ by neutron diffraction and the catalytic oxidation of propene. **Materials Research Bulletin**, v. 20, p. 653–665, 1985.
- 114 CALLAHAN, J.L.; et al. Oxidation and Ammoxidation of Propylene over Bismuth Molybdate Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 9, n. 2, p. 134–142, 1970.
- 115 GRASSELLI, R.K.; BURRINGTON, J.D. Selective Oxidation and Ammoxidation of Propylene by Heterogeneous Catalysis. **Advances in Catalysis**, v. 30, p. 133–163, 1981.
- 116 GRASSELLI, R.K. Genesis of site isolation and phase cooperation in selective oxidation catalysis. **Topics in Catalysis**, v. 15, n. 2/4, p. 93–101, 2001.
- 117 GRASSELLI, R.K. Selective oxidation and ammoxidation of olefins by heterogeneous catalysis. **Journal of Chemical Education**, v. 63, n. 3, p. 216, 1986.
- 118 GRASSELLI, R.K.; et al. Multifunctionality of Active Centers in (Amm)oxidation

Catalysts: From Bi–Mo–Ox to Mo–V–Nb–(Te, Sb)–Ox. **Topics in Catalysis**, v. 23, n. 1/4, p. 5–22, 2003.

119 BRAZDIL, J.F.; et al. Redox kinetics of bismuth molybdate ammoxidation catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 66, n. 2, p. 347–367, 1980.

120 BURRINGTON, J.D.; et al. Surface intermediates in selective propylene oxidation and ammoxidation over heterogeneous molybdate and antimonate catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 87, n. 2, p. 363–380, 1984.

121 BURRINGTON, J.D.; GRASSELLI, R.K. Aspects of selective oxidation and ammoxidation mechanisms over bismuth molybdate catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 59, n. 1, p. 79–99, 1979.

122 MORO-OKA, Y.; UEDA, W. Multicomponent Bismuth Molybdate Catalyst: A Highly Functionalized Catalyst System for the Selective Oxidation of Olefin. **Advances in Catalysis**, v. 40, p. 233–273, 1994.

123 USHIKUBO, T.; et al. Ammoxidation of propane over catalysts comprising mixed oxides of Mo and V. **Journal of Catalysis**, v. 169, n. 1, p. 394–396, 1997.

124 OMATA, K.; et al. Direct Oxidative Transformation of Glycerol into Acrylic Acid over Phosphoric Acid-added W–V–Nb Complex Metal Oxide Catalysts. **Chemistry Letters**, v. 43, n. 4, p. 435–437, 2014.

125 OSHIHARA, K.; et al. Catalytic oxidative activation of light alkanes over Mo–V-based oxides having controlled surface. **Topics in Catalysis**, v. 15, n. 2/4, p. 153–160, 2001.

126 DELEPLANQUE, J.; et al. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 157, n. 1–4, p. 351–358, 2010.

127 SORIANO, M.D.; et al. Tungsten–Vanadium mixed oxides for the oxydehydration of glycerol into acrylic acid. **Green Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2954, 2011.

128 TICHÝ, J. Oxidation of acrolein to acrylic acid over vanadium–molybdenum oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 157, n. 1–2, p. 363–385, 1997.

129 CHIEREGATO, A.; et al. Glycerol oxydehydration into acrolein and acrylic acid over W–V–Nb–O bronzes with hexagonal structure. **Catalysis Today**, v. 197, n. 1, p. 58–65, 2012.

130 CHIEREGATO, A.; et al. Multielement Crystalline and Pseudocrystalline Oxides as Efficient Catalysts for the Direct Transformation of Glycerol into Acrylic Acid. **ChemSusChem**, v. 8, n. 2, p. 398–406, 2015.

131 SHEN, L.; et al. Gas phase oxydehydration of glycerol to acrylic acid over Mo/V and W/V oxide catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 168–177, 2014.

