

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 29/03/2021.

Thiago Holanda de Abreu

*Reações de valorização do glicerol utilizando
sílica mesoporosa modificada com vanádio*

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins

Araraquara
2019

FICHA CATALOGRÁFICA

A162r Abreu, Thiago Holanda de
Reações de valorização do glicerol utilizando sílica
mesoporosa modificada com vanádio / Thiago Holanda de
Abreu. – Araraquara : [s.n.], 2019
107 f. : il.

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

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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Reações de valorização do glicerol utilizando sílica mesoporosa modificada com vanádio"

AUTOR: THIAGO HOLANDA DE ABREU

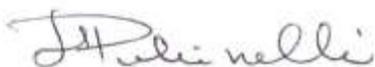
ORIENTADOR: LEANDRO MARTINS

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.^a. SANDRA HELENA PULCINELLI

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



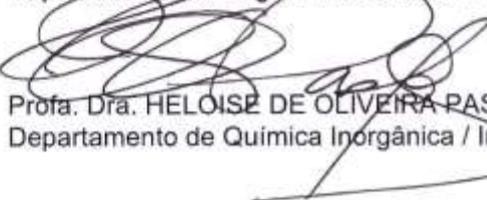
Prof. Dr. DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI

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



Prof. Dr. DILSON CARDOSO

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



Profa. Dra. HELOISE DE OLIVEIRA PASTORE

Departamento de Química Inorgânica / Instituto de Química - UNICAMP - Campinas

Araraquara, 29 de março de 2019

Dados curriculares

Nome: Thiago Holanda de Abreu

Nascimento: 29/05/1990

Nacionalidade: Brasileiro

Filiação: Jair Messias de Abreu e Maria Joseneide Holanda de Abreu

Endereço Profissional: Instituto de Química - Unesp Araraquara, Rua Francisco Degni, 55 - Quitandinha- Cep : 14800-060, Araraquara - SP

E-mail: thiagohabreu@hotmail.com

Formação Acadêmica:

Licenciatura em Química - UNIFRAN- Concluído em 2018.

Mestrado em Química - UNESP Araraquara - Concluído em 2015.

Bacharelado em Química - UNESP Araraquara - Concluído em 2012.

Artigos publicados em periódicos:

ABREU, T.H.; MEYER, C. I.; PADRO, C.; MARTINS, L. Acidic V-MCM-41 catalysts for the liquid-phase ketalization of glycerol with acetone. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 273, 219-225, 2019.

Trabalhos apresentados em congressos:

ABREU, T. H.; MARTINS, L. Síntese de V-MCM-41 para aplicações catalíticas. In: 19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise, 2017, Ouro Preto-MG. Anais do 19º Congresso Brasileiro de Catálise - 19ºCBCat, 2017.

ABREU, T. H.; MARTINS, L. DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA DO GLICEROL UTILIZANDO COMO CATALISADOR MCM-41 CONTENDO VANÁDIO. In: XII Encontro Regional de Catálise, 2016, Uberlândia. Anais XII ERCat 2016, 2016.

ABREU, T.H.; REIS, J. A. L.; BATISTA, E. A. Spectro-electrochemical Study of Ethanol Oxidation on Supported Palladium-gold Electrocatalysts. In: 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2013, Querétaro, México. 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2013.

ABREU, T. H.; REIS, J. A. L.; BATISTA, E. A. Investigação espectro-eletroquímica da oxidação de etanol sobre nanocatalisadores contendo Pd e Au suportados em carbono. In: 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia. 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013.

ABREU, T. H.; BATISTA, E. A. Estudo espectro-eletroquímico da eletroxidação de etanol sobre PtAu/C em meio alcalino. In: X Encontro regional de catálise, 2012,

Araraquara. X Encontro regional de catálise 2012, 2012.

ABREU, T. H.; BATISTA, E. A. Gold Effects in the Eletrocatalysis of alcohols oxidation. In: International symposium on electrocatalysis : New concepts and approaches, 2012, Maragogi. International symposium on electrocatalysis : New concepts and approaches, 2012.

ABREU, T. H.; BATISTA, E. A. Estudo espectro-eletroquímico da oxidação de metanol em meio alcalino sobre eletrocatalisadores suportados de PtAu. In: XX Congresso internacional na sociedade iberoamericana de eletroquímica, 2012, Fortaleza. XX congresso da sociedade iberoamericana de eletroquímica, 2012.
5

ABREU, T. H.; BATISTA, E. A. Avaliação da atividade catalítica de catalisadores de PtAu para eletroxidação de metanol em meio básico. In: XXIII Congresso de iniciação científica da unesp, 2011, Araraquara. Avaliação da atividade catalítica de catalisadores de PtAu para eletroxidação de metanol em meio básico, 2011.

ABREU, T. H.; FISCARELLI, S. H.. Simulações como ferramentas complementares ao ensino de ligações químicas. In: XXII Congresso de iniciação científica da Unesp, 2010, Araraquara. XXII Congresso de iniciação científica da Unesp, 2010.

Participação em eventos

1. 19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise. Síntese de V-MCM-41 para aplicações catalíticas. 2017. (Congresso).
2. 2º Workshop em Catálise: "Fundamentos e Caracterização de Sítios Ácidos e Básicos com Aplicação em Catálise. 2016. (Outra).
3. Workshop em Catálise: Fundamentos de Cristalografia e Difração de Raios X. 2016. (Outra).
4. XII Encontro Regional de Catálise. DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA DO GLICEROL UTILIZANDO COMO CATALISADOR MCM-41 CONTENDO VANÁDIO. 2016. (Encontro).
5. 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Investigação espectro-eletroquímica da oxidação de etanol sobre nanocatalisadores contendo Pd e Au suportados em carbono. 2013. (Congresso).
6. X Encontro Regional de Catálise. Estudo espectro-eletroquímico da eletroxidação de etanol sobre PtAu/C em meio alcalino. 2012. (Congresso).
7. XXIII Congresso de iniciação científica da Unesp. Avaliação da atividade catalisadores de PtAu para a eletroxidação de metanol em meio básico. 2011. (Congresso).
8. 40 Semana da Química. 2010. (Encontro).

9. XXII Congresso de iniciação científica da Unesp. Simulações como ferramentas complementares ao ensino de ligações químicas. 2010. (Congresso).

10. Ciclo de seminários - Grupo PET. 2009. (Seminário).

11. XXXIX Semana da Química. 2009. (Encontro).

Outros

Estágio no exterior realizado no GICIC (Grupo de *Investigación en Ciencia y Ingeniería Catalítica*) pertencente a *Universidad Nacional del Litoral* (UNL), Santa Fé Argentina.

Período: 03/04/2017 a 03/05/2017

Programa de escala de *pos grado* da AUGM

*Dedico à minha mãe Maria, ao meu pai
Jair, à minha irmã Thais, à Vó Creusa,
à Vó Maria (in memoriam), à minha
sobrinha Manuela e a todos
LGBTQIA+*

Agradecimentos

Em primeiro lugar devo agradecer a Deus, pela vida, pela força dada todos os dias.

Ao Prof. Dr. Leandro Martins por toda sua atenção, seus ensinamentos que contribuíram muito para a pessoa que sou hoje, meu muito obrigado!

Ao meu Pai Jair e à minha Mãe Maria por toda luta e força que eles sempre me dão.

À minha irmã Thais pelo exemplo que eu sempre sigo.

A *Asociación de Universidades Grupo Montevideo* (AUGM) pelo apoio a realização de medidas na *Universidad Nacional del Litoral* (Argentina).

À Profa. Dra. Cristina Padró, Profa. Dra. Teresita Garetto e Prof. Dr. Camilo Meyer por toda ajuda e aprendizado durante minha estadia na Argentina. ¡ Muchas Gracias!

À Alexandra e Priscila por todo o apoio e companhia durante minha estadia em Santa Fé, Argentina.

Ao Grupo de Físico Química de Materiais (GFQM) pelas medidas de Termogravimetria (TG).

Aos colegas e amigos do laboratório Gabriel, Letícia, Mariana, Laura, Luiz Gustavo, Luiz Henrique, Thiago Faheina e Davi por todo convívio, pelas discussões calorosas sobre os resultados e principalmente pelos momentos no café.

As servidoras do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química Luísa e Zilda por toda ajuda e suporte técnico.

À Profa. Dra. Ângela Regina Araújo pela discussão da nomenclatura da reação e produtos formados.

À Dra. Sílvia Helena Santagnelli pelas medidas de RMN.

Ao meu amigo Lucas Alexandre por ter entrado na minha vida no meio dessa jornada tornando-a mais leve.

Ao Dirceu Ferreira pelos momentos de descontração e apoio emocional que contribuíram no processo de escrita deste trabalho.

Aos meus amigos Juliana, Bruno, Inna por todo o companheirismo e compreensão durante todo esse tempo.

Ao Mateus Rodrigues por ter encarado comigo o começo desta jornada que foi tão difícil, com ele tudo foi mais fácil e mais leve. Apesar das peças do destino, meu muito obrigado de coração!

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelas medidas de SAXS na linha SAXS1 (Propostas: 20160681 e 20170770).

Ao Instituto de Química (Unesp Araraquara).

A CAPES pela bolsa e a FAPESP e o CNPq pelo apoio financeiro.

"Os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por impulso quase insano a procurar prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, venenos e pobreza, e no entanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferiria morrer a trocar de lugar com o rei da Pérsia."

Johann Joachim Becher, *Physica Subterrânea* (1667)

Resumo

SiMCM-41 e V-MCM-41 foram sintetizados por via hidrotérmica com diferentes quantidades de vanádio. As caracterizações foram realizadas por Espalhamento de raios X a ângulo pequeno (SAXS), Fisissorção de nitrogênio, Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (RMN), Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Termogravimetria (TG). A acidez dos materiais foi avaliada por dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃) e Quimissorção de piridina seguida por espectroscopia vibracional na região de infravermelho. As espécies de vanádio foram avaliadas por Espectroscopia no ultravioleta (UV), Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e redução à temperatura programada em hidrogênio (TPR-H₂). Os materiais à base de vanádio são classicamente utilizados em reações de oxidação, porém apresentam também sítios ácidos que podem ser utilizados em reações de desidratação. Neste trabalho, vanadossilicatos mesoporosos foram utilizados como catalisadores ácidos na cetalização do glicerol com acetona para formação de solketal. A atividade catalítica se mostra dependente da quantidade de sítios ácidos, baseada em três tipos de espécies de óxido de vanádio verificadas nas caracterizações realizadas: (i) espécies de vanádio isoladas (ii) oligoméricas inseridas na estrutura de sílica, isto é, O-(V-O-V)_n, em que $n = 1$ e $n > 1$, respectivamente (iii) óxidos de vanádio superficiais altamente dispersos ou interagindo com grupos hidroxila de superfície. Ao realizar experimentos de reuso, foi possível concluir que as espécies de óxidos de vanádio na superfície, apesar de serem mais ativas, são lixiviadas por moléculas de água formadas na reação, diminuindo a atividade. Os mesmos materiais foram utilizados para a reação de desidratação oxidativa do glicerol. Nesta reação, as espécies de vanádio possuem uma dupla função, exercendo papel de sítio ácido e redox. A atividade catalítica foi dependente dos tipos de espécies de vanádio na superfície do catalisador. Foi observado também, que após 6 h de reação, o catalisador continuou convertendo glicerol. Contudo, a seletividade a ácido acrílico caiu drasticamente, levando à formação de CO e CO₂, devido à hidratação, que conseqüentemente, alterou os sítios de vanádio. A SiMCM-41 também foi impregnada com o sal acetil acetato de vanádio sem colapsar sua estrutura.

Palavras-chave: MCM-41, Vanádio, Glicerol, solketal, Ácido acrílico

Abstract

SiMCM-41 and V-MCM-41 were synthesized by hydrothermal synthesis with different amounts of vanadium. The characterization was performed by Small angle X ray scattering (SAXS), Nitrogen Adsorption, ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Thermogravimetry (TG). The acidity of the materials was evaluated by temperature-programmed desorption of ammonia (TPD-NH₃) and Quinacridone adsorption of pyridine followed by infrared spectroscopy. Vanadium species were evaluated by Ultraviolet Spectroscopy (UV), Spectroscopy of X-ray excited photoelectrons (XPS) and H₂ temperature-programmed reduction (TPR-H₂). Vanadium-based materials are classically used in oxidation reactions, but also have acidic sites that can be used in dehydration reactions. In this work, mesoporous vanadosilicates were used as acid catalysts in the ketalization of glycerol with acetone to form solketal. The catalytic activity was dependent on the amount of acid sites, based on three types of vanadium oxide species found in the characterizations performed: (i) isolated vanadium species (ii) oligomeric species inserted into the silica structure, O-(V-O-V)_n, where $n = 1$ and $n > 1$, respectively (iii) highly dispersed surface vanadium oxides or interacting with surface hydroxyl groups. When conducting reuse experiments, it was possible to conclude that the vanadium oxide species on the surface, although more active, are leached by water molecules formed from the reaction, reducing the activity. The same materials were used for the oxidative dehydration reaction of glycerol. In this reaction the vanadium species have a double function, acid and redox site. The catalytic activity was dependent on the types of vanadium species on the catalyst surface. It was also observed that after 6 hour of reaction the catalyst continues to convert glycerol, however the selectivity to Acrylic acid drops dramatically, leading to the formation of CO and CO₂, due to hydration and consequently change in the vanadium sites. SiMCM-41 was also impregnated with the vanadium acetyl acetate salt without collapsing structure.

Keywords: MCM-41, Vanadium, Glycerol, solketal, Acrylic acid

Lista de Figuras

	Página
Figura 1 Reação de síntese do Biodiesel.	22
Figura 2 Algumas vias de transformação do glicerol.	23
Figura 3 Rotas de síntese do 1,3 PDO.	24
Figura 4 Síntese do 1,2 PDO a partir da hidratação do óxido de propileno.	24
Figura 5 Reações em série na formação de propenodios a partir de glicerol.	25
Figura 6 Reação de carbonilação do glicerol.	26
Figura 7 Formação da acroleína a partir da oxidação do propeno.	26
Figura 8 Vias da desidratação do glicerol sob sítios ácidos de Brønsted.	27
Figura 9 Mecanismo de desidratação do glicerol sob sítios ácidos de Lewis.	27
Figura 10 Depósitos de carbono (a) Poliglicol e (b) Aromático.	29
Figura 11 Desidratação oxidativa do glicerol.	30
Figura 12 Mecanismo de oxidação da Acroleína (Mars Van Krevelen).	31
Figura 13 Monômero do polímero poliacrilato de sódio.	31
Figura 14 Rotas da reação de desidratação oxidativa do glicerol.	32
Figura 15 Cetalização do glicerol com acetona.	33
Figura 16 Mecanismo de cetalização do glicerol sob catalisadores com sítios ácidos de Lewis.	35
Figura 17 Mecanismo de cetalização do glicerol sob catalisadores com sítios ácidos de Brønsted.	36
Figura 18 Monômero do polímero poli-3-hidroxitirato.	37
Figura 19 Tipos de poros: (a) e (b) poros fechados; (c) poro aberto; (d) e (e) poros abertos interconectados; (f) rugosidade da superfície.	38
Figura 20 Estrutura geral de uma zeólita e os processos de troca iônica e calcinação.	39

Figura 21	Estrutura e nomenclatura de algumas zeólitas.	39
Figura 22	Publicações utilizando a estrutura MCM-41 nos últimos anos.	40
Figura 23	Estrutura da família mesoporosa M41S e diagrama de fases CTABr em água.	41
Figura 24	Modelo de formação da MCM-41.	41
Figura 25	Organização da parede de sílica em materiais mesoporosos da família. Os pontilhados representam ligações de hidrogênio e os triângulos o solvente do sistema.	42
Figura 26	Superfície de sílica funcionalizada.	43
Figura 27	Diagrama de especiação das espécies de vanádio em meio aquoso.	45
Figura 28	Esquema da síntese.	48
Figura 29	Materiais sintetizados após calcinação.	49
Figura 30	Esquema experimental para a reação de cetalização da acetona com o glicerol.	54
Figura 31	Esquema experimental para a reação de desidratação oxidativa do glicerol.	55
Figura 32	Curvas de SAXS das amostras após calcinação.	57
Figura 33	(a) Estrutura hexagonal mesoporosa organizada; (b) Estrutura hexagonal mesoporosa desorganizada.	59
Figura 34	Micrografias de algumas amostras selecionadas.	60
Figura 35	(a) Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio. (b) Distribuição do tamanho dos poros determinada pelo método BJH.	62
Figura 36	Termogramas e Curvas DTG (linha pontilhada) dos materiais estudados.	63
Figura 37	Espectro de RMN de ^{29}Si DP-MAS.	65
Figura 38	Diferentes ambientes do silício Q^2 , Q^3 e Q^4 .	65
Figura 39	Esquema dos três tipos diferentes de sítios encontrados nos catalisadores V-MCM-41: Tipos I e II vanádio inseridos na rede de sílica e Tipo III espécies de vanádio bem dispersas na superfície.	66
Figura 40	Espectro de UV-vis.	67

