



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"Júlio de Mesquita Filho" – UNESP

INSTITUTO DE QUÍMICA - ARARAQUARA

ENGENHARIA QUÍMICA



GUSTAVO PEREIRA REIS

**APLICAÇÃO DE SOFT E HARD TEMPLATES NA SÍNTESE DE Nb_2O_5 E SEU
USO COMO SUPORTE EM CATALISADORES V_2O_5 / Nb_2O_5 PARA A
DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO A PROPILENO UTILIZANDO
 CO_2 COMO OXIDANTE.**

Araraquara - SP
2023



GUSTAVO PEREIRA REIS

**APLICAÇÃO DE SOFT E HARD TEMPLATES NA SÍNTESE DE Nb_2O_5 E SEU
USO COMO SUPORTE EM CATALISADORES V_2O_5 / Nb_2O_5 PARA A
DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO A PROPILENO UTILIZANDO
 CO_2 COMO OXIDANTE**

Trabalho de conclusão de curso apresentado no curso
de engenharia química pela Universidade Estadual
Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins

Araraquara - SP
2023

GUSTAVO PEREIRA REIS

**APLICAÇÃO DE SOFT E HARD TEMPLATES NA SÍNTESE DE Nb₂O₅ E SEU
USO COMO SUPORTE EM CATALISADORES V₂O₅ /Nb₂O₅ PARA A
DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO A PROPILENO UTILIZANDO
CO₂ COMO OXIDANTE**

Trabalho de conclusão de curso apresentado no curso
de engenharia química pela Universidade Estadual
Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

Araraquara, 15 de dezembro de 2023

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **LEANDRO PIERRONI MARTINS**
Data: 20/12/2023 10:13:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Leandro Pierroni Martins
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Documento assinado digitalmente
 **ELIAS DE SOUZA MONTEIRO FILHO**
Data: 20/12/2023 10:24:23-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Elias de Souza Monteiro Filho
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Documento assinado digitalmente
 **IAGO WILLIAM ZAPELINI**
Data: 20/12/2023 10:15:27-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Iago William Zapelini
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

AGRADECIMENTOS

Agradeço à CBMM pelo oxalato de nióbio doado para a realização do projeto, ao Instituto de Química da UNESP.

Agradeço também aos meus orientadores, Prof. Dr. Leandro Martins e Dra. Letícia Fernanda Rasteiro por todo apoio e ajuda que me forneceram durante a realização do projeto.

À minha família e amigos e que sempre estiveram ao meu lado em todas as etapas deste trabalho.

RESUMO

A desidrogenação oxidativa do propano (DHP) surgiu como uma alternativa para a produção de propileno, a fim de evitar a severa desativação dos catalisadores que ocorre na desidrogenação direta do propano (DHP). O CO_2 é um bom candidato para evitar a superoxidação do produto desejado, e traz vantagens tanto ecológicas quanto econômicas, pois é mais barato que o O_2 e retira CO_2 da atmosfera. Catalisadores de V_2O_5 suportados são a principal classe de catalisadores utilizada nessas reações, onde a atividade catalítica é significativamente afetada pela natureza das espécies de vanádio dispersas na superfície do suporte. O Nb_2O_5 usado como suporte para o catalisador V_2O_5 mostrou boa atividade catalítica para a reação de desidrogenação oxidativa do etano a etileno, porém nunca foi testado na ODHP. A proposta foi a modificação textural de suportes de Nb_2O_5 utilizando soft e hard templates, com o intuito de aumentar a área de superfície e criar estruturas de poros neste material e avaliar sua influência na formação de espécies de vanádio na superfície e na atividade catalítica para a produção de propileno.

Palavras-chave: Desidrogenação oxidativa do propano. Soft e Hard Templates. Óxido de Níobio.