- 132 ANDRUSHKEVICH, T.; KUZNETSOVA, T. The active component of vanadium-molybdenum catalysts for the oxidation of acrolein to acrylic-acid. **Kinetics and Catalysis**, v. 27, n. 3, p. 571–578,
- 133 PESTANA, C.F.M.; et al. Oxidative Dehydration of Glycerol to Acrylic Acid over Vanadium-Impregnated Zeolite Beta. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 1, p. 100–105, 2013.
- 134 POSSATO, L.G.; et al. One-step glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional zeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 492, p. 243–251, 2015.
- 135 CHIEREGATO, A.; et al. One-pot glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional catalysts: Focus on the influence of the reaction parameters in respect to the catalytic performance. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 150, p. 37–46, 2014.
- 136 YUN, Y.S.; et al. Rational Design of a Bifunctional Catalyst for the Oxydehydration of Glycerol: A Combined Theoretical and Experimental Study. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 1, p. 82–94, 2014.
- 137 PAULA, A.S.; et al. One-step oxidehydration of glycerol to acrylic acid using ETS-10-like vanadosilicates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 151–160, 2016.
- 138 LIU, R.; et al. Highly Efficient Production of Acrylic Acid by Sequential Dehydration and Oxidation of Glycerol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 21, p. 8667–8674, 2014.
- 139 LARI, G.M.; et al. Design of a technical Mg–Al mixed oxide catalyst for the continuous manufacture of glycerol carbonate. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 31, p. 16200–16211, 2017.
- 140 WANG, F.; et al. Catalytic Oxidative Dehydration of Glycerol over a Catalyst with Iron Oxide Domains Embedded in an Iron Orthovanadate Phase. **ChemSusChem**, v. 3, n. 12, p. 1383–1389, 2010.
- 141 CHIEREGATO, A.; et al. One-pot glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional catalysts: Focus on the influence of the reaction parameters in respect to the catalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150–151, p. 37–46, 2014.
- 142 YUN, Y.S.; et al. Rational Design of a Bifunctional Catalyst for the Oxydehydration of Glycerol: A Combined Theoretical and Experimental Study. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 1, p. 82–94, 2015.
- 143 DIALLO, M.M.; et al. Preparation of Fe-BEA zeolites by isomorphous substitution for oxidehydration of glycerol to acrylic acid. **Catalysis Communications**, v. 79, p. 58–62, 2016.
- 144 LIU, L.; et al. Bifunctional Mo₃VO_x/H₄SiW₁₂O₄₀/Al₂O₃ catalysts for one-step

conversion of glycerol to acrylic acid: Catalyst structural evolution and reaction pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174–175, p. 1–12, 2015.

145 LI, X.; ZHANG, Y. Oxidative Dehydration of Glycerol to Acrylic Acid over Vanadium-Substituted Cesium Salts of Keggin-Type Heteropolyacids. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 5, p. 2785–2791, 2016.

146 WITSUTHAMMAKUL, A.; SOOKNOI, T. Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration–oxidation bed system. **Applied Catalysis A: General**, v. 413–414, p. 109–116, 2012.

147 WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1, p. 175–188, 2000.

148 HARA, M.; et al. Recent progress in the development of solid catalysts for biomass conversion into high value-added chemicals. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 3, p. 034903, 2015.

149 WANG, Z.; et al. Needs and trends in rational synthesis of zeolitic materials. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 5, p. 1729–1741, 2012.

150 RAMOS, F.S.O.; et al. Lamellar zeolites: an oxymoron? **RSC Advances**, v. 3, n. 7, p. 2084–2111, 2013.

151 ROTH, W.J.; DORSET, D.L. Expanded view of zeolite structures and their variability based on layered nature of 3-D frameworks. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n. 1, p. 32–36, 2011.

152 ROTH, W.J.; ČEJKA, J. Two-dimensional zeolites: dream or reality? **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 1, p. 43, 2011.

153 MAHESHWARI, S.; et al. Influence of layer structure preservation on the catalytic properties of the pillared zeolite MCM-36. **Journal of Catalysis**, v. 272, n. 2, p. 298–308, 2010.

154 CORMA, A.; et al. Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts. **Nature**, v. 396, n. 6709, p. 353–356, 1998.

155 GALLETERO, M.S.; et al. Confinement effects at the external surface of delaminated zeolites (ITQ-2): An inorganic mimic of cyclodextrins. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 5, p. 1135–1141, 2003.

156 ONIDA, B.; et al. IR study of the acidity of ITQ-2, an “all-surface” zeolitic system. **Journal of Catalysis**, v. 214, n. 2, p. 191–199, 2003.

157 CORMA, A.; et al. New aluminosilicate and titanosilicate delaminated materials active for acid catalysis, and oxidation reactions using H₂O₂. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 12, p. 2804–2809, 2000.

158 SOLSONA, B.; et al. Siliceous ITQ-6: A new support for vanadia in the oxidative

dehydrogenation of propane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 94, n. 1–3, p. 339–347, 2006.

159 SCHREYECK, L.; et al. PREFER: a new layered (alumino) silicate precursor of FER-type zeolite. **Microporous Materials**, v. 6, n. 5–6, p. 259–271, 1996.

160 CHICA, A.; et al. Changing the hydroisomerization to hydrocracking ratio of long chain alkanes by varying the level of delamination in zeolitic (ITQ-6) materials. **Catalysis Today**, v. 147, n. 3–4, p. 179–185, 2009.

161 LUNA, F.J.; et al. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.

162 BERNDT, H.; et al. Comparison of the acidic properties of ZSM-5 zeolites isomorphously substituted by Ga, In, B and Fe. **Microporous Materials**, v. 2, n. 3, p. 197–204, 1994.

163 TANG, B.; et al. Improved Postsynthesis Strategy to Sn-Beta Zeolites as Lewis Acid Catalysts for the Ring-Opening Hydration of Epoxides. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 8, p. 2801–2810, 2014.

164 CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, n. 6, p. 2372–2420, 1997.

165 VENUTO, P.B. Organic catalysis over zeolites: A perspective on reaction paths within micropores. **Microporous Materials**, v. 2, n. 5, p. 297–411, 1994.