Figura 41	Sítios de vanádio: (a) mais distorcido e (b) menos distorcido.	68
Figura 42	(a) Perfis da redução à temperatura programada em hidrogênio e (b) consumo de H ₂ comparado a relação estequiométrica de V ₂ O ₅ para V ₂ O ₄ .	70
Figura 43	(a) Perfis de dessorção de amônia à temperatura programada (b) Espectro de infravermelho de piridina quimissorvida.	71
Figura 44	Cetalização do glicerol com a acetona: Correlação entre conversão de glicerol e seletividade após 60 minutos de reação, acidez e TOF ₀ .	73
Figura 45	Distância entre os hidrogênios nas moléculas dos produtos obtidos; A- Anel de cinco membros e B- Anel de 6 membros.	74
Figura 46	(a) Experimentos de Reuso para os catalisadores 3,1V e 3,1V(i) , (b e c) Conversão de glicerol em função do tempo na presença de catalisador (linha contínua) e após remoção de catalisador.	75
Figura 47	Termogramas da quantidade de água adsorvida na superfície dos materiais estudados.	76
Figura 48	Curva de conversão de glicerol <i>versus</i> tempo utilizando como catalisador a composição 6,1V, na presença e na ausência de água no meio reacional. A proporção indica acetona: glicerol e água: glicerol.	76
Figura 49	Resultados da reação de desidratação oxidativa do glicerol.	78
Figura 50	Formação do pseudo-sítio de Brønsted.	79
Figura 51	Seletividade a Ácido Acrílico após uma hora de reação em função da fração molar de vanádio no catalisador.	80
Figura 52	(a) Influência da quantidade de O ₂ na reação de desidratação oxidativa do glicerol. (b) Influência da temperatura na reação de desidratação oxidativa do glicerol.	81
Figura 53	(a) Curvas de SAXS antes a após a reação para o material 3,1V , (b) Espectros de UV-vis antes a após a reação para o material 3,1V.	82
Figura 54	Curvas de SAXS da SiMCM-41 impregnada com acetil acetato de vanádio em diferentes concentrações.	85
Figura 55	Espectro UV-vis dos materiais impregnados.	86
Figura 56	Conversão em função da quantidade de vanádio nos materiais impregnados.	87

Lista de tabelas

	Página
Tabela 1 Materiais porosos.	38
Tabela 2 Análise Química dos materiais estudados.	56
Tabela 3 Distância interplanar dos materiais estudados.	58
Tabela 4 Propriedades texturais dos materiais estudados.	61
Tabela 5 Perdas de Massa (%).	64
Tabela 6 Porcentagens dos sinais nos espectros de RMN ²⁹ Si.	65
Tabela 7 Porcentagens das espécies de vanádio encontradas do espectro de XPS.	69
Tabela 8 Rotas de formação de Acetol e Acroleína (% de seletividade aos produtos).	80
Tabela 9 Distância interplanar dos materiais estudados impregnados.	85

Lista de abreviaturas e siglas

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*

1,3PDO: 1,3-Propanodiol

1,2PDO: 1,2-Propanodiol

CTABr: *Cetyltrimethylammonium bromide*

TEOS: *Tetraethyl orthosilicate*

c.m.c.: Concentração micelar crítica

MCM-41: *Mobil Composition of Matter*

SBA-15: *Santa Barbara Amorphous*

FSM-16: *Folding sheet materials*

ZSM-5: *Zeolite Socony Mobil*

APTES: *(3-Aminopropyl)triethoxysilane*

TCD: *Thermal conductivity detector*

FID: *Flame ionization detector*

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

B.E.T: *Brunauer–Emmett–Teller*

B.J.H: *Barrett-Joyner-Halenda*

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

UV-vis: Ultravioleta - visível

TPD-NH₃: *Temperature-programed desorption of ammonia*

TPR-H₂: *H₂ temperature-programed reduction*

SAXS: *Small-angle X-ray scattering*

XPS: *X-ray Photoelectron spectroscopy*

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

MAS: *Magic angle spinning*

DP: *Direct polarization*

LNLS: Laboratório Nacional de Luz Sincrotron

Sumário

1. Introdução e motivação	19
2. Revisão Bibliográfica	21
2.1 Geração de energia e biodiesel	22
2.2 Reações de valorização do glicerol	22
2.2.1 Hidrogenólise do Glicerol	23
2.2.2 Carbonatação ou carbonilação do Glicerol.....	25
2.2.3 Desidratação do Glicerol	26
2.2.4 Desidratação oxidativa do Glicerol	30
2.2.5 Cetalização do glicerol	33
2.3. Outros processos de valorização do glicerol	36
2.4 Materiais porosos.....	37
2.5 A Química do vanádio.....	44
3.Objetivos	47
4. Metodologia	48
4.1 Preparação dos catalisadores a base de vanádio.....	48
4.2 Caracterização dos catalisadores	49
4.2.1 Análise Química de Vanádio por ICP	49
4.2.2 Espalhamento de Raios X a ângulo pequeno (SAXS).....	49
4.2.3 Fisissorção de Nitrogênio	50
4.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	50
4.2.5 Termogravimetria (TG)	50
4.2.6 Ressonância magnética nuclear (RMN ²⁹ Si)	51
4.2.7 Espectroscopia na região do UV-vis	51
4.2.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS).....	51
4.2.9 Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH ₃)	51
4.2.10 Quimissorção de piridina.....	52
4.2.11 Redução à temperatura programada em hidrogênio (TPR-H ₂)	52
4.3 Reação de cetalização do glicerol com acetona	52
4.4 Reação de desidratação oxidativa do glicerol	54
5.Resultados e Discussão.....	56
5.1 Parte I: Caracterização da SiMCM-41 e V-MCM-41	56

5.1.1 Considerações finais	72
5.2 Parte II: Reação de cetalização do glicerol com acetona.....	73
5.2.1 Considerações finais	77
5.3 Parte III: Reação de desidratação oxidativa glicerol	78
5.3.1 Considerações finais	83
5.4 Parte IV: Caracterização da SiMCM-41 impregnada com acetilacetato de vanádio e aplicação na reação de cetalização do glicerol com acetona	84
5.4.1 Considerações finais	88
6. Conclusões.....	89
7. Perspectivas futuras	90
REFERÊNCIAS	91
Apêndice	99
Anexos	104

1. Introdução e motivação

Em 1756, o mineralogista sueco Baron Axel Frederick Cronsted observou que o mineral stilbita, ao ser aquecido, liberava vapor d'água. Ele nomeou este mineral de zeólita, que vem do grego, significando “pedra que ferve”(1). Hoje em dia, as zeólitas são classificadas como aluminossilicatos microporosos. De acordo com a IUPAC, materiais microporosos são aqueles que possuem diâmetro de poro menor que 2 nm. Em 1862, ocorreu a síntese da primeira zeólita sintética, a Levynita. Nos anos 1940-1950, ocorreu um grande impulso no campo de pesquisa em zeólitas, devido ao uso destas como catalisadores, principalmente em processos de craqueamento de hidrocarbonetos.

A partir de 1960, novos processos surgiram, como craqueamento de alcanos maiores. A presença de microporos dificulta a difusão destas moléculas maiores, sendo assim, esforços foram realizados cada vez mais para sanar este problema. Em 1992, uma família de materiais mesoporosos foi desenvolvida por pesquisadores da *Mobil Oil Co*. Segundo a IUPAC, materiais mesoporosos são aqueles que possuem diâmetro do poro entre 2 e 50 nm.

Um destes materiais desenvolvidos pela *Mobil Oil Co* é a MCM-41 que é composta por uma parede de sílica não cristalina em um arranjo hexagonal de poros com 2 nm de diâmetro e área específica na ordem de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (2). Apesar de apresentar mesoporos e uma grande área específica, a MCM-41 não possui sítios catalíticos os quais são utilizados em diversas reações. Uma solução seria impregnar o material com óxidos largamente utilizados em diversos processos catalíticos, por exemplo, óxido de vanádio.

O uso de catalisadores à base de vanádio é bem conhecido em diversas reações, como desidratação oxidativa (3,4), desidrogenação oxidativa (5) e na oxidação do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre, uma das etapas na produção do ácido sulfúrico. Além do uso em reações de oxidação, os catalisadores de vanádio apresentam uma acidez moderada combinando sítios fracos de Brønsted e de Lewis (6). A reação de desidratação oxidativa do glicerol, por exemplo, acontece em duas etapas (3,4,7). Na primeira etapa, ocorre a desidratação do glicerol a acroleína em sítios ácidos. Na segunda etapa, ocorre a oxidação da acroleína a ácido acrílico em sítios redox, na presença de oxigênio molecular. Desta forma, observa-se a necessidade de desenvolvimento de catalisadores bifuncionais, com sítios ácidos e redox.

Os óxidos de vanádio possuem baixa acidez, se comparado a outros materiais sólidos como as zeólitas e possuem baixa área específica ($10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Porém, esses dois problemas podem ser resolvidos dispersando esses óxidos em suportes de alumina, sílica, zircônia e titânia (5,8-10). Avila *et al.* (10) mostraram que V_2O_5 disperso sobre alumina aumenta a quantidade de sítios ácidos na superfície e que sítios de Brønsted são formados devido à interação de

espécies poliméricas de VO_x com os grupos hidroxila do suporte. Uma alternativa seria a impregnação do V_2O_5 na MCM-41. Porém, dependendo do pH da solução de impregnação, a estrutura da MCM-41 pode ser danificada (11). Sabe-se que as ligações Si-O presentes neste material sofrem hidrólise em soluções aquosas em pH muito ácido ou muito básico. Por isso, dependendo da fonte de vanádio utilizada no processo de impregnação, a estrutura da MCM-41 pode ser colapsada. Outro problema está no fato de as espécies de vanádio impregnadas poderem ser facilmente lixiviadas quando empregadas em reações em fase líquida, o que acarreta em uma perda da atividade catalítica. Vieira *et al.* (6), utilizando a zeólita ferrerita, impregnada com V_2O_5 como catalisador na reação em fase líquida da cetalização do glicerol com acetona, encontraram que, durante a reação, a cor do catalisador mudou de amarelo para verde, como consequência da alteração da coordenação do vanádio com a água, um coproduto da reação.

Assim sendo, a síntese de vanadossilicatos com a estrutura da MCM-41 adicionando o precursor de vanádio juntamente com o precursor da sílica durante a síntese, parece ser a rota mais apropriada para obter a MCM-41 com estrutura hexagonal, alta área superficial e alta dispersão de vanádio na matriz de sílica. Essa proposta leva a um incremento na acidez e, ao mesmo tempo, evita a lixiviação de vanádio devido à formação de ligações Si-O-V mais estáveis. A inserção de átomos de vanádio na matriz de sílica é influenciada por diversos fatores, incluindo percussores utilizados e propriedades químicas e texturais do suporte (8).

Além disso, a inserção de vanádio na rede de sílica é limitada. Acima deste limite, a organização hexagonal dos poros é rompida, e os átomos de vanádio migram para as paredes da sílica, formando aglomerados de V_2O_5 .

O uso de materiais mesoporosos apresenta grandes vantagens quando utilizados como catalisadores em reações. Entre essas vantagens estão: diâmetro de poros ajustado entre 2 e 50 nm, o que facilita a difusão de moléculas com grande diâmetro cinético, síntese em temperaturas moderadas e fácil preparação. Dentre as reações de interesse, destacam-se as reações de valorização do glicerol, um coproduto da reação da síntese do biodiesel que pode ser transformado em moléculas de maior valor agregado.

Neste sentido, o uso da MCM-41 modificada com vanádio mostra-se bastante atrativo nestas reações de grande interesse econômico, uma vez que o óxido de vanádio possui propriedades ácidas e redox, podendo ser empregado, portanto, em reações de desidratação e oxidação.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Geração de energia e biodiesel

As fontes de energia não renováveis são aquelas que utilizam recursos da natureza que não se renovam em um curto prazo. O uso deste tipo de energia iniciou-se na Revolução Industrial, com a introdução do uso de carvão mineral (12). Atualmente, os tipos de energia não renováveis mais comuns são: carvão, gás natural e petróleo.

O carvão mineral foi um dos primeiros combustíveis fósseis utilizados e ainda tem grande destaque no cenário energético mundial (13). É uma rocha sedimentar formada da decomposição de vegetais compactados no solo. No Brasil, seu uso é direcionado aos processos industriais, principalmente na siderurgia.

O gás natural é uma mistura de gases combustíveis e alguns gases como CO_2 e NO_2 . O gás presente em maior proporção é o metano (CH_4), e tal proporção depende do país de origem do gás (14). No Brasil, é bastante utilizado no ramo industrial e também no setor de transportes.

O petróleo é formado pelo acúmulo de matéria orgânica em condições específicas de pressão nas camadas do subsolo de bacias sedimentares. A maior parte do petróleo encontra-se aprisionado em rochas, e por isso, exige-se a utilização de equipamentos adequados para a perfuração destas rochas (15). O petróleo é uma mistura complexa de vários hidrocarbonetos e por meio de diversos processos são obtidos gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, querosene, óleo diesel, entre outros. O grande problema do uso dos produtos derivados do petróleo é o fato de este não ser um recurso renovável.

Por outro lado, as fontes de energia renováveis são aquelas geradas a partir de recursos naturais que são continuamente abastecidos em uma escala de tempo humana. Este tipo de energia engloba a energia solar, energia eólica e energia proveniente da biomassa (16). Dentre a energia proveniente da biomassa, está o biodiesel. O biodiesel é produzido a partir de gorduras animal ou vegetal como soja, palma, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. No Brasil, a mais utilizada é a soja (17). Esta produção ocorre através da reação de transesterificação (Figura 1).

O glicerol é um coproduto da rota de síntese do biodiesel (Figura 1). O biodiesel apresenta uma produção crescente, logo a produção de glicerol também é crescente. Estima-se que até 2020 sejam produzidos aproximadamente 26×10^8 kg de biodiesel (18).

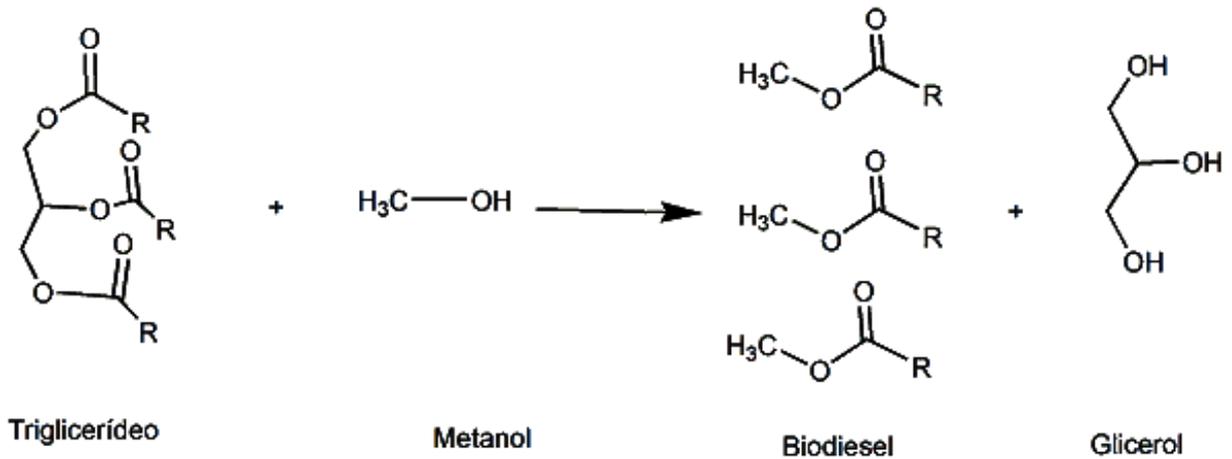


Figura 1 - Reação de síntese do Biodiesel.

Fonte: O Autor.

O glicerol (propano-1,2,3-triol) é um álcool trihidroxilado, viscoso, líquido, translúcido, miscível em água, com gosto adocicado e com ponto de ebulição de 290 °C. O nome glicerol deriva do grego *glykys*, que significa doce.

Ele apresenta muitas aplicações na indústria como: alimentação, fármacos (formulação de xaropes, expectorantes, pomadas, cremes, cápsulas de medicamento), cuidados pessoais (hidratação, shampoo, condicionadores, maquiagem) entre outros. Contudo, este uso é menor do que a quantidade de glicerol gerada na indústria do biodiesel (19). O uso para este fim está em aproximadamente 48 % de todo o glicerol produzido (19).