ABSTRACT

The oxidative dehydrogenation of propane (ODHP) has emerged as an alternative for propylene production to avoid the severe deactivation of catalysts that occurs in direct propane dehydrogenation (DHP). CO_2 is a promising candidate to prevent overoxidation of the desired product, offering both ecological and economic advantages. Supported V_2O_5 catalysts are the primary catalyst class used in these reactions, with catalytic activity significantly affected by the nature of dispersed vanadium species on the support surface. Nb_2O_5 used as a support for V_2O_5 catalysts has shown good catalytic activity for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene but has never been tested in ODHP. It was proposed the textural modification of Nb_2O_5 supports using soft and hard templates to increase surface area and create pore structures in this material, evaluating their influence on the formation of vanadium species on the surface and catalytic activity for propylene production.

Keywords: Oxidative dehydrogenation of propane. Soft and Hard Templates. Niobium Oxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Rendimento de hidrocarbonetos em % provindos do craqueamento da nafta	1
Figura 2 - Produção de propileno pelo craqueamento e sua demanda	2
Figura 3 - Ilustração esquemática das evoluções configuracionais dependentes da densidade de V da superfície de espécies VO _x	3
Figura 4 - Estrutura molecular do oxalato de nióbio	4
Figura 5 - MET carbono mesoporoso	5
Figura 6 - Classes de surfactantes	6
Figura 7 - Estrutura Molecular do CTAB.....	6
Figura 8 - Estrutura Molecular do SDS.....	7
Figura 9 - Estrutura Molecular do P-123.....	7
Figura 10 - Síntese do suporte de Nb ₂ O ₅ utilizando hard template	8
Figura 11 - Análise termogravimétrica da amostra de referência	11
Figura 12 - Análise termogravimétrica da amostra com Pluronic	11
Figura 13 - Análise termogravimétrica da amostra SDS.....	12
Figura 14 - Análise termogravimétrica da amostra com CTAB.....	12
Figura 15 - Análise termogravimétrica da amostra de referência	13
Figura 16 - Análise termogravimétrica da amostra com pluronic.....	13
Figura 17 - Análise termogravimétrica da amostra com SDS	14
Figura 18 - Análise termogravimétrica da amostra com CTAB.....	14
Figura 19 - Análise termogravimétrica da CMK-3.....	15
Figura 20 - Análise termogravimétrica da Nb ₂ O ₅ (CMK-3)	16
Figura 21 - DRX das amostras de soft template.....	17
Figura 22 - DRX da Nb ₂ O ₅ (CMK-3)	17
Figura 23 - Adsorção e dessorção das amostras Soft Template	18
Figura 24 - Adsorção e Dessorção da CMK-3 e SBA-15 na literatura.....	20
Figura 25 - fisissorção de N ₂ das amostras de CMK-3, SBA-15 e Nb ₂ O ₅	20
Figura 26 - Distribuição de poros por diâmetro.....	21
Figura 27 - SAXS das amostras de CMK-3, SBA-15 e Nb ₂ O ₅	22
Figura 28 - Resultados catalíticos para as amostras.....	23

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Perda de massa das amostras	12
Tabela 2 - Perda de massa das amostras de coprecipitação	14
Tabela 3 - Comparação das áreas superficiais sol-gel	19
Tabela 4 - Comparação das áreas superficiais coprecipitação.....	19
Tabela 5 - Áreas superficiais CMK-3 e SBA-15	21
Tabela 6 - Área superficial das amostras finais	23

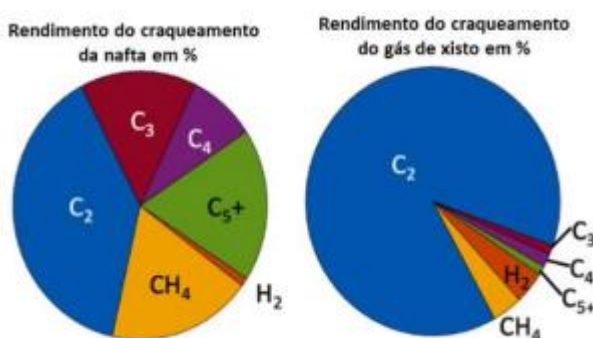
SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. HARD TEMPLATE.....	4
1.2. SOFT TEMPLATE.....	5
1.3. OBJETIVOS.....	7
2. METODOLOGIA.....	7
2.1. HARD TEMPLATE.....	7
2.2. SOFT TEMPLATE.....	9
2.2.1. MÉTODO