166 PETRAS, M.; WICHTERLOVA, B. High-temperature interaction of vanadium pentoxide with H-ZSM-5 zeolite: ESR and IR study. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 4, p. 1805–1809, 1992.

167 LÓPEZ NIETO, J.M. Microporous and mesoporous materials with isolated vanadium species as selective catalysts in the gas phase oxidation reactions. **Topics in Catalysis**, v. 15, n. 2/4, p. 189–194, 2001.

168 SEN, T.; et al. The Nature of Vanadium in Vanado-Silicate (MFI) Molecular Sieves: Influence of Synthesis Methods. **Journal of Catalysis**, v. 163, n. 2, p. 354–364, 1996.

169 CENTI, G.; et al. Physicochemical characterization of V-silicalite. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 6, p. 2617–2629, 1992.

170 SEN, T.; et al. Incorporation of Vanadium in Zeolite Lattices: Studies of the MEL (ZSM-11) System. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 9, p. 3809–3817, 1996.

171 BELLUSSI, G.; RIGUTTO, M. Metal-ions associated to the molecular sieve framework - possible catalytic-oxidation sites. **Advanced Zeolite Science and Applications**, v. 85, p. 177–213, 1994.

172 MIYAMOTO, A.; et al. Vanadosilicate catalysts prepared from different vanadium

sources and their characteristics in methanol to hydrocarbon conversion. **Applied Catalysis**, v. 28, n. 1–2, p. 89–103, 1986.

173 RIGUTTO, M.S.; VAN BEKKUM, H. Synthesis and characterization of a thermally stable vanadium-containing silicalite. **Applied Catalysis**, v. 68, n. 1, p. L1–L7, 1991.

174 RAO, P.R.H.P.; et al. Studies on Crystalline Microporous Vanadium Silicates. **Journal of Catalysis**, v. 141, n. 2, p. 595–603, 1993.

175 LOVE, A.M.; et al. Elucidation of Anchoring and Restructuring Steps during Synthesis of Silica-Supported Vanadium Oxide Catalysts. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 15, p. 5495–5504, 2016.

176 AHEDI, R.K.; KOTASTHANE, A.N. Studies in the Crystallization of Ferrierite (FER) Type Zeolites in Presence of Promoting Medium. **Journal of Porous Materials**, v. 4, n. 3, p. 171–179, 1997.

177 DE PIETRE, M.K.; et al. [V,Al]-ITQ-6: Novel porous material and the effect of delamination conditions on v sites and their distribution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 145, n. 1–3, p. 108–117, 2011.

178 BLASCO, T.; et al. Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Ti-MCM-41 Structures. **Journal of Catalysis**, v. 156, n. 1, p. 65–74, 1995.

179 SINGH, B.; SINHA, A.K. Synthesis of hierarchical mesoporous vanadium silicate-1 zeolite catalysts for styrene epoxidation with organic hydroperoxide. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 6, p. 1930–1939, 2014.

180 SHYLES, S.; SINGH, A.P. Vanadium-containing ordered mesoporous silicates: Does the silica source really affect the catalytic activity, structural stability, and nature of vanadium sites in V-MCM-41? **Journal of Catalysis**, v. 233, n. 2, p. 359–371, 2005.

181 PAZ, G.L.; et al. Novel catalyst with layered structure: Metal substituted magadiite. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 43–50, 2016.

182 BULANEK, R.; et al. DR-UV-vis Study of the Supported Vanadium Oxide Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, p. 12430–12438, 2011.

183 AVANSI, W.; et al. Local structure study of vanadium pentoxide 1D-nanostructures. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 10, p. 4937–4946, 2011.