O uso industrial está relacionado com o grau de pureza do glicerol, que deve ser igual ou superior a 95%. Costuma-se chamar de glicerina, o glicerol que passou por processo de purificação.

Devido a produção em grande quantidade, o glicerol é frequentemente utilizado em processos industriais para a síntese de moléculas de maior valor agregado.

2.2 Reações de valorização do glicerol

O glicerol é uma molécula base para muitos processos que o transformam em moléculas com maior valor agregado. Algumas destas vias de transformação estão ilustradas na Figura 2.

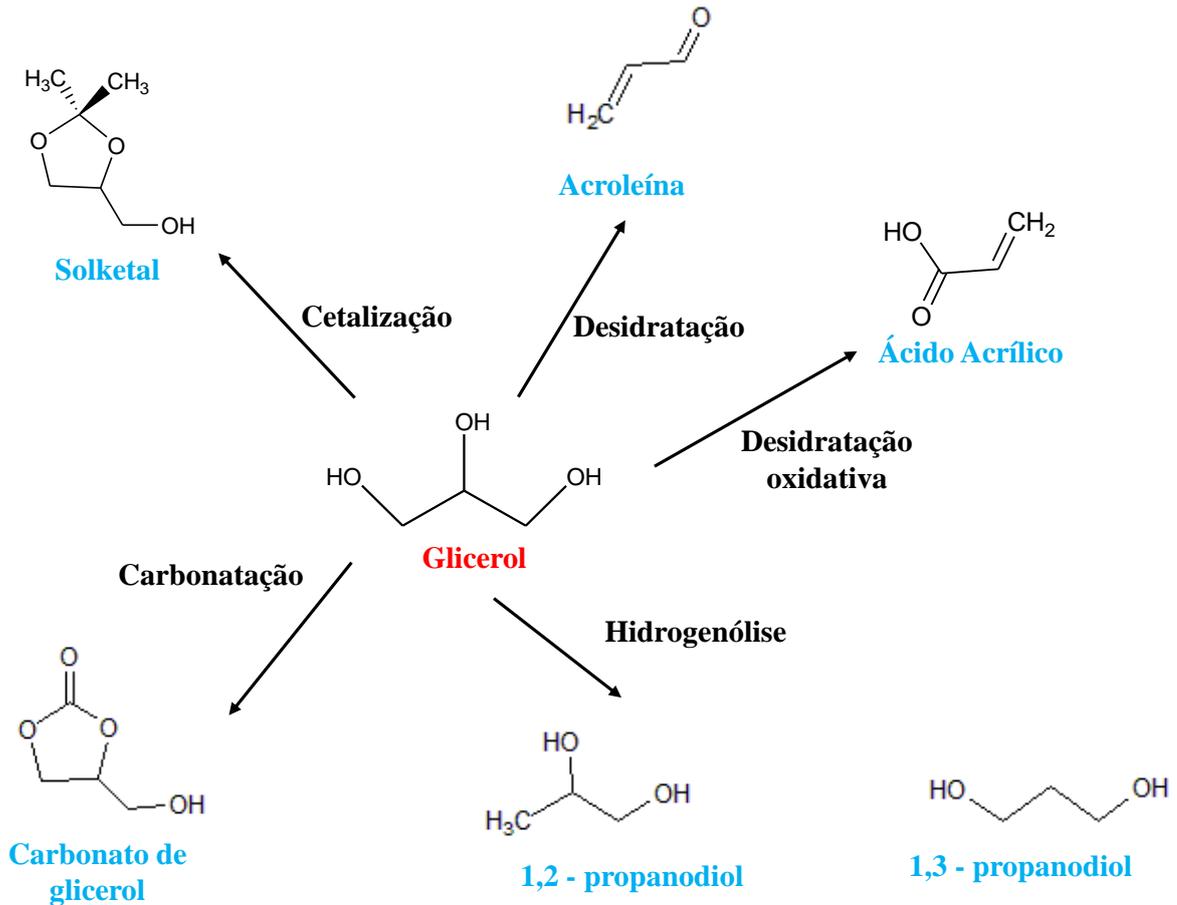


Figura 2 - Algumas vias de transformação do glicerol.

Fonte: O Autor.

2.2.1 Hidrogenólise do Glicerol

A rota de Hidrogenólise do glicerol desperta bastante interesse econômico, pois tem como produtos moléculas com um grande valor agregado. Um dos principais produtos desta rota é o 1,3 propanodiol (1,3 PDO). É um líquido inodoro, miscível em água, éter e etanol que pode ser aplicado na produção de fibras sintéticas e poliésteres (20).

Atualmente o 1,3 PDO é produzido por duas rotas diferentes (21). Na rota A, a acroleína é hidratada a 3-hidroxi-propionaldeído, que posteriormente é hidrogenado. Na rota B o óxido de etileno reage com monóxido de carbono na presença de um catalisador organometálico, produzindo hidroxialdeído que finalmente é reduzido a diol por hidrogenação. (Figura 3)

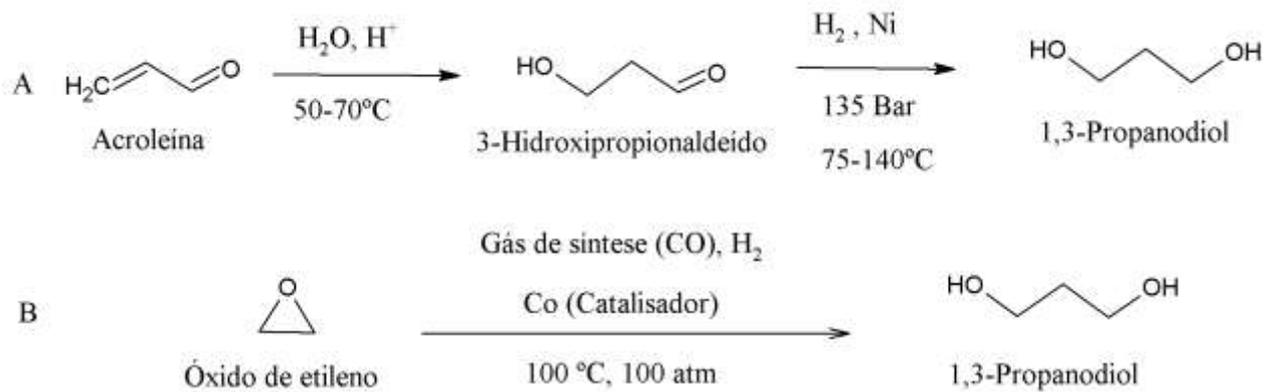


Figura 3 – Rotas de síntese do 1,3 PDO.

Fonte: Adaptado de SILVA *et al.* (22).

Outro produto da hidrogenólise do glicerol é o 1,2 propanodiol (1,2 PDO). É um composto viscoso, inodoro e incolor, miscível em água, acetona e clorofórmio e é muito utilizado em produtos farmacêuticos, detergentes líquidos e anticongelante (21). A rota de síntese tradicional do 1,2 PDO é por hidratação do óxido de propileno, com temperaturas entre 125 e 200 °C e pressão de 20 bar.

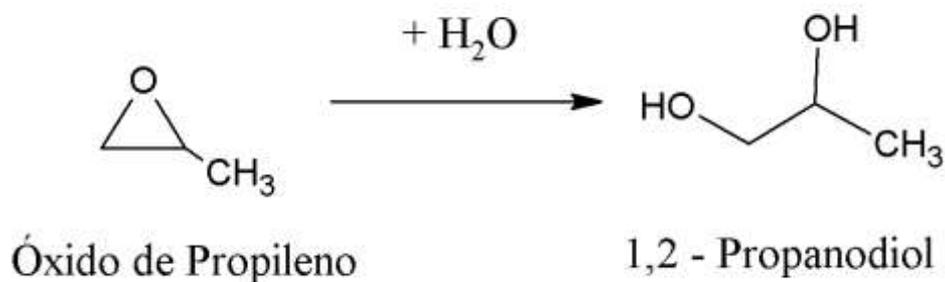


Figura 4 - Síntese do 1,2 PDO a partir da hidratação do óxido de propileno.

Fonte: O Autor.

As rotas tradicionais de síntese do 1,3 PDO e 1,2 PDO utilizam fontes não renováveis. A Hidrogenólise do glicerol é uma alternativa para não utilizar estas fontes. A primeira etapa consiste na protonação das hidroxilas do glicerol nos sítios ácidos, seguido de uma desidratação, formando os intermediários 1-Propeno 1,3 - diol e 2- Propeno 1,2 -diol no qual é estabelecido um equilíbrio ceto-enólico. Esses produtos formados na desidratação podem ser hidrogenados, formando então os produtos 1,3 - Propanodiol e 1,2 - Propanodiol. (Figura 5)

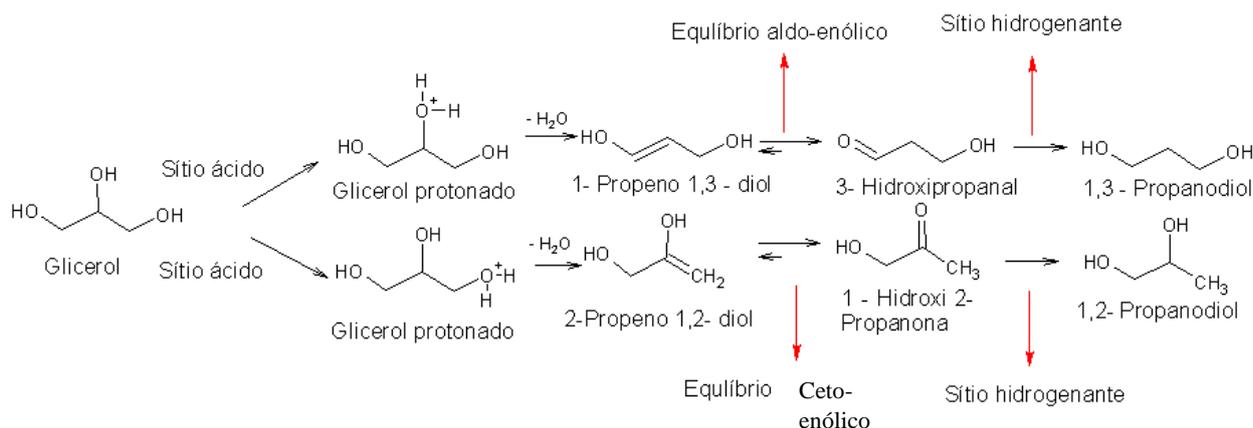


Figura 5 - Reações em série na formação de propenodiolis a partir de glicerol.

Fonte: O autor

Garcia-Fernández *et al.* (23) sintetizaram catalisadores de Pt/WO_x/Al₂O₃. Encontraram que a seletividade a 1,3 PDO não está relacionada apenas com a presença de sítios ácidos de Brønsted. Está relacionada com a alta dispersão das espécies de tungstênio e a presença de sítios de platina próximos as espécies de tungstênio, que auxiliam no processo de hidrogenação.

Wang *et al.* (24) prepararam Cu-ZnO pelo método da coprecopitação e investigaram a influência do solvente na reação. Neste trabalho a conversão de glicerol aumentou gradativamente com os solventes água, etanol e metanol, respectivamente. A seletividade a 1,2 PDO apresentou tendência contrária. Os autores concluíram que a água provoca uma agregação nas nanopartículas de cobre, modificando os sítios ativos e levando a uma menor conversão de glicerol. Em contrapartida, a água facilita a retirada de 1,2-PDO do catalisador, contribuindo para sua maior seletividade.

Dasari *et al.* (25) utilizando partículas metálicas de cobre-crômio, investigaram alguns efeitos dos parâmetros da reação como temperatura e pressão. Encontraram a temperatura ótima em torno de 200 °C. Para pressão, encontraram que quanto maior, maior a conversão de glicerol. Mostrando a importância da quantidade de hidrogênio para a formação dos produtos desejados.

2.2.2 Carbonatação ou carbonilação do Glicerol

O carbonato de glicerol pode ser sintetizado através da reação de carbonatação ou carbonilação do glicerol (Figura 6). Este composto possui muitas aplicações como em adesivos, surfactante e componente em membranas de separação de gás (26).

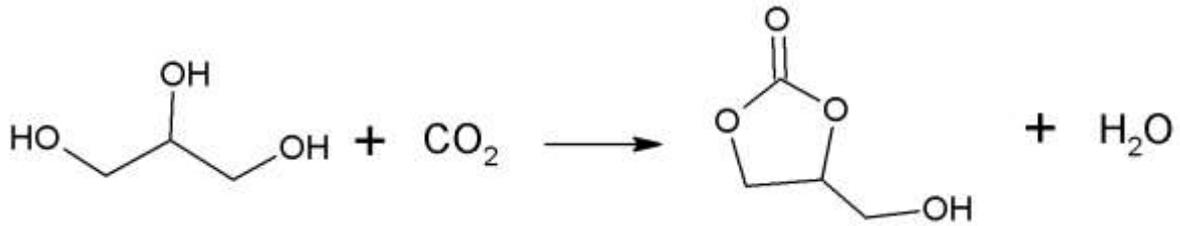


Figura 6 - Reação de carbonilação do glicerol.

Fonte: O Autor.

2.2.3 Desidratação do Glicerol

A desidratação do glicerol consiste na formação da molécula de acroleína, também chamada de propenal. Outro produto formado nesta desidratação é o acetol.

A acroleína é tóxica em todas as exposições. O vapor é irritante aos olhos, nariz e garganta, no qual o limite de percepção com o olfato é de 0,21 mg L⁻¹ (27,28).

A acroleína é utilizada no processo de produção do ácido acrílico, uma molécula base para a produção de adesivos e polímeros absorventes (29). A principal fonte de acroleína ainda envolve a utilização de fontes não renováveis, com a oxidação do propeno utilizando óxidos mistos de bismuto e molibdênio com catalisador (30).

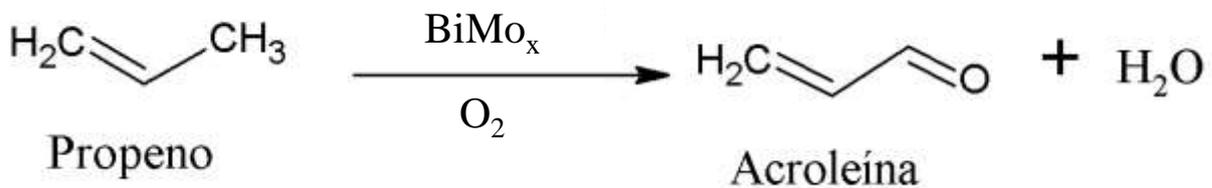


Figura 7 – Formação da acroleína a partir da oxidação do propeno.

Fonte: O Autor.

A desidratação do glicerol ocorre por duas vias bem conhecidas (Figura 8). Na via 1 ocorre a protonação da hidroxila central do glicerol, onde ocorre a primeira desidratação formando um enol que por equilíbrio aldo-enólico forma 3 - hidroxipropanal, este sofre mais uma desidratação, formando acroleína. Na via 2 ocorre a protonação da hidroxila terminal, onde ocorre uma desidratação, formando um enol que por equilíbrio ceto-enólico forma o acetol.

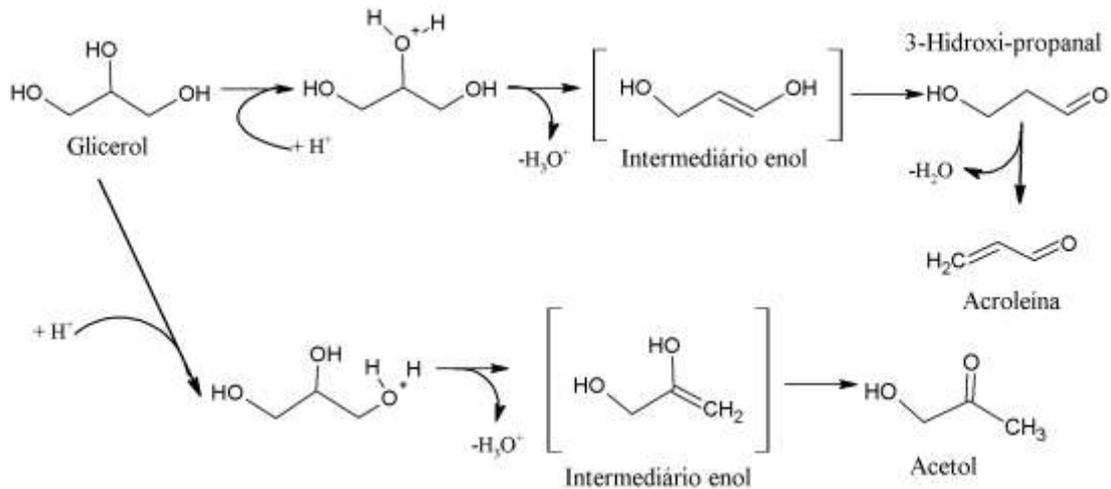


Figura 8 - Vias da desidratação do glicerol sob sítios ácidos de Brønsted.