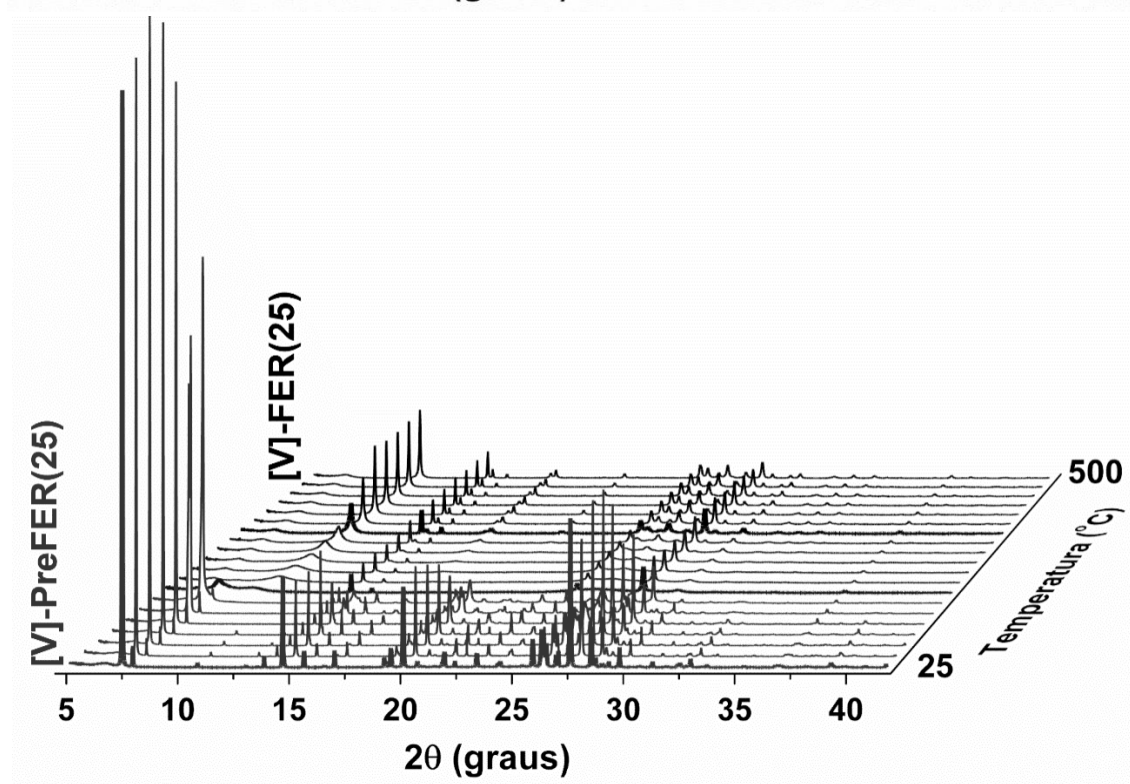
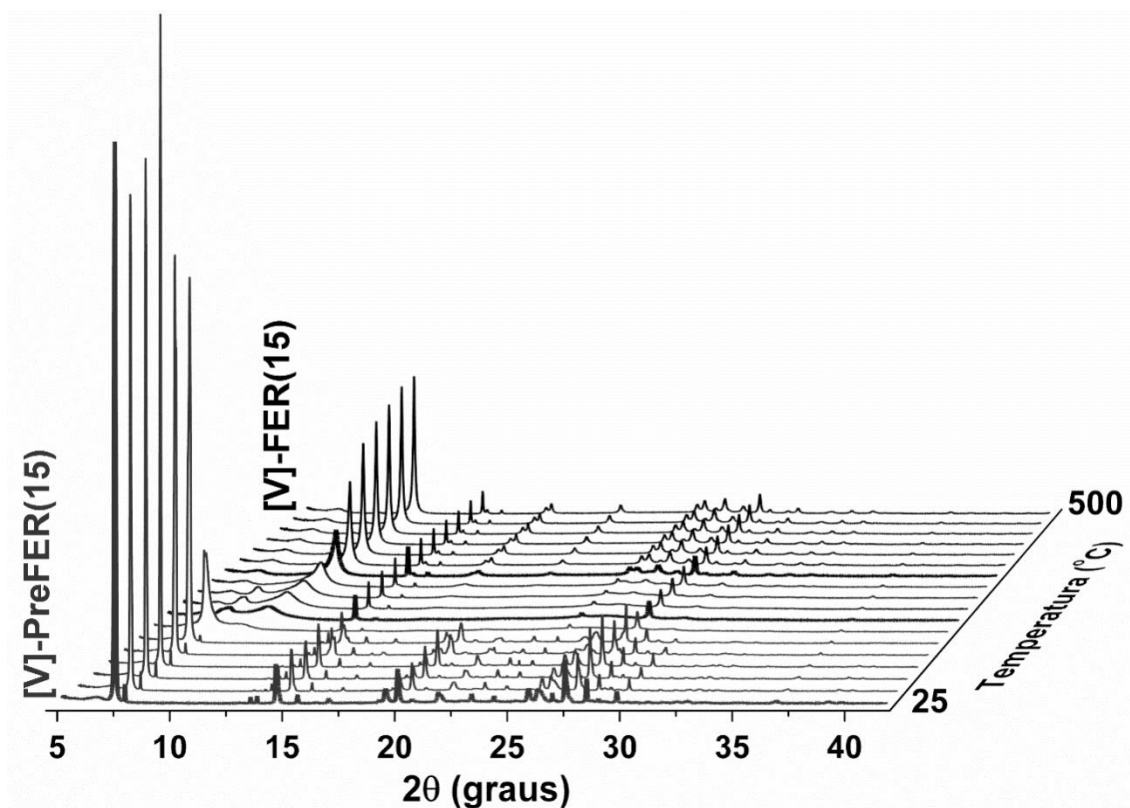
184 WONG, J.; et al. K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds. **Physical Review B**, v. 30, n. 10, p. 5596–5610, 1984.