Fonte: Adaptado de KATRYNIOK *et al.* (31).

É bem explorado na literatura que sítios ácidos de Brønsted favorecem a rota de formação da acroleína, enquanto sítios ácidos de Lewis favorecem a formação do acetol. Alhanash *et al.* (32) propuseram um mecanismo de formação de acetol sob sítio ácido de Lewis (Figura 9). Por motivos estéricos, a hidroxila terminal do glicerol interage com o sítio de Lewis e não a hidroxila central. O mecanismo ocorre de forma concertada, a hidroxila terminal adsorve em M (metal qualquer) ao mesmo tempo que ocorre a transferência do átomo de hidrogênio do carbono central para o átomo de oxigênio do sítio. Forma-se um enol, que por equilíbrio ceto-enólico forma o acetol. Os sítios permanecem hidratados e podem ser desidratados por desidratação térmica.

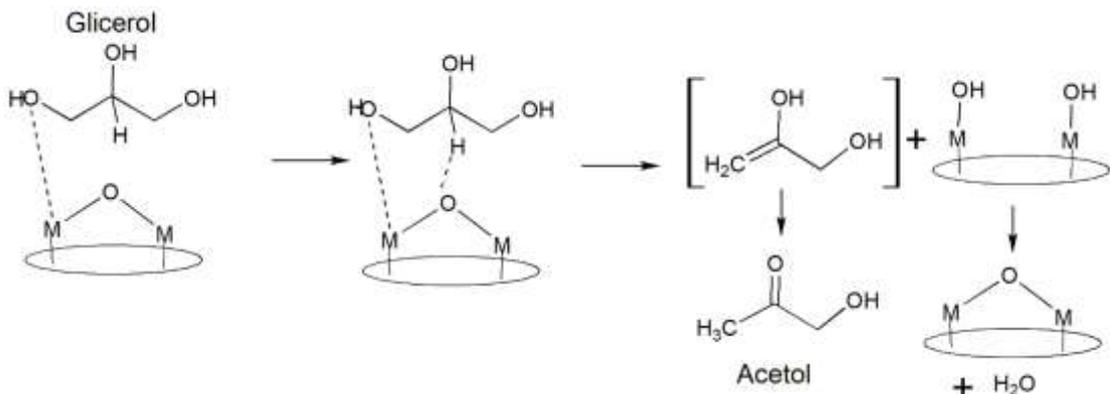


Figura 9 - Mecanismo de desidratação do glicerol sob sítios ácidos de Lewis.

Fonte: Adaptado de ALHANASH *et al.* (32).

Krалеva e Atia (33) utilizando heteropoliácidos à base de tungstênio suportados em óxidos, observaram a influência da temperatura e do tipo de sítios ácidos. Para o estudo, utilizaram um sistema em fase gasosa, alimentado por N₂ e solução de glicerol 10% em massa.

Com relação a conversão de glicerol, encontraram para a maioria dos catalisadores conversões maiores quando a reação é realizada em temperaturas maiores (300°C). Este resultado está coerente, uma vez que a reação de desidratação do glicerol é endotérmica, ou seja, é favorecida pelo aumento da temperatura. Para estudo da influência do tipo de sítio, foram utilizados catalisadores com sítios essencialmente de Lewis TiO_2 , ZrO_2 , AlTiZr e Al_2O_3 preparados pelo método sol-gel e calcinados a 350°C. Os heteropoliácidos à base de tungstênio suportados nestes óxidos foram os catalisadores com maior quantidade de sítios de Brønsted. Para catalisadores com sítios de Lewis foram encontradas seletividades a acetol em torno de 24 % e acroleína 9%. Para catalisadores com sítios de Brønsted foram encontradas seletividades de aproximadamente 7,5 % para acetol e 28% para acroleína, reforçando a ideia da preferência de formação de acroleína em sítios de Brønsted.

Rodrigues *et al.* (34) investigaram a influência da acessibilidade na reação de desidratação do glicerol. Utilizaram para o estudo a zeólita MCM-22 (essencialmente microporosa) e suas derivações, a MCM-36 (pilarizada) e a ITQ-2 (esfoliada). A reação foi realizada em fase gasosa com uma solução 10% de glicerol em massa. As zeólitas modificadas apresentaram uma acidez menor quando comparadas a MCM-22, porém apresentaram conversão de glicerol maior, mostrando que a acessibilidade tem papel fundamental nesta reação.

A reação de desidratação do glicerol também foi estudada utilizando como catalisador sílica mesoporosa. Dalla Costa *et al.* (35) sintetizaram a SBA-15 e funcionalizaram a superfície com grupos tiol-propil em mesma concentração para todos os materiais. Após, oxidaram os grupos tióis a grupos sulfônicos, variando a concentração de H_2O_2 , com o objetivo de criar diferentes níveis de acidez na superfície. Neste trabalho a reação foi realizada em fase gasosa, utilizando uma solução de glicerol 20% em massa. O catalisador tratado com a maior quantidade de H_2O_2 apresentou a maior conversão (80% após uma hora) e maior seletividade a acroleína (80 % após uma hora). Os autores demonstraram também que a temperatura ótima foi de 300 °C, pois acima desta temperatura os grupos funcionalizados começam a passar por processo de decomposição.

Cecilia *et al.* (36) sintetizaram SBA-15 modificada com alumínio para a reação de desidratação do glicerol. A reação foi realizada em fase gasosa e utilizando uma solução de glicerol 10% em massa. Após testes catalíticos realizados com a variação de temperatura, encontraram temperatura ótima de 350 °C. Neste trabalho foi realizada técnica de quimissorção de piridina, no qual foi encontrado que a maioria dos sítios ácidos são de Lewis. O produto que apresentou maior seletividade foi a acroleína. Isto contraria a teoria que acroleína forma-se

majoritariamente sobre sítios de Brønsted. Alguns autores sugerem quem em catalisadores que apresentam sítios de Lewis há a formação dos chamados pseudosítios de Brønsted. Neste caso ocorre a decomposição da água (oriunda do meio reacional) na superfície do material.

Existe uma grande variedade de materiais sólidos que podem ser utilizados como catalisadores na reação de desidratação do glicerol. O que muito observa-se nesta reação é a formação de coque. Isto dificulta a utilização destes catalisadores em escala industrial (37). O coque refere-se a compostos carbonáceos que se formam durante a reação e acumulam-se nos canais dos catalisadores, bloqueando os sítios ativos e provocando desativação. O coque pode apresentar-se em dois principais tipos, poliglicóis e aromáticos (Figura 10).

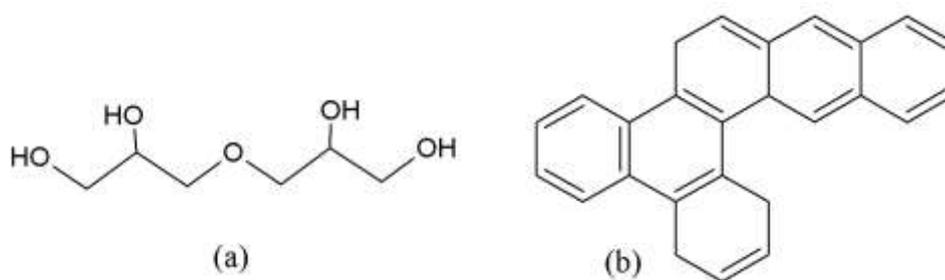


Figura 10 – Depósitos de carbono (a) Poliglicol e (b) poliaromático.

Fonte: Adaptado de VIEIRA *et al.* (38).

Vieira *et al.* (38) investigaram a reação utilizando como catalisadores zeólitas MFI com alumínio e gálio. Para este estudo realizaram a reação em fase gasosa utilizando solução de glicerol 10 % em massa, 30 mL min⁻¹ de N₂ como gás de arraste e temperatura de 300 °C. O principal produto obtido foi a acroleína e formação de coque do tipo poliglicol e poliaromático. Observaram que as propriedades físicas dos catalisadores influenciam no tipo de coque formado. Moléculas de poliglicol são formadas preferencialmente na superfície externa de zeólitas com partículas pequenas, devido à grande área exposta. Enquanto as moléculas poliaromáticas são formadas nos canais microporosos e em zeólitas que maior quantidade de sítios ácidos fortes de Brønsted.

Alguns autores relatam que sítios ácidos de Brønsted favorecem a formação de coque (39,40). Porém, existem mais parâmetros que aumentam sua formação como temperaturas muito elevadas e tamanho estreito de poros (37).

Dubois *et al.* (41) utilizaram o método de alimentar o meio reacional com oxigênio, utilizando como catalisador a zeólita HZSM-5. A porcentagem de oxigênio no gás de arraste

foi de 6 % e reduziu a desativação do catalisador, porém a seletividade a acroleína permaneceu inalterada em relação a reação realizada sem a presença de oxigênio.

2.2.4 Desidratação oxidativa do Glicerol

A desidratação seguida de oxidação, chamada de desidratação oxidativa, é uma das rotas que vem ganhando destaque nos últimos anos. Este processo consiste em duas etapas, no qual a primeira ocorre a desidratação do glicerol, nos sítios ácidos do catalisador, formando acroleína. Posteriormente a acroleína é oxidada, nos sítios redox do catalisador, formando ácido acrílico como ilustrado na Figura 11.

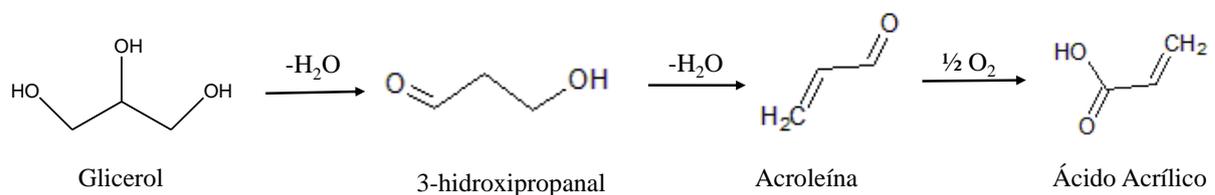


Figura 11 - Desidratação oxidativa do glicerol.

Fonte: O Autor.

Mars Van Krevelen (42) estudaram em 1954 o mecanismo de oxidação de moléculas sobre pentóxido de vanádio utilizado como catalisador. Este mecanismo é aceito até os dias de hoje para explicar a oxidação de diversas moléculas. A Figura 12 ilustra este mecanismo para a oxidação da acroleína (última etapa do processo de desidratação oxidativa do glicerol). Neste mecanismo a acroleína interage com a superfície do catalisador através dos elétrons do oxigênio da carbonila. A acroleína passa por um processo de dissociação e adsorve-se sob oxigênio do catalisador. Após essa etapa desorve-se formado o íon acrilato, deixando uma vacância de oxigênio no sólido. O íon acrilato captura o hidrogênio da superfície formando o ácido acrílico. A vacância de oxigênio é preenchida com a alimentação de O_2 (43). Alguns autores relatam que o V^{+4} estabiliza o íon acrilato, aumentando a seletividade a ácido acrílico.

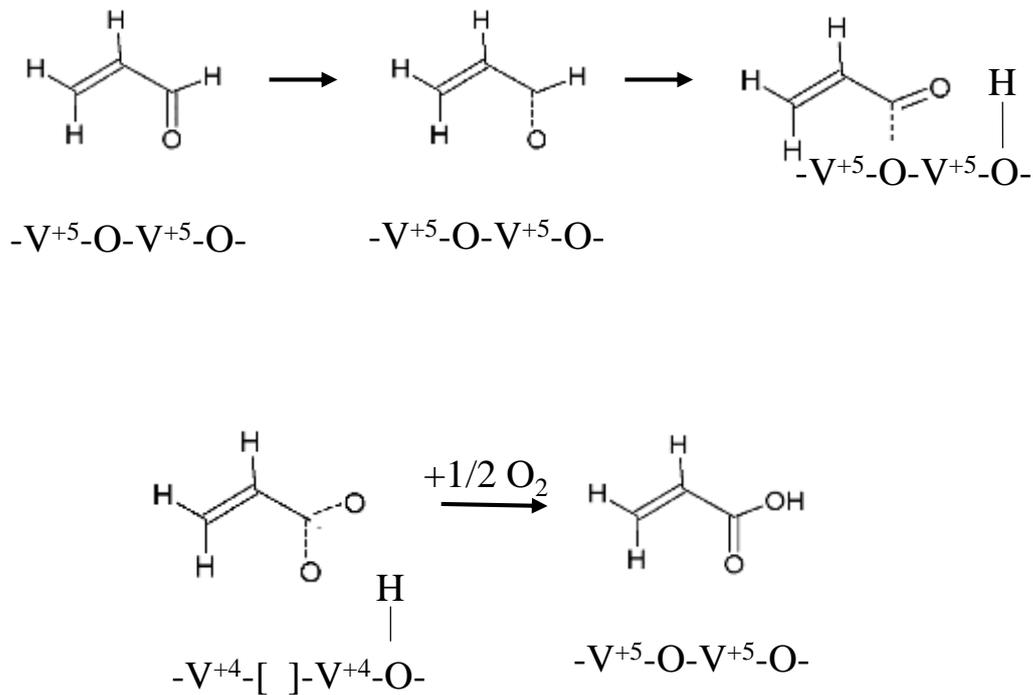


Figura 12 - Mecanismo de oxidação da Acroleína (Mars Van Krevelen).

Fonte: Adaptado de MARS e KREVELEN (42).

O ácido acrílico é matéria-prima para a obtenção revestimentos, tintas, adesivos, plásticos e polímeros absorventes. Na década de 2000 eram produzidos cerca de três milhões de toneladas por ano de ácido acrílico na indústria petroquímica (44), a partir da oxidação do propileno em duas etapas. É desejável que o processo de obtenção do ácido acrílico diminua o uso de fontes petroquímicas como matéria prima, utilizando fontes renováveis, como o glicerol.

A capacidade da grande absorção do poliacrilato de sódio vem da sua estrutura contendo espécies iônicas e de cadeias cruzadas.

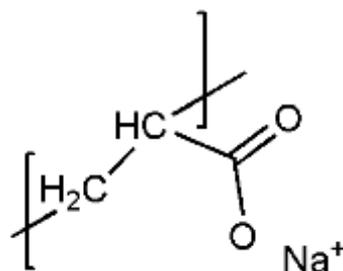


Figura 13- Monômero do polímero poliacrilato de sódio.

Fonte: O Autor.

A reação de desidratação oxidativa do glicerol vem sendo muito estudada nos últimos anos, utilizando catalisadores à base de vanádio, molibdênio, nióbio e tungstênio. Catalisadores tais como óxidos mistos e materiais microporosos.

A Figura 14 ilustra com base em alguns trabalhos encontrados na literatura (45,46) as possíveis rotas desta reação. Destaca-se duas principais rotas, a rota da acroleína e a rota do acetol. Na rota da acroleína aparecem os produtos 3-hidroxi-propanal, acroleína e ácido acrílico. Na rota do acetol aparecem os produtos acetol, acetaldeído e ácido acético.

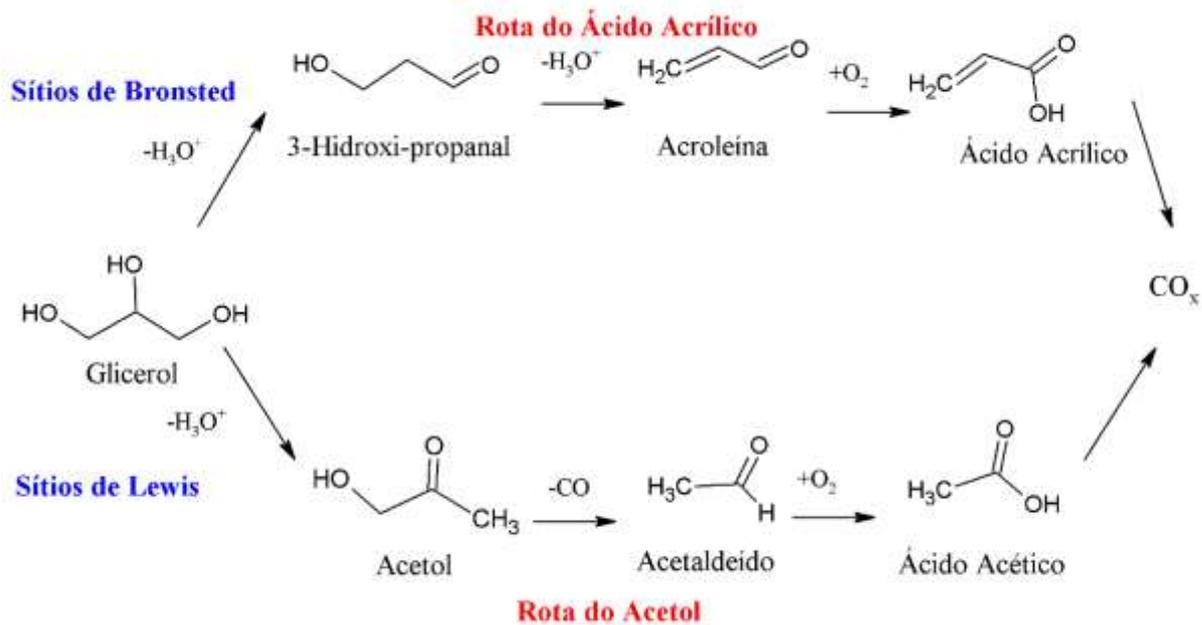


Figura 14 - Rotas da reação de desidratação oxidativa do glicerol.

Fonte: Adaptado de ILLA e LO, LIU *et al.* (45,46).

Possato *et al.* (3) investigaram essa reação utilizando V_2O_5 disperso sobre a zeólita MFI. Utilizando um sistema em fase gasosa com solução de glicerol de 10 % em massa. Obtiveram uma seletividade de 17% a ácido acrílico e observaram que a zeólita quando impregnada com vanádio inibe a formação de compostos carbonáceos, o coque.

Rasteiro *et al.* (7) realizaram a reação sobre óxidos mistos de vanádio e molibdênio. Para tal utilizaram um sistema em fase gasosa e com solução de glicerol 10 % em massa. Encontraram uma seletividade a ácido acrílico de 33,5%. Observaram que a reação quando realizada com 100 % de O_2 como gás de arraste é favorecida devido a dinâmica de formação das espécies de V^{+4} e V^{+5} .

Chierigato *et al.* (47) realizaram um estudo da reação investigando uma relação no âmbito molecular entre os resultados catalíticos e diversos catalisadores à base de vanádio.

Concluíram que formação da acroleína na primeira etapa da reação é essencial para a formação do ácido acrílico.

Thanasilp *et al.* (48) investigaram a reação utilizando como catalisador a zeólita HZSM-5 impregnada com SiW e metais (Co, Ce, Ni e V). O diferencial deste trabalho é que ele foi realizado em fase líquida, uma vez que a maioria dos trabalhos encontrados na literatura realizam o trabalho em fase gasosa. A reação foi realizada a temperatura de 90°C, 30 mL de solução de glicerol 20 % em massa e 12,72 mL de H₂O₂. O metal impregnado que apresentou o melhor desempenho foi o vanádio (98,64% de conversão e 32,44 % de rendimento a ácido acrílico após 4 h). A análise de acidez destes materiais revelou picos de dessorção de amônia em temperatura acima de 500 °C, o que indica sítios ácidos fortes. Essa força ácida pode explicar que mesmo com a temperatura de reação baixa a acroleína foi formada e posteriormente oxidada a ácido acrílico.

Assim, nos trabalhos encontrados na literatura, verifica-se a importância do controle da síntese de catalisadores, a escolha do sítio catalítico (como a escolha de vanádio para reações redox) e o controle do meio reacional para obter maior seletividade ao produto desejado.

2.2.5 Cetalização do glicerol

Outra rota de transformação do glicerol que também vem ganhando destaque é a condensação com acetona em sítios ácidos (cetalização do glicerol), com a formação do composto chamado solketal (2,2-dimetil-[1,3]-dioxano-4-il metanol), utilizado como aditivo em combustíveis, modificando estabilidade e ponto de fusão, auxiliando no transporte e armazenamento desses combustíveis (49).



Figura 15 - Cetalização do glicerol com acetona.

Fonte: O Autor.

A condensação do glicerol com aldeídos e cetonas é bastante realizada sobre catalisadores homogêneos com sítios ácidos de Brønsted (50). Porém em abordagens recentes, há relatos de estudos da reação utilizando catalisadores heterogêneos, motivado pelas vantagens econômicas e ambientais destes catalisadores. (51)

Kus *et al.* (52) estudaram a reação com enfoque na acessibilidade, utilizando zeólitas com diferentes tamanhos de poros (MFI, BEA e MOR). Observaram as estruturas zeolíticas MOR e BEA que possuem poros relativamente maiores, apresentarem uma conversão de aproximadamente 67-72 %. Após o processo de dessilicalização, processo que cria mesoporos, a conversão aumenta para mais de 81%, mostrando a importância da acessibilidade do catalisador. Kus *et al.* (52) utilizando o programa *Gauss View*, calcularam o diâmetro dos produtos da reação, encontrando o valor entre 0,43 - 0,51 nm.

Rodrigues *et al.* (51) estudaram a reação sobre óxidos mistos de nióbio e alumínio. O nióbio possui características redox atrativas e também características ácidas. Esta acidez apresenta-se mais na forma de sítios de Lewis, porém ao ser ancorado em alumina, pode formar ligações do tipo Nb-OH-Al, gerando sítios de Brønsted fracos. Os autores encontraram através da técnica de quimissorção de piridina, a presença de sítios ácidos de Brønsted nos óxidos mistos, observaram também que a utilização da acetona em excesso leva a conversão de glicerol para mais de 80%.

Li *et al.* (53) investigaram esta reação utilizando catalisadores à base de sílica mesoporosa com Zr, Hf e Al. Para o estudo utilizaram reator em batelada sob agitação de 1000 rpm e razão molar acetona/glicerol 2:1. Em comparação a zeólita USY, todos os catalisadores mesoporosos apresentaram maior conversão de glicerol. Os autores atribuíram esta melhora na atividade catalítica devido aos poros largos, alta área superficial, acessibilidade aos sítios ácidos e relativa hidrofobicidade da superfície. A hidrofobicidade da superfície está relacionada ao aumento da conversão. Isto deve-se ao fato da reação ter como produto também a água. Em uma superfície hidrofóbica esta água é retirada do meio, sendo assim ela não interage hidratando os sítios, aumentando a conversão de glicerol. A hidrofobicidade dos materiais foi estudada medindo a quantidade de água adsorvida na superfície através da análise termogravimétrica. O material com menor quantidade de água adsorvida, apresentou uma maior conversão de glicerol. Os autores também elucidaram o mecanismo de formação dos cetais sob sítios ácidos de Lewis (Figura 16). Neste mecanismo, o oxigênio da carbonila coordena-se com o metal da superfície do catalisador. Após essa coordenação, o carbono da carbonila torna-se susceptível ao ataque nucleofílico da hidroxila terminal do glicerol. Logo após, ocorre a ligação

entre o oxigênio da carbonila e o carbono secundário do glicerol, seguido de uma desidratação. O mecanismo proposto ocorre de forma concertada.

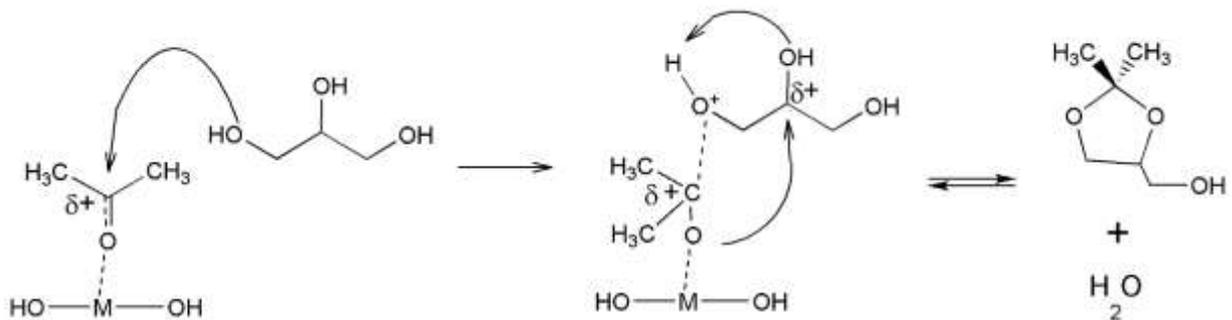


Figura 16 - Mecanismo de catálise do glicerol sob catalisadores com sítios ácidos de Lewis.
Fonte: Adaptado de LI *et al.* (53).

Rodrigues *et al.* (54) estudaram a influência da acessibilidade e da hidrofobicidade da superfície do catalisador, na reação de catálise do glicerol com acetona. Utilizando zeólita hierárquica (micro-mesoporosa) MCM-22. Essa mesoporosidade foi criada utilizando organosilano como agente direcionador na síntese. Esses mesoporos são criados após a remoção do organosilano por tratamento térmico. A adição de organosilano na síntese diminuiu a incorporação de alumínio na estrutura da zeólita, proporcionando ao material um caráter mais hidrofóbico. Os autores encontraram que a combinação de maior acessibilidade e maior superfície hidrofóbica contribuiu para uma maior conversão do glicerol. A hidrofobicidade foi medida por ângulo de contato, onde quanto maior o ângulo entre a gota d'água e a zeólita, maior a hidrofobicidade.

Rodrigues e Venkatesha elucidaram (54,55) o mecanismo de catálise sobre catalisadores com sítios ácidos de Brønsted (Figura 17). Neste modelo, o oxigênio da carbonila da acetona é protonado pelo hidrogênio do sítio. Logo após, ocorre o ataque nucleofílico da carbonila pelo oxigênio terminal do glicerol. Depois desta etapa o oxigênio adquire carga positiva e é desprotonado por outro oxigênio. Em seguida a hidroxila secundária ataca o carbono, ocorrendo a eliminação de uma água. O próton então é capturado pela superfície do catalisador, restabelecendo-se o sítio e formando o solketal. Alternativamente, a hidroxila do carbono terminal pode atacar o carbono na última etapa, levando a formação do produto com anel de 6 membros. Observa-se na literatura que o solketal é formado em maior quantidade. Alguns autores discorrem que esta maior seletividade ao solketal é devido a estabilidade termodinâmica do composto (56). E mesmo se ocorrer a formação do composto com anel de 6 membros, este pode converter-se no composto com anel de 5 membros (solketal) (54).

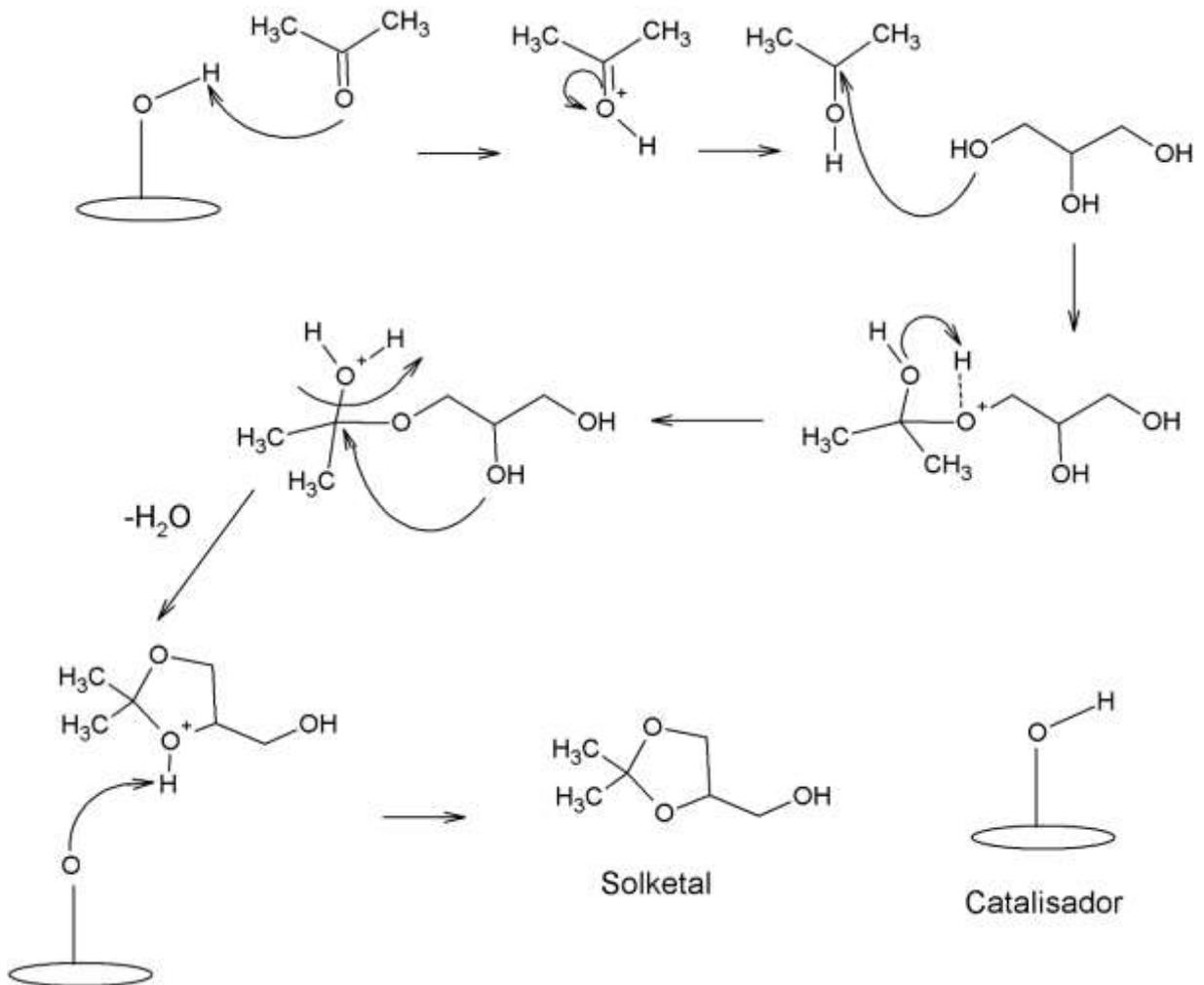


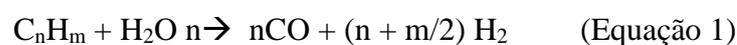
Figura 17 - Mecanismo de cetalização do glicerol sob catalisadores com sítios ácidos de Brønsted.

Fonte: Adaptado de RODRIGUES *et al.* (57).

2.3. Outros processos de valorização do glicerol

O glicerol pode ser convertido em produtos de maior valor agregado através de rotas biológicas. A partir destas rotas é possível obter biopolímeros, etanol, hidrogênio entre outros.

O hidrogênio é produzido comumente pela reforma a vapor de hidrocarbonetos (58). A reação está ilustrada na Equação 1 (59).



Este processo tem algumas desvantagens, como a formação de CO como coproduto da reação. O gás CO é considerado um veneno catalítico em eletrocatalise, pois adsorve-se

fortemente em superfícies metálicas através da retro doação sigma-pi. Este fenômeno bloqueia os sítios catalíticos, provocando uma diminuição na eficiência da reação.

A produção biológica de hidrogênio ocorre por degradação do glicerol através de microrganismos tais como bactérias anaeróbicas presentes em esgoto (60).

Mangayil *et al.* (61) investigaram parâmetros na produção de hidrogênio tais como pH inicial, temperatura de cultivo e concentração do substrato. Encontraram que a produção de hidrogênio ocorre em um grande faixa de pH e temperatura, com condições ótimas em pH 6,5 e temperatura de 40 °C e eficiência de 35%.

Biopolímeros são polímeros produzidos através de agentes vivos, como bactérias. Polímeros biodegradáveis são materiais que são decompostos através de microrganismos e decompõe-se em uma escala de semanas ou meses (62). O poli-3-hidroxi-butarato (Figura 15) é um exemplo deste tipo de material. Este polímero possui propriedades termoplásticas. Alguns autores (63,64) observaram que é possível obter o polímero utilizando como substrato glicerol cru e *Bacillus sp* e *Pseudomonas sp*.

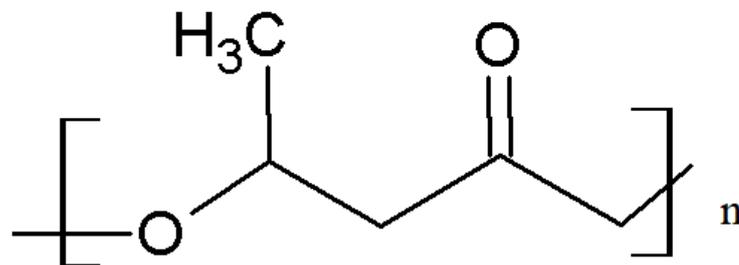


Figura 18 - Monômero do polímero poli-3-hidroxi-butarato.

Fonte: O Autor.

2.4 Materiais porosos

Muitas das rotas de conversão do glicerol citadas nas seções anteriores, utilizam catalisadores porosos. Os poros podem apresentar-se nos materiais de diversas maneiras, como ilustrado na Figura 19.

Os materiais porosos são classificados pela IUPAC de acordo com o tamanho do diâmetro dos poros da seguinte maneira: microporos (diâmetro menor que 2 nm), mesoporos (diâmetro entre 2 nm e 50 nm) e macroporos (diâmetro maior que 50 nm). Os microporos possuem tamanho da ordem de pequenas moléculas, os mesoporos da ordem de proteínas e os macroporos da ordem de células (Tabela 1).