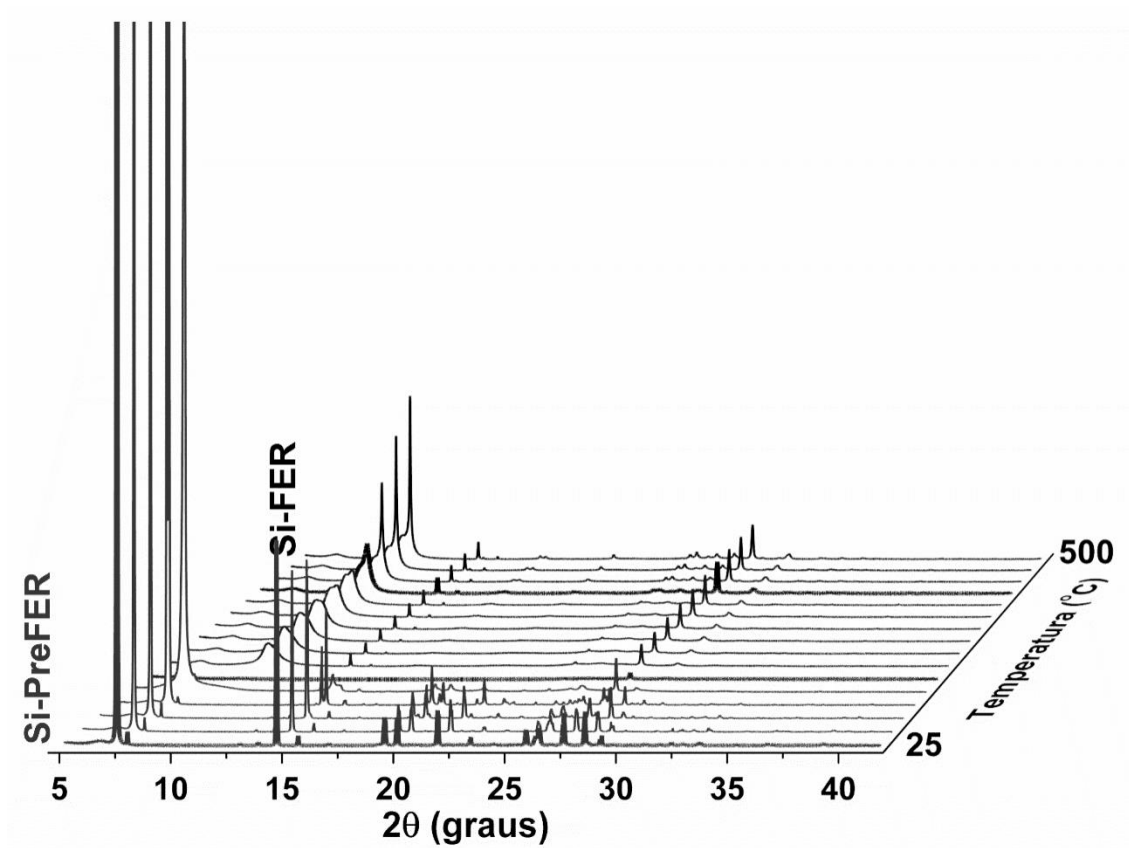
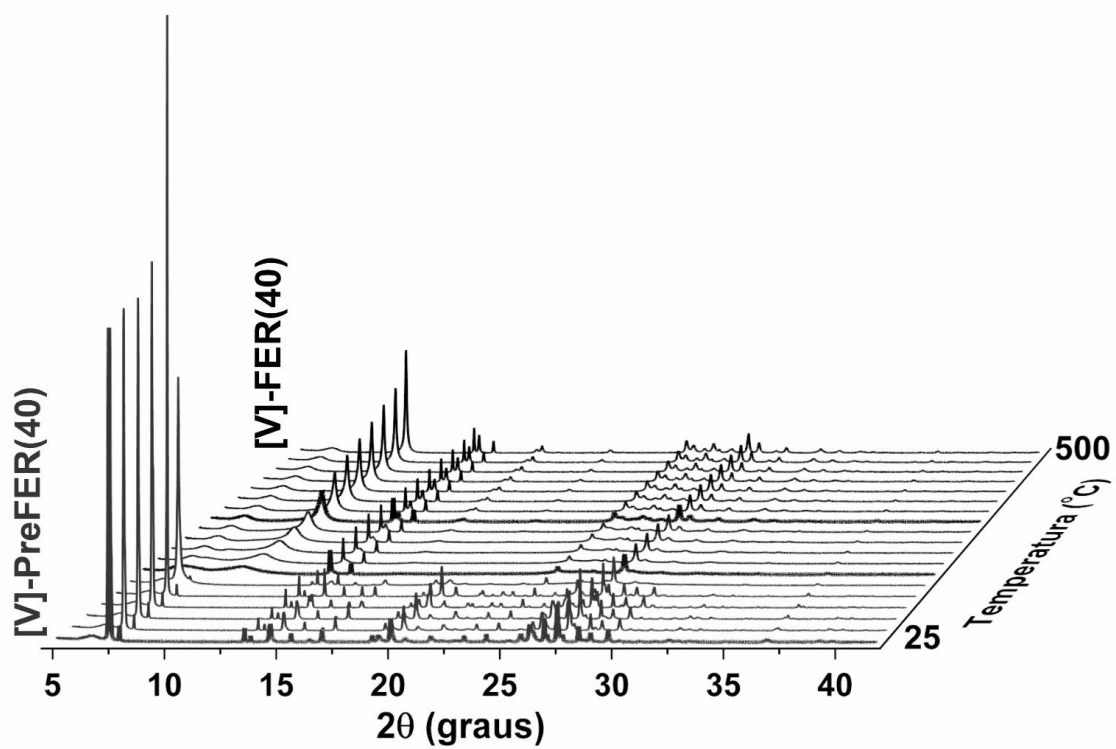
185 POSSATO, L.G.; et al. Thermal treatments of precursors of molybdenum and vanadium oxides and the formed MoxVyOz phases active in the oxydehydration of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 532, p. 1–11, 2017.