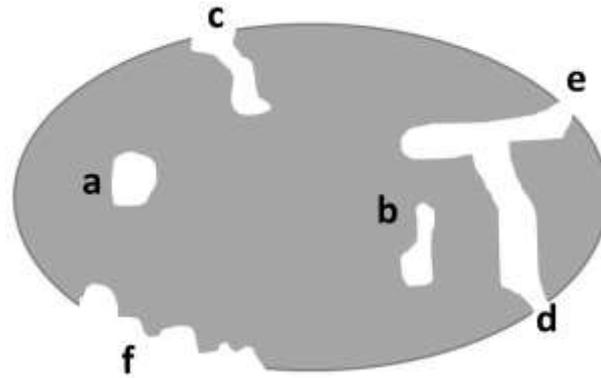


Figura 19 - Tipos de poros: (a) e (b) poros fechados; (c) poro aberto; (d) e (e) poros abertos interconectados; (f) rugosidade da superfície.

Fonte: SANTOS *et al.* (65).

Tabela 1 - Materiais porosos.

Material	Tamanho:	Exemplo:	Ordem de tamanho:
microporoso	< 2nm	Zeólita	
mesoporoso	2 nm - 50 nm	MCM-41	
macroporoso	> 50 nm	Espumas	

Na classe dos materiais microporosos encontram-se as zeólitas, que são aluminosilicatos amplamente utilizados em catálise devido ao seu caráter ácido, sendo assim utilizadas em reações de desidratação, no processo de craqueamento catalítico, entre outros.

As zeólitas são formadas por unidades tetraédricas TO_4 , onde T pode ser um átomo de silício ou alumínio. O átomo de alumínio apresenta uma coordenação trivalente, por esse motivo, ao fazer quatro ligações, gera uma carga negativa na estrutura do mineral. Essa carga pode ser balanceada por cátions como Na^+ , NH_4^+ e H^+ (acidez de Brønsted). Uma zeólita com cátion Na^+ não possui sítio ácido de Brønsted, porém pode-se realizar um procedimento

chamado troca iônica, no qual o Na^+ é trocado por um cátion NH_4^+ . Após esse procedimento, a zeólita passa por um processo de calcinação liberando NH_3 e formando H^+ como cátion de compensação (Figura 20).

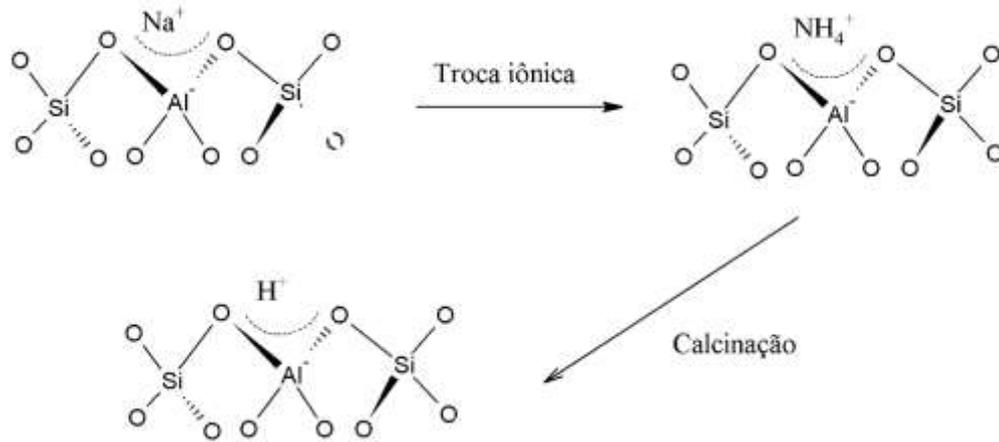


Figura 20 - Estrutura geral de uma zeólita e os processos de troca iônica e calcinação.

Fonte: O Autor.

As zeólitas podem apresentar diversas estruturas tridimensionais, algumas delas estão ilustradas na Figura 21.

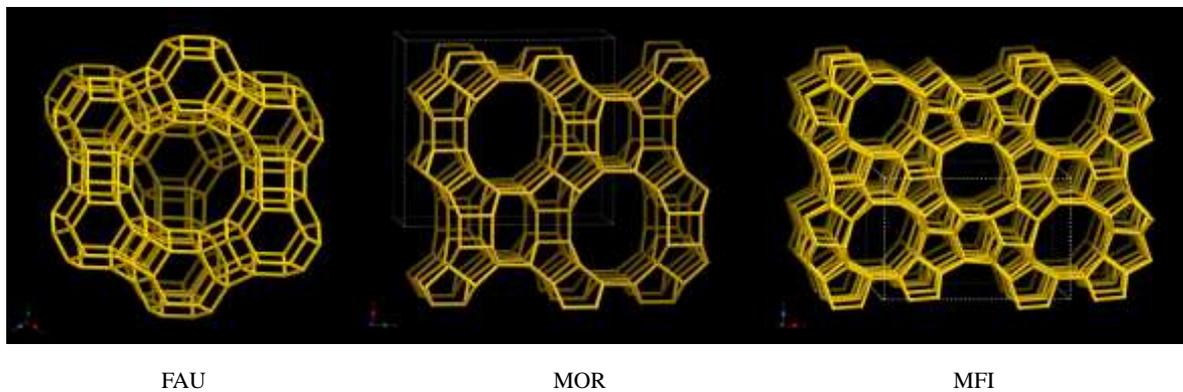


Figura 21- Estrutura e nomenclatura de algumas zeólitas.

Fonte: <http://www.iza-online.org> acesso em 20 Dez 2018 (66).

As zeólitas possuem limitação na difusão de moléculas volumosas nos microporos (67) e por isso há um grande esforço no desenvolvimento no uso de catalisadores mesoporosos.

Em 1992, pesquisadores da Mobil Oil Co. desenvolveram uma família de materiais mesoporosos chamados de M41S (2). A MCM-41 é um material mesoporoso com uma disposição hexagonal de poros e paredes de sílica não-cristalina (SiO_2) e pertencente à família M41S, juntamente com a MCM-48 (estrutura cúbica) e a MCM-50 (estrutura lamelar). Desde o ano de sua primeira síntese, esses materiais têm sido utilizados em pesquisa com aplicações

além da área de catálise, como imobilização enzimática (68) e removedor de tintas de água residual (69). A Figura 22 ilustra o número de publicações de 1992 a 2016.

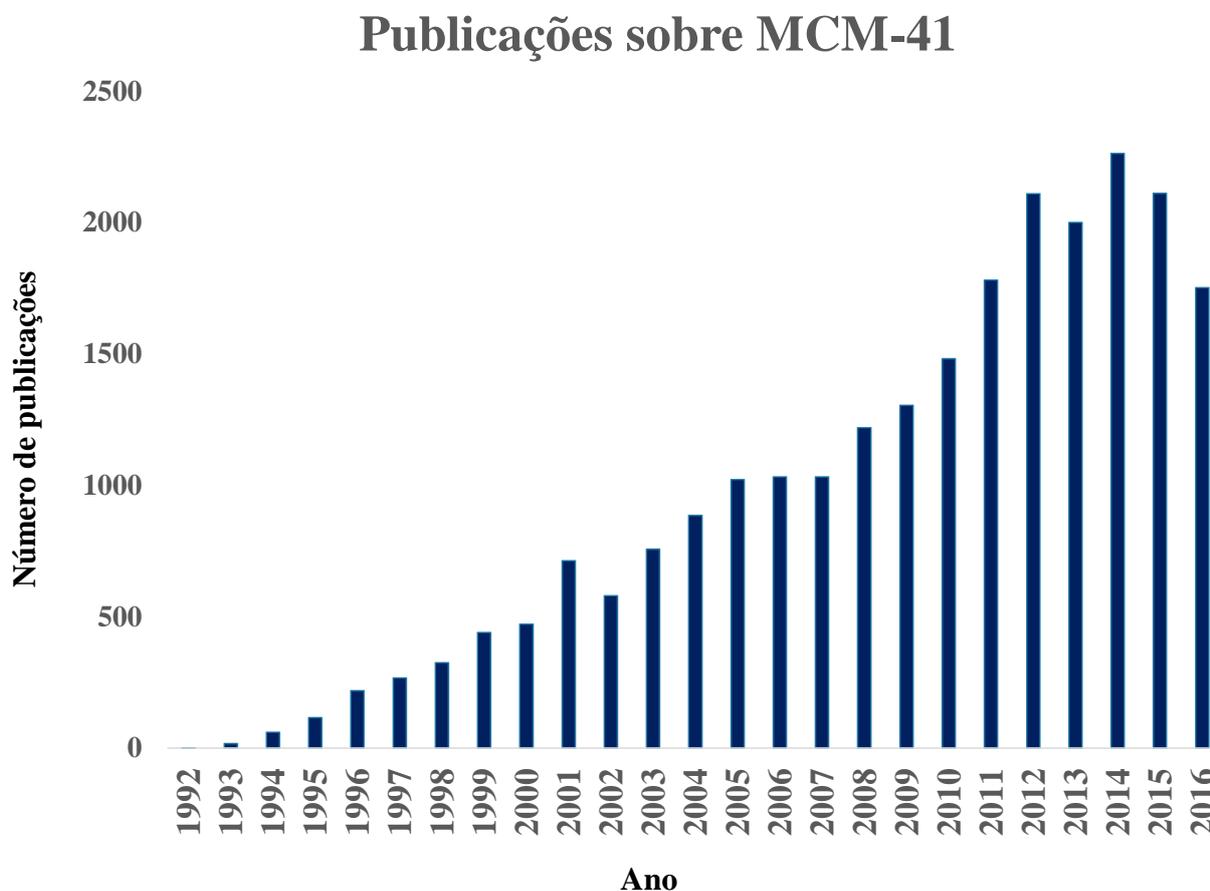


Figura 22 - Publicações utilizando a estrutura MCM-41 nos últimos anos.

Fonte: Portal de periódicos da CAPES (Elaborada pelo autor).

A síntese desses materiais consiste em um processo sol-gel, no qual uma fonte de silício, geralmente TEOS (Tetraortossilicato de etila), é hidrolisado e posteriormente condensado ao redor de uma micela formada por um surfactante em água. O formato dessa micela (esférica ou cilíndrica) é definido pela quantidade de surfactante em água. O diagrama de fases do CTABr (Brometo de cetiltrimetilamônio), um surfactante bastante utilizado, está ilustrado na Figura 23. A Sigla cmc que aparece no gráfico da Figura 23 significa concentração micelar crítica. Isto significa que acima desta concentração as moléculas do surfactante organizam-se formando micelas, onde o formato depende da temperatura e da porcentagem em massa do surfactante.

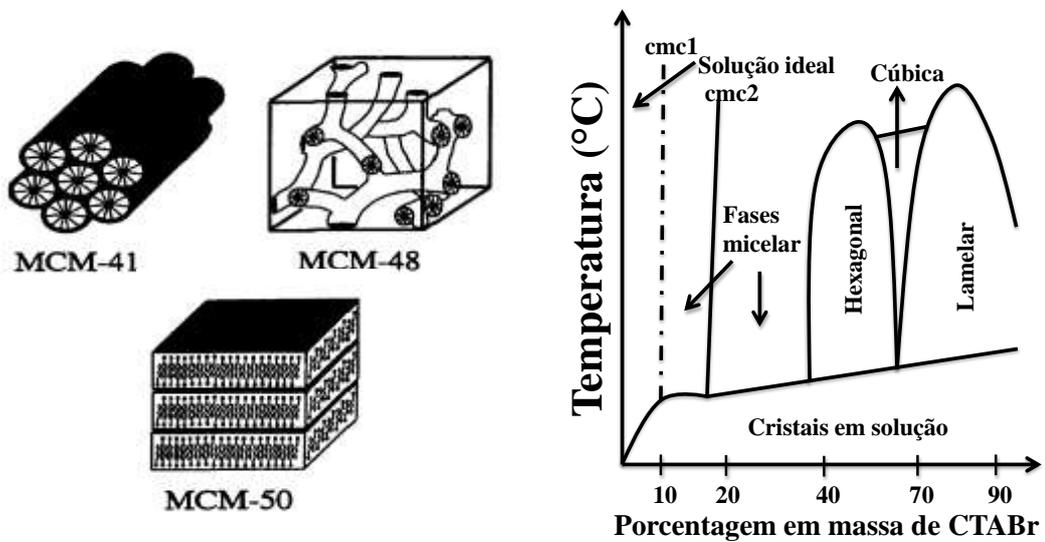


Figura 23 - Estrutura da família mesoporosa M41S e Diagrama de fases do CTABr em água.

Fonte: Adaptado de ALOTHMAN *et al.* (67) e OLIVEIRA, PIRES e PASTORE (70).

Após a descoberta dos materiais mesoporosos à base de sílica da família M41S, muitos outros materiais foram desenvolvidos como a SBA-15, FSM-16 e pelo menos outras 30 estruturas (71), no qual os parâmetros da síntese como fonte de silício, surfactante, pH são alterados e novas formas e propriedades são obtidas.

O modelo de formação do material do tipo MCM-41 é chamado de o mecanismo cooperativo, que ocorre quando a concentração do surfactante está abaixo da concentração micelar crítica e a adição de uma fonte de silício coopera na formação das micelas sendo observado a formação do material. A Figura 24 ilustra o modelo dessa formação.

Mecanismo cooperativo

Brometo de cetiltrimetilamônio

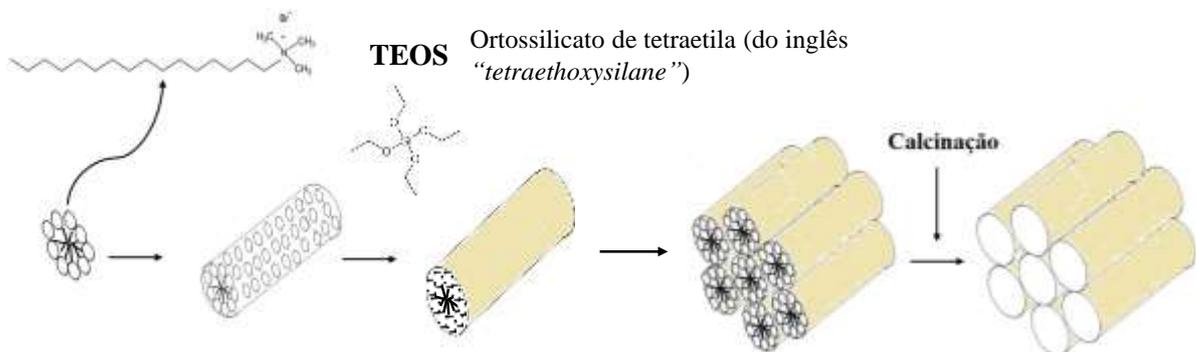


Figura 24 - Modelo de formação da MCM-41.

Fonte: O Autor.

De acordo com este modelo, antes da adição dos precursores inorgânicos da sílica (TEOS), o surfactante está em equilíbrio dinâmico com as micelas esféricas e/ou cilíndricas. Quando o TEOS é adicionado, este realiza uma troca com o ânion do surfactante, no caso do CTABr o brometo. Cooperando assim, para o crescimento das micelas (72,73).

A Figura 25 ilustra a representação esquemática de diferentes tipos da interface sílica-surfactante. Os dois primeiros esquemas (A e B), descrevem que esta condensação ocorre através de uma atração eletrostática, utilizando um surfactante catiônico ou aniônico. Se a espécie inorgânica a ser condensada apresentar uma carga positiva, utiliza-se um surfactante aniônico. Mas se a espécie inorgânica a ser condensada apresentar uma carga negativa, utiliza-se um surfactante catiônico, este é o caso da síntese da MCM-41.

É possível também utilizar cátions e ânions auxiliares para a condensação das espécies inorgânicas, como mostra os esquemas C e D.

Os esquemas E e F ilustram a interação da sílica através de ligações do tipo de hidrogênio. A sílica mesoporosa SBA-15 é sintetizada através desse mecanismo, neste caso é utilizado o polímero Pluronic®.

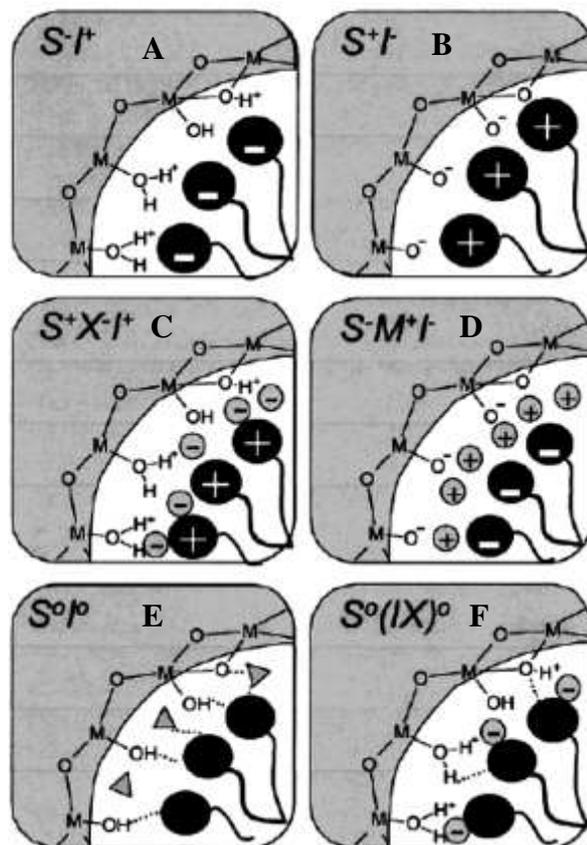


Figura 25 - Organização da parede de sílica em materiais mesoporosos da família. Os pontilhados representam ligações de hidrogênio e os triângulos o solvente do sistema.

Fonte: ALOTHMAN *et al.* (67).

Diferentemente das zeólitas que possuem caráter ácido devido a presença de alumínio, os materiais mesoporos à base de sílica não apresentam esse caráter ácido. Por esse motivo, muitos trabalhos se desenvolveram no sentido de modificar estas estruturas. Estas modificações são realizadas com a finalidade de criar sítios de caráter ácido e até mesmo básico na superfície do material. Assim, podem ser utilizados como catalisadores em diversas reações.

Oliveira *et al.* (74) sintetizaram MCM-41 para aplicação como catalisador na reação de condensação de Knoevenagel. Esta reação ocorre usualmente sobre sítios básicos. Os autores observaram que o ânion siloxi ($-\text{SiO}^-$) tem o papel de sítios básicos desta reação. O material após ser calcinado, apresenta queda na atividade catalítica, uma vez que com a calcinação os ânions $-\text{SiO}^-$ passam a ser silanol ($-\text{Si-OH}$), diminuindo a quantidade de sítios ativos. Os autores observaram ainda que a atividade catalítica desta reação também tem influência do tamanho dos poros, no qual apresenta uma queda quando o diâmetro é muito pequeno.

Parida e Rath (75) sintetizaram MCM-41 e funcionalizaram o material com um grupamento amino, através de um procedimento com aminopropiltriétoxi silano (APTES). A funcionalização cria sítios na superfície da sílica conforme ilustrado na Figura 26.

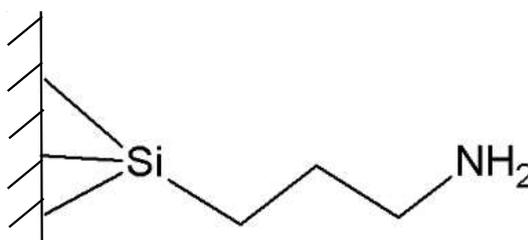


Figura 26 - Superfície de sílica funcionalizada.

Fonte: O Autor.

Medidas de RMN ^{29}Si confirmaram que a superfície do material foi modificada com o grupamento amino. Os autores utilizaram o material funcionalizado como catalisador na reação de condensação de Knoevenagel. Em termos de conversão dos reagentes, obtiveram um valor de aproximadamente 92 %. Mostrando que foi possível criar sítios básicos, neste caso o grupo $-\text{NH}_2$.

Ravat e Aghalayam (76) sintetizaram MCM-41 pelo método hidrotérmico, com uma fonte de paládio na composição do gel de síntese, obtendo assim Pd-MCM-41 com várias concentrações de Pd na rede de sílica. Medidas de Difração de Raios-X mostraram que a rede de organização hexagonal dos poros se mantém com a adição de Pd, com apenas algumas modificações que dependem na quantidade de metal adicionado na síntese. O material foi aplicado na reação de redução do NO com CO. Observou-se que a atividade catalítica utilizando

como catalisador a MCM-41 sem paládio e a 200°C apresentou conversão próxima de zero em contrapartida a Pd-MCM-41 apresentou conversão próxima a 90%.

As aplicações da MCM-41 também estão presentes na área biológica. Manyar *et al.* (77) utilizaram a MCM-41 para imobilização de enzima. Materiais mesoporosos são bastante utilizados em imobilização destas biomoléculas devido à área superficial, a interação eletrostática e a resistência mecânica destes materiais. O autor funcionalizou a MCM-41 com (3-aminopropil)trietoxissilano, sendo assim a enzima foi imobilizada por encapsulação nestas cadeias geradas no interior dos poros. Quando aplicado a hidrólise de um peptídeo, a enzima imobilizada apresentou atividade enzimática próxima da enzima livre, porém a imobilizada foi utilizada por 4 ciclos, o que não ocorre com a livre.

Lee *et al.* (69) utilizaram a MCM-41 para a remoção de corantes em águas residuais. Esta remoção baseia-se na adsorção das moléculas na superfície do material, tendo o pH influência nesta adsorção.

Assim como a MCM-41, outras sílicas mesoporosas são bastante modificadas e aplicadas em diversos segmentos. Kumar *et al.* (78) utilizou a SBA-15 como suporte para espécies de óxido de níquel, aplicando na reação de reforma do metano.

2.5 A Química do vanádio

O vanádio foi observado pela primeira vez em 1802 pelo mineralogista Andrés Manuel del Rio, na Cidade do México. Ele descobriu um mineral de chumbo com um metal similar ao crômio e chamou de pancromio, devido à variedade de cores de seus compostos. Mais tarde chamou de eritrônio, devido a coloração vermelha de seus sais e após um tempo pensou ter encontrado apenas um composto impuro de crômio (79).

Em 1831, químico sueco Nils Gabriel Sefström descobriu um novo elemento nas minas de ferro na Suécia. Ele chamou de Vanadis, em alusão a Deusa da mitologia Escandinávia da beleza, devido à beleza dos compostos de vanádio quando em solução aquosa (79).

O vanádio só foi isolado em 1867 pelo químico inglês Henry Enfield Roscoe, reduzindo o VCl_2 com hidrogênio. Hoje em dia, ele é encontrado em diversos minerais, no carvão e no petróleo. É o 22º elemento mais abundante da crosta terrestre. Possui número atômico 23 e massa molar 50,942 g/mol. O isótopo natural mais abundante é o ^{51}V . Seu ponto de fusão é 1890 °C e o ponto de ebulição de 3380°C (80).

O vanádio foi extremamente usado no século XIX em usos terapêuticos, empregado como antisséptico para pele e mucosas. Hoje em dia, a maior parte deste elemento é empregada

na preparação em ligas metálicas com o ferro. O aço com vanádio na composição possui uma resistência mecânica maior e resistência à corrosão (79).

Em 1892, pentóxido de vanádio foi utilizado pela primeira vez como catalisador na síntese de ácido sulfúrico. E em 1895, na reação de oxidação do tolueno a benzaldeído (79).

O vanádio pode ocorrer em múltiplos estados de oxidação (+3, +4, +5), e esta característica faz com que ele seja muito utilizado em processos redox.

Quando em solução aquosa, as espécies de vanádio podem variar de acordo com o pH e a concentração do metal. Como ilustrado no diagrama a seguir.

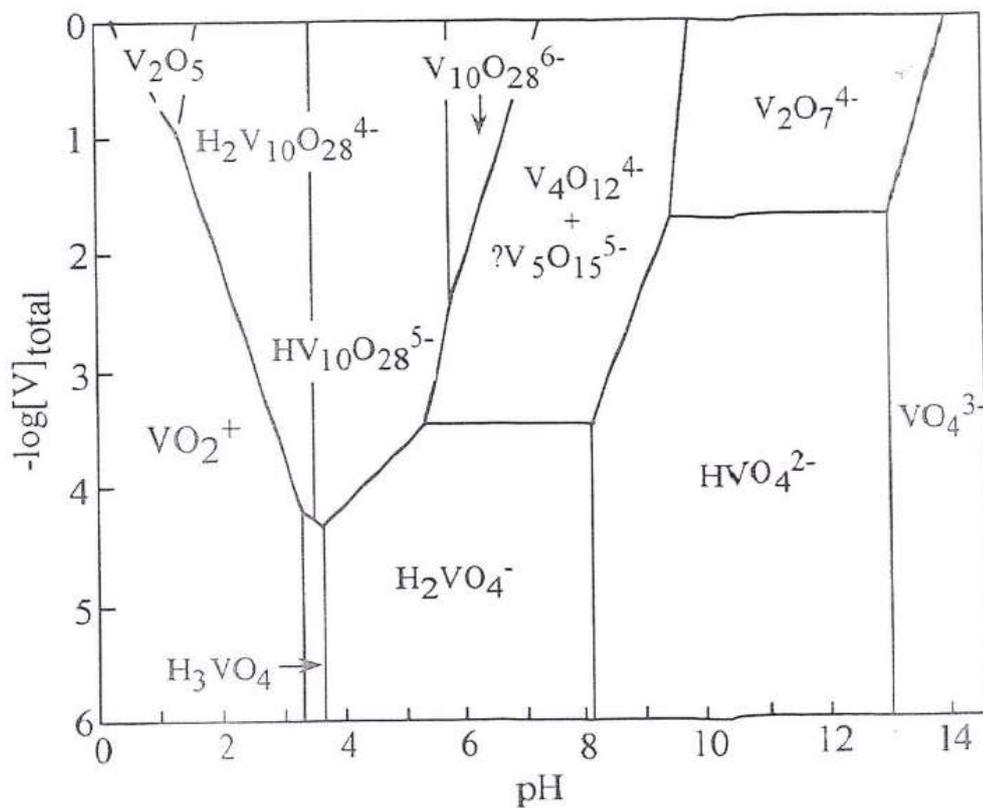


Figura 27 - Diagrama de especiação das espécies de vanádio em meio aquoso.

Fonte: Wachs (81) e (77).

O diagrama de especiação mostra o logaritmo da concentração de vanádio em função do pH da solução aquosa. Para altas concentrações a medida que o pH diminui estas espécies começam a polimerizar-se até um ponto que precipitam na forma de V_2O_5 . Isto mostra que o controle de pH e a concentração do metal é de extrema importância em uma síntese de materiais contendo vanádio.

Materiais à base de vanádio são bastante utilizados com catalisadores em reações de desidrogenação oxidativa. Zhang *et al.* (82) estudaram esta reação na transformação de lactato

a etil piruvato em V_2O_5/TiO_2 . Os autores encontraram dois tipos de espécies de vanádio na superfície do catalisador (Isolada e monomérica). Estas espécies têm relação direta com a atividade catalítica, no qual espécies monoméricas são melhores para a produção de piruvato.

Liu *et al.* (83) estudaram a reação de desidrogenação oxidativa do propano a propileno utilizando como catalisador a sílica mesoporosa KIT-6 incorporada com vanádio. A reação de formação de propileno é bastante estudada, uma vez que este composto tem diversos usos e aplicações, como por exemplo na síntese de polímeros. Os resultados mostraram que o pH de síntese da V-KIT-6 na formação e incorporação das espécies de vanádio na rede de sílica teve influência. Foram obtidas conversões da ordem de 55 %, atribuídas espécies bem dispersas de vanádio. Quando realizada com KIT-6 impregnada, a conversão foi de 41 %.

Wang *et al.* (84) estudaram a reação de desidrogenação oxidativa do n-butano utilizando V-MCM-41 como catalisador. Encontraram que espécies de vanádio dispersas estão relacionadas com uma alta atividade catalítica.

6. Conclusões

Após as caracterizações realizadas, conclui-se que a síntese de V-MCM-41 é possível de ser realizada com uma certa quantidade de vanádio no gel de síntese. Acima desta quantidade, as espécies inorgânicas do metal não são incorporadas ao sólido final, permanecendo no sobrenadante da síntese. Três tipos de sítios de óxido de vanádio são formados, de acordo com a quantidade de precursor utilizada no procedimento sintético. Esses resultados contribuem com o objetivo inicial deste trabalho, ou seja, a síntese de vanadossilicatos mesoporosos.

As medidas de acidez comprovaram que, em grande dispersão, o óxido de vanádio apresenta sítios ácidos fracos. Estes são em maioria sítios de Lewis. Portanto, os vanadossilicatos mesoporosos podem ser utilizados com reações de desidratação e/ou redox.

Quando aplicada como catalisador na reação de cetalização do glicerol com acetona, a V-MCM-41 mostrou que a quantidade de sítios ácidos tem relação direta com a conversão de glicerol. Neste trabalho, concluiu-se também que esta reação pode ser realizada através de catálise heterogênea e sobre sítios de Lewis. Ainda para a reação de cetalização, observou-se que a água tem grande influência na conversão dos reagentes. Essa influência pode estar relacionada ao fato de o átomo de vanádio ser facilmente hidratado. Com uma coordenação extra, o sítio é modificado e, conseqüentemente, a conversão é modificada. No caso deste trabalho, a conversão diminui com a introdução de água.

Ademais, quando aplicada como catalisador na reação de desidratação oxidativa do glicerol, a V-MCM-41 mostrou ainda que a maneira como o óxido de vanádio está disposto no catalisador tem influência na seletividade a ácido acrílico. Neste trabalho, observou-se que oligômeros de óxido de vanádio apresentam-se mais seletivos à formação de ácido acrílico. Aglomerados de óxido de vanádio são mais seletivos a formação de CO e/ou CO₂. Após 6 horas de reação, observou-se para todos os materiais uma queda na seletividade a ácido acrílico, para este fato, conclui-se que durante a reação os sítios de vanádio foram modificados. Ainda sobre esta reação, conclui-se que, mesmo sobre sítios de Lewis forma-se acroleína, reforçando a teoria de formação de sítios de Brønsted devido à decomposição da água durante a reação. Ressalta-se que utilizou-se uma solução aquosa de glicerol 10 % em massa.

Portanto, este trabalho mostra a importância do controle das condições de síntese (pH, processo utilizado, precursor de vanádio entre outros), para obter materiais à base de vanádio. Os resultados contribuíram para esclarecer os processos reacionais estudados, principalmente para a reação de cetalização do glicerol com acetona em fase líquida.

REFERÊNCIAS

- 1 LUZ, A. B. Introdução. *In*: LUZ, A. B. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. 1995. Cap. 1. 3-3.
- 2 BECK, J.S et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **Journal of American Chemical Society**, n. 114, p. 10834–10843, 1992.
- 3 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.
- 4 POSSATO, L.G. et al. The multiple benefits of glycerol conversion to acrolein and acrylic acid catalyzed by vanadium oxides supported on micro-mesoporous MFI zeolites. **Catalysis Today**, v. 289, p. 20–28, 2017.
- 5 BULÁNEK, R. et al. Study of vanadium based mesoporous silicas for oxidative dehydrogenation of propane and n -butane. **Catalysis Today**, v. 179, p. 149–158, 2012.
- 6 VIEIRA, L.H. et al. Studies on dispersion and reactivity of vanadium oxides deposited on lamellar ferrierite zeolites for condensation of glycerol into bulky products. **Molecular Catalysis**, v. 45, p. 161-170, 2017.
- 7 RASTEIRO, L.F. et al. 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.
- 8 CHU, W. et al. Synthesis and performance of vanadium-based catalysts for the selective oxidation of light alkanes. **Catalysis Today**, v. 298, p. 145–157, 2017.
- 9 ROSSETTI, I. et al. Spectroscopic Enlightening of the Local Structure Of VO X Active Sites in Catalysts for the ODH of Propane. **The Journal of Physical Chemistry C**.v.116, p. 22836-22398, 2012.
- 10 AVILA, M.S. et al. Effect of V₂O₅ Loading on Propane Combustion over Pt/V₂O₅-Al₂O₃ Catalysts. **Catalysis Letters**, v.134 p. 118–123, 2010.mo
- 11 MARTINS, L. et al. Preparation of different basic Si–MCM-41 catalysts and application in the Knoevenagel and Claisen – Schmidt condensation reactions. **Journal of Catalysis**, v. 271, n. 2, p. 220–227, 2010.
- 12 OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, W.L.P. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química Nova na Escola**, n. 28 p. 3–8, 2008.
- 13 VICHI, F.M.; MANSOR, M.T.C. Energy, environment and economy: Brazil in the world context | Energia, meio ambiente e economia: o brasil no contexto mundial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 757–767, 2009.
- 14 RANGEL, L.P.; BÜCHLER, P.M. Estudo do nitrogênio na combustão do gás natural. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 957–963, 2005.

15 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (ANP). **Petróleo**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petroleo-e-derivados2/petroleo> . Acesso em: 18 fev .2019.

16 PORTAL SOLAR LTDA. – ME. **Energia Renovável**. Disponível em: <https://www.portalsolar.com.br/blog-solar/energia-renovavel/energia-renovavel.html>. Acesso em: 18 fev .2019.