- 186 INUMARU, K.; et al. EXAFS analysis of vanadium oxide thin overlayers on silica prepared by chemical vapour deposition. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 88, n. 4, p. 625, 1992.
- 187 BOYESEN, K.L.; et al. A combined in situ XAS/Raman and WAXS study on nanoparticulate V₂O₅ in zeolites ZSM-5 and Y. **Phase Transitions**, v. 84, n. 8, p. 675–686, 2011.
- 188 VINING, W.C.; et al. Investigation of the structure and activity of VO_x/ZrO₂/SiO₂ catalysts for methanol oxidation to formaldehyde. **Journal of Catalysis**, v. 281, n. 2, p. 222–230, 2011.
- 189 KAICHEV, V.V.; et al. Selective oxidation of methanol to form dimethoxymethane and methyl formate over a monolayer V₂O₅/TiO₂ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 311, p. 59–70, 2014.
- 190 BURCHAM, L.J.; et al. In situ IR, Raman, and UV-Vis DRS spectroscopy of supported vanadium oxide catalysts during methanol oxidation. **Topics in Catalysis**, v. 11/12, n. 1/4, p. 85–100, 2000.
- 191 GAO, X.; WACHS, I.E. Investigation of Surface Structures of Supported Vanadium Oxide Catalysts by UV–vis–NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 6, p. 1261–1268, 2000.
- 192 OZORIO, L.P.; et al. Reactivity of glycerol/acetone ketal (solketal) and glycerol/formaldehyde acetals toward acid-catalyzed hydrolysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 5, p. 931–937, 2012.
- 193 GONÇALVES, M.; et al. Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbon-based catalysts from biodiesel waste. **Fuel**, v. 181, p. 46–54, 2016.