17 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (ANP). **Biodiesel**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petroleo-e-derivados2/petroleo> . Acesso em: 18 fev .2019

18 AYOUB, M.; ABDULLAH, A.Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2671–2686, 2012.

19 BEATRIZ, A. et al. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011.

20 KRAUS, G.A. Synthetic methods for the preparation of 1,3-propanediol. **Clean**, v. 36, n. 8, p. 648–651, 2008.

21 BEHR, A. et al. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. **Green Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 13–30, 2008.

22 SILVA, G. P. et al. 1,3-propanodiol: produção, aplicações e potencial biotecnológico. **Química Nova** v. 37, n. 3, p. 527–534, 2014.

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

24 WANG, C. et al. Solvent effect on hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Cu–ZnO catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 344–350, 2015.

25 DASARI, M.A. et al. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Applied Catalysis A: General**. v. 281, p. 225–231, 2005.

26 PARK, C et al. Glycerol carbonation with CO₂ and La₂O₂CO₃/ZnO catalysts prepared by two different methods: Preferred reaction route depending on crystalline structure. **Molecular Catalysis**, v. 435, p. 99–109, 2017.

27 MACHADO, A.N.R. **Carbamato de etila, acroleína e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos caracterização e quantificação em cachaças**. 2010. Tese (Doutorado em Ciência dos alimentos). Universidade Estadual de Lavras. Lavras. 2010.

28 AZEVÊDO, L.C. et al. Efeito da presença e concentração de compostos carbonílicos na qualidade de vinhos. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1968–1975, 2007.

29 JIA, C 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.

- 30 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.
- 31 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.
- 32 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.
- 33 KRALEVA, E.; ATIA, H. Keggin-type heteropolyacids supported on sol–gel oxides as catalysts for the dehydration of glycerol to acrolein. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. four, 2018.
- 34 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.
- 35 DALLA COSTA, B.O. et al. Sulfonic functionalized SBA-15 catalysts in the gas phase glycerol dehydration. Thermal stability and catalyst deactivation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 230, p. 66–75, 2016.
- 36 CECILIA, J.A. et al. Aluminum doped mesoporous silica SBA-15 for glycerol dehydration to value-added chemicals. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 83, n. 2, p. 342–354, 2017.
- 37 TALEBIAN-KIAKALAEH, A. et al. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 28–59, 2014.
- 38 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.
- 39 ERFLE, S. et al. Impact of redox properties on dehydration of glycerol to acrolein over heteropolyacids assessed by operando-EPR spectroscopy. **Applied Catalysis A: General**, v. 391, n. 1–2, p. 102–109, 2011.
- 40 CHAI, S.H. et al. Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over Nb₂O₅ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 250, n. 2, p. 342–349, 2007.
- 41 DUBOIS, J, L.; DUQUENNE, C.; HOELDERICH, W., **Process for preparing acrolein from glycerol or glycerin**, 087083; 2006.
- 42 MARS, P.; KREVELEN, D.W. van Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chemical Engineering Science*, v. 3, p. 41–59, 1954.
- 43 MESTL, G. et al. Molybdenum oxide based partial oxidation catalyst: 1. Thermally induced oxygen deficiency, elemental and structural heterogeneity and the relation to catalytic performance. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 162, n. 1–2, p. 455–484, 2000.
- 44 XU, X. et al. Advances in the research and development of acrylic acid production from biomass. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 4, p. 419–427, 2006.

- 45 LIU, L. et al. Bifunctional $\text{Mo}_3\text{VO}_x/\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for one-step conversion of glycerol to acrylic acid: Catalyst structural evolution and reaction pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174, p. 1–12, 2015.
- 46 LIU, R. et al. Highly efficient production of acrylic acid by sequential dehydration and oxidation of glycerol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 21, p. 8667–8674, 2014.
- 47 CHIEREGATO, A. et al. Structure–Reactivity Correlations in Vanadium-Containing Catalysts for One-Pot Glycerol Oxidehydration to Acrylic Acid. **ChemSusChem**, 2017.
- 48 THANASILP, S et al. One-pot oxydehydration of glycerol to value-added compounds over metal-doped SiW/HZSM-5 catalysts: Effect of metal type and loading. **Chemical Engineering Journal**, v. 275, p. 113–124, 2015.
- 49 NANDA, M.R. et al. Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, n. 1, p. 1022–1031, 2016.
- 50 DMITRIEV, G.S. et al. Kinetics of the Formation of Solketal in the Presence of Sulfuric Acid. **Kinetics and Catalysis**, v. 59, n. 4, p. 504–508, 2018.
- 51 RODRIGUES, R. et al. Acetalization of acetone with glycerol catalyzed by niobium-aluminum mixed oxides synthesized by a sol – gel process. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**, v. 422, p. 122–130, 2016.
- 52 HELD, A. et al Solketal formation from glycerol and acetone over hierarchical zeolites of different structure as catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**, v. 426, p. 205–212, 2017.
- 53 LI, L et al. Highly-efficient conversion of glycerol to solketal over heterogeneous Lewis acid catalysts. **Green Chemistry**, v. 14, n. 6, p. 1611–1619, 2012.
- 54 RODRIGUES, M. V et al. Organosilane-Assisted Synthesis of Hierarchical MCM-22 Zeolites for Condensation of Glycerol into Bulky Products. **Crystal Growth & Design**, v. 19, n.1, p. 231-241, 2018.
- 55 VENKATESHA, N.J. et al. Dealuminated BEA zeolite for selective synthesis of five-membered cyclic acetal from glycerol under ambient conditions. **RSC Advances**, v. 6, n. 23, p. 18824–18833, 2016.
- 56 GADAMSETTI, S. et al. Acetalization of glycerol with acetone to bio fuel additives over supported molybdenum phosphate catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**, v. 410, p. 49–57, 2015.
- 57 RODRIGUES, M. V. et al. Effect of different seed sources on the hydrothermal crystallization of MCM-22 zeolite catalysts. **CrystEngComm**, v. 20, n. 25, p. 3467–3475, 2018.
- 58 SOUZA, A.C.C.; SILVEIRA, J.L. Ensinando os princípios básicos da reforma a vapor para a produção de hidrogênio. **Conferência Brasileira de Ensino da Engenharia**, p. 13, 2004.

- 59 ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Production of synthesis gas. **Catalysis Today**, v. 18, n. 4, p. 305–324, 1993.
- 60 SANTANA, K.O. et al. Culturas mistas de bactérias anaeróbias geradoras de H₂ aplicadas no consumo de glicerol bruto gerado em usinas de biodiesel a partir de óleos residuais domésticos. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.6, n.1, p. 128-135, 2017.
- 61 MANGAYIL, R. et al. Bioconversion of crude glycerol from biodiesel production to hydrogen. International. **Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 17, p. 12198–12204, 2012.
- 62 ECycle. **O que são produtos biodegradáveis?** Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/4072-biodegradaveis>. Acesso em: 18 fev. 2019.
- 63 GARLAPATI, V.K. et al. Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products. **Biotechnology Reports**, v. 9, p. 9–14, 2016.
- 64 SATHIANACHIYAR, S.; DEVARAJ, A. Biopolymer production by Bacterial Species using Glycerol , a byproduct of biodiesel. **International Journal of Scientific and Research Publications**, v. 3, n. 8, p. 1–5, 2013.
- 65 SANTOS, A. V et al. O Incrível Mundo dos Materiais Porosos. **Química Nova na Escola**, v. 4, n. 1, p. 4–11, 2016.
- 64 International Zeolite Association, Disponível em: <http://www.izastructure.org/index.htm>. Acesso em 18 fev. 2019.
- 67 ALOTHMAN, Z.A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**, p. 2874–2902, 2012.
- 68 DIAZ, J.F.; JR, K.J.B. Enzyme immobilization in MCM-4 1 molecular sieve. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 77, n. 138, p. 115–126, 1996.
- 69 LEE, C.K. et al. Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 3, p. 997–1005, 2007.
- 70 OLIVEIRA, E. C.; PIRES, C. T. G. V. M. T.; PASTORE, H. O. Why Are Carbon Molecular Sieves Interesting? **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.17, p.16–29, 2006.
- 71 INGAKI, S. **Studies in surface Science and catalysis**. Amsterdam: Elsevier, 2010. 556p.
- 72 FIROUZI, A. et al. Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. **Science**, v. 267, 1138-1143, 1995.
- 73 GALLO, J. M. R. **Síntese e caracterização de [Nb]-MCM-41 e Nb_xO_y(OH)_z-Montimorilonita e aplicações em catálise redox e ácida**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- 74 OLIVEIRA, A.C. et al. Basic catalytic properties of as-synthesized molecular sieves. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 120, n. 3, p. 206–213, 2009.
- 75 PARIDA, K.M.; RATH, D. Amine functionalized MCM-41: An active and reusable catalyst for Knoevenagel condensation reaction. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**, v. 310, p. 93–100, 2009.

- 76 RAVAT, V.; AGHALAYAM, P. Palladium supported mcm-41 mesoporous molecular sieves : synthesis , characterization and catalytic test for the reduction of NO by CO. **International Journal of Nanoscience**, v.10, p. 1051–1056, 2011.
- 77 MANYAR, H.G et al. **Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges**, 1327-1330, 2008
- 78 KUMAR, R. et al. Effect of support materials on the performance of Ni-based catalysts in tri- reforming of methane. **Fuel Processing Technology**, v. 186, n. December 2018, p. 40–52, 2019.
- 79 MICHIBATA, H.; KANAMORI, K. Selctive accumulation of vanadium by ascidians from sea water. *In*: NRIAGU, G.O. **Vanadium in enviroment**. 1998. Chap.10, p. 219.
- 80 PEIXOTO, E.M.A. Vanádio. **Química Nova Na Escola**, n.24, 2006
- 81 WACHS, I.E. Catalysts Science of supported vanadium oxide catalysts. **Dalton Transitions**, v.42, p.11762–11769, 2013.
- 82 ZHANG, W. et al. Understanding the oxidative dehydrogenation of ethyl lactate to ethyl pyruvate over vanadia/titânia. **Catalysis Science & Technology**, v.8, p. 3737-3747, 2018.
- 83 LIU, Q. et al. Design, synthesis and catalytic performance of vanadium-incorporated mesoporous silica KIT-6 catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane to propylene .**Catalysis Science & Technology**, v.8, p. 5927–5941, 2016.
- 84 WANG, X. et al. In-situ synthesis and characterization of V-MCM-41 for oxidative dehydrogenation of n-butane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 223, p. 261–267, 2016.
- 85 HU, S. et al. A non-sodium synthesis of highly ordered V-MCM-41 and its catalytic application in isomerization. **Catalysis Letters**, v. 129, n. 3–4, p. 478–485, 2009.
- 86 GAO, F. et al. The states of vanadium species in V-SBA-15 synthesized under different pH values. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, n. 2–3, p. 508–516, 2008.
- 87 SCHINDLER, M. et al. Crystal Chemical Aspects of Vanadium : Polyhedral Geometries , Characteristic Bond Valences , and Polymerization of (VO_n) Polyhedra. **Chemical of Materials**, v. 2, n. 8, p. 1248–1259, 2000.
- 88 DOVE, M.T. et al. measurement of the Si–O bond length and orientational disorder in the high-temperature phase of cristobalite. **Physical Chemistry Minerals**, v.24, p. 311–317, 1997.
- 89 CARDOSO, D.; SILVA, L. L.; ZAPELINI, I. W.; Mesoporous Silicas as Basic Heterogeneous Catalysts for the Formation of Biodiesel. *In*: GONZÁLEZ-CORTÉS,S.; IMBERT, F. E. **Advanced Solid Catalysts for Renewable Energy Production**. Hershey: IGI Global, 2018. Chap. 5, 119-155.
- 90 SING, K.S.W. at al. Reporting physisorption data for gas / solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied. Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

- 91 SCHIMMOELLER, B. et al. Structure of flame-made vanadia / silica and catalytic behavior in the oxidative dehydrogenation of propane. **Journal of Catalysis**, v. 274, n. 1, p. 64–75, 2010.
- 92 GRUENE, P. et al. Role of dispersion of vanadia on SBA-15 in the oxidative dehydrogenation of propane. **Catalysis Today**, v. 157, p. 137–142, 2010.
- 93 CAMPOS, A.F.P.; FERREIRA, A.R.O.; CARDOSO, D. Síntese e propriedades de sílicas híbridas contendo surfactantes cetiltrialquilamônio. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 279–285, 2016.
- 94 MARLOW, F.; KLEITZ, F. Mesoporous silica fibers : internal structure and formation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 45, p. 671–677, 2001.
- 95 SINDORF, D.W.; MACIEL, G.E. Silicon-29 CP/MAS NMR studies of methylchlorosilane reactions on silica gel. **Journal of the American Chemical Society**, v. 103, n. 14, p. 4263–4265, 1981.
- 96 GOMES, E. L. **Síntese de peneiras moleculares contendo Nióbio ou titânio e aplicação em epoxidação catalítica**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- 97 LEWANDOWSKA, A.E. et al. Different kinds of tetrahedral v species in vanadium-containing zeolites evidenced by diffuse reflectance UV-vis, raman, and periodic density functional theory. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 46, p. 19771–19776, 2010.
- 98 GENTI, G. et al. Physicochemical Characterization of V-Silicalite. **Journal of Physical Chemistry**, n. 1, p. 2617–2629, 1992.
- 99 PAZ, G. L.; MUNSIGNATTI, E. C. O.; PASTORE, H. O. Novel catalyst with layered structure: Metal substituted magadiite. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.422, p. 43-50, 2016.
- 100 JURADO, M.J. et al. Selective epoxidation of alkenes using highly active V-SBA-15 materials: microwave vs. conventional heating. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 45, p. 8603, 2009.
- 101 FARALDOS, M. et al. On Oxygen Chemisorption for Characterization of Silica-Supported Vanadium Oxide Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 116, p. 110–116, 1997.
- 102 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.
- 103 SORIANO, M.D. et al. Selective oxidation of H₂S to sulfur over vanadia supported on mesoporous zirconium phosphate heterostructure. **Applied Catalysis B : Environmental**, v. 92, p. 271-279, 2015.
- 104 FORNÉS, V. et al. Catalytic performance of mesoporous VO_x/SBA-15 catalysts for the partial oxidation of methane to formaldehyde. **Applied Catalysis A: General**, v. 249, n. 2, p. 345–354, 2003.

- 105 PARMALIANA, A.; ARENA, F. Working mechanism of oxide catalysts in the partial oxidation of methane to formaldehyde .2. Redox properties and reactivity of SiO₂, MoO₃/SiO₂, V₂O₅/SiO₂, TiO₂, and V₂O₅/TiO₂ systems. **Journal of Catalysis**, v. 167, p. 57, 1997.
- 106 Sokolovskii, V.; Arena, F.; et al. Coordination symmetry and reduction features of V ions in V₂O₅/SiO₂ catalysts: Relevance to the partial oxidation of light alkanes. **Journal of Catalysis**, v. 173, n. 1, p. 238–242, 1998.
- 107 KORANE, M. M. et al. Characterization of silica and alumina supported vanadia catalysts using temperature programmed reduction. **Journal of Catalysis**, v. 148, p. 369–377, 1994.
- 108 WANG, X. Synthesis of V-MCM-41 Catalysts and Their Application in CO₂ -Assisted Isobutane Dehydrogenation. **Chemical Engineering & Technology**, v.41 n. 3, p. 563–572, 2018.
- 109 MYAMOTO, A.; MEDHANAVYN, D.; INUI, T. Vanadosilicate catalysts prepared from different vanadium sources and their characteristics in methanol to hydrocarbon conversion . **Applied Catalysis**, v. 28, p. 89–103, 1986.
- 110 POSSATO, L.G. et al. Activation of Mo and V oxides supported on ZSM-5 zeolite catalysts followed by in situ XAS and XRD and their uses in oxydehydration of glycerol. **Molecular Catalysis**, p. 1–9, 2018. (In Press) DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.07.029>
- 111 LIM, S.; HALLER, G. L. Gas phase methanol oxidation on V-MCM-41. **Applied Catalysis A: General**, v.188, p.277-26, 1999.
- 112 CALVINO-CASILDA, V. et al. Real-Time Raman monitoring and control of the catalytic acetalization of glycerol with acetone over modified mesoporous cellular foams. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 20, p. 10780–10791, 2014.
- 113 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.
- 114 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.
- 115 SOLSONA, B. et al. Vanadium Oxide Supported on Mesoporous MCM-41 as Selective Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Alkanes. **Journal of Catalysis** v. 452, p. 443–452, 2001.
- 116 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
- 117 VIEIRA, L.H. **Desenvolvimento e aplicação de vanadossilicatos lamelares como catalisadores na conversão do glicerol**. 2018. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Unesp Araraquara, Araraquara, 2018.