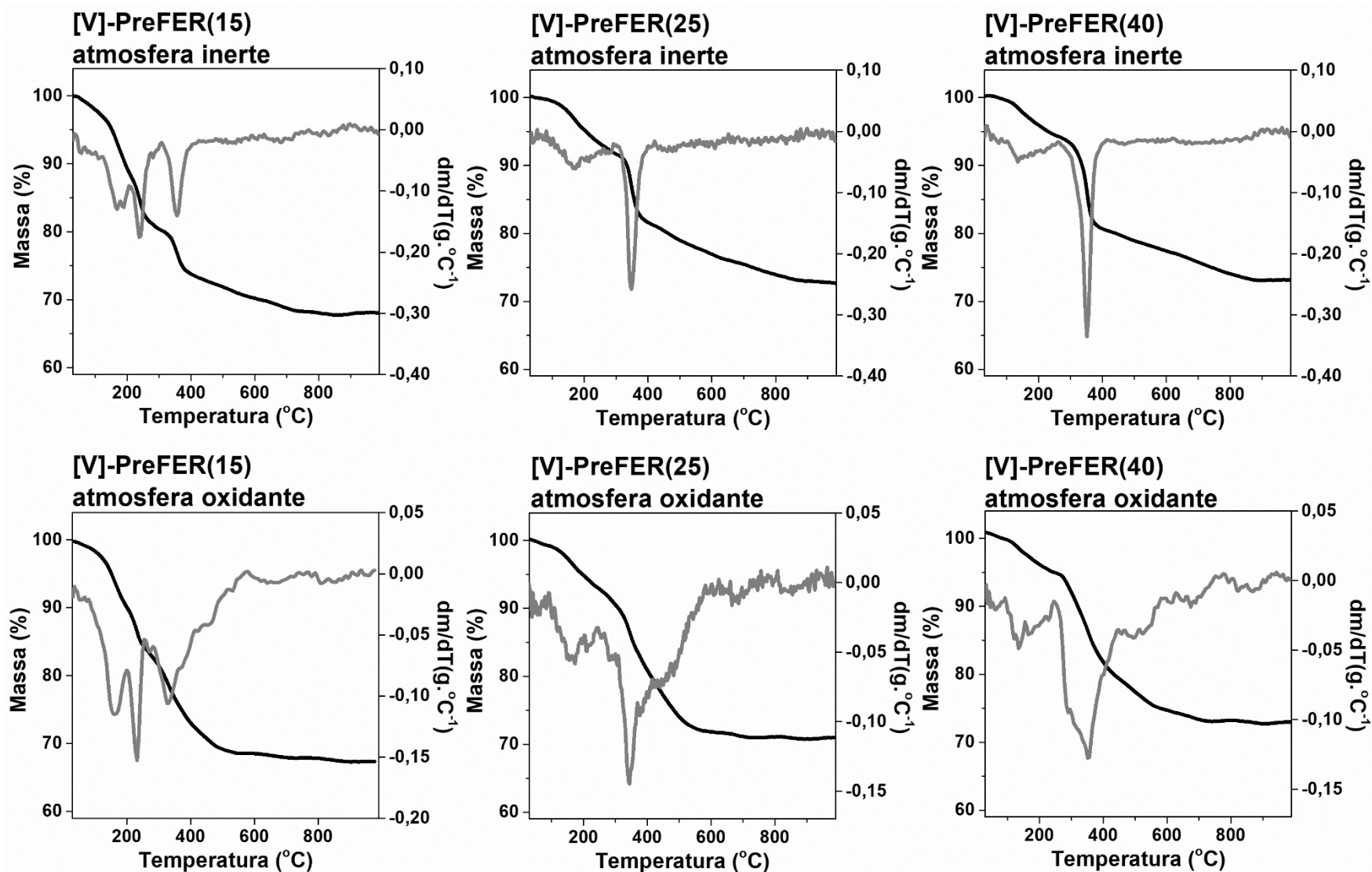
APÊNDICES

Apêndice 1 – Difrátogramas de raios X na região 2θ de 5° a 40° coletados in situ durante a calcinação dos precursores lamelares [V]-PreFER(15), [V]-PreFER(25), [V]-PreFER(40) e Si-PreFER.

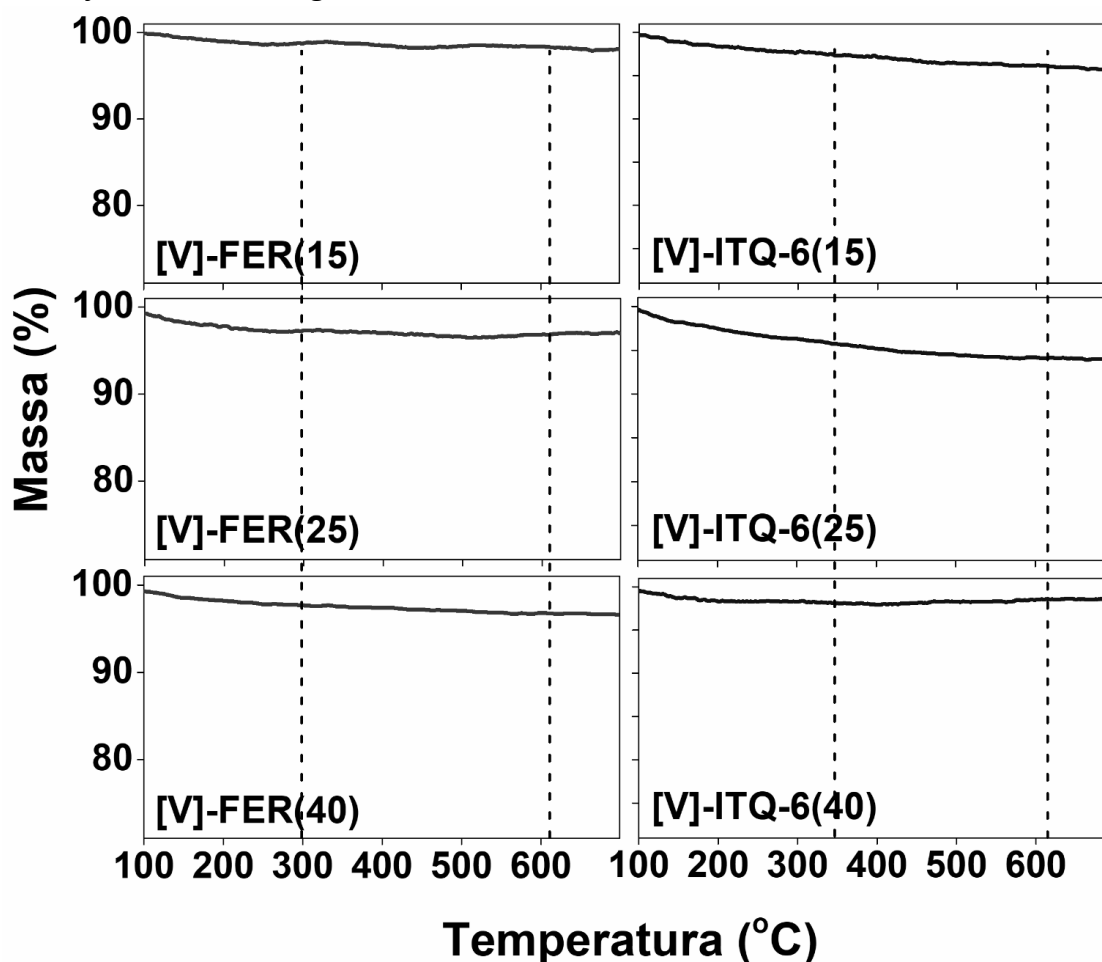




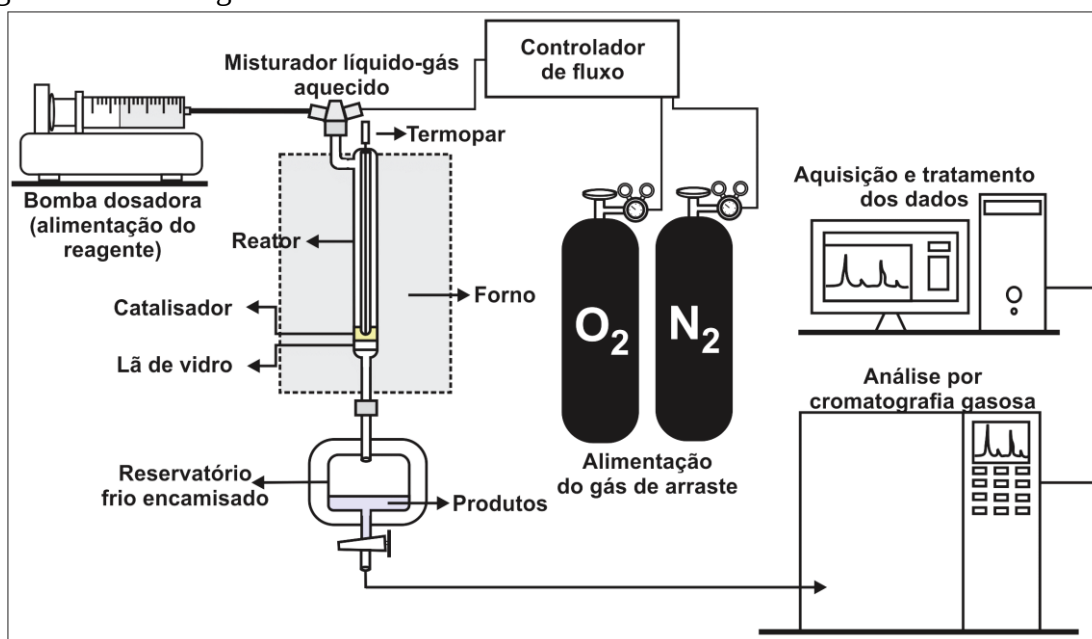
Apêndice 2 – Análises termogravimétricas em atmosferas inerte e oxidante durante a calcinação dos precursores lamelares [V]-PreFER(15), [V]-PreFER(25) e [V]-PreFER(40).



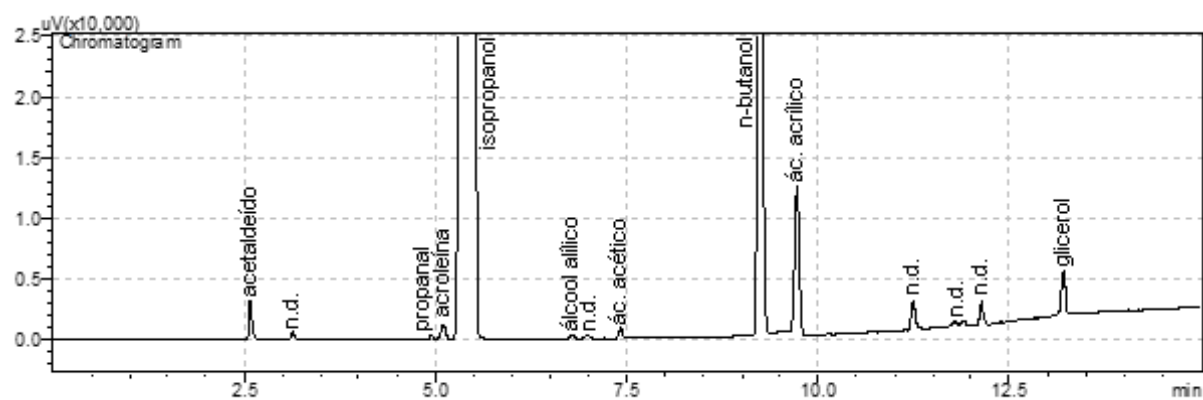
Apêndice 3 – Análises termogravimétricas dos catalisadores [V]-FER(15), [V]-FER(25), [V]-FER(40), [V]-ITQ-6(15), [V]-ITQ-6(25) e [V]-ITQ-6(40) após 6 h de reação na desidratação oxidativa do glicerol.



Apêndice 4 – Sistema de avaliação catalítica e aquisição de dados na desidratação oxidativa do glicerol em fase gasosa.



Apêndice 5 – Exemplo de cromatograma para uma análise de produtos na desidratação oxidativa do glicerol.



Apêndice 6 – Exemplo de cromatograma para uma análise de produtos na cetilização do glicerol com acetona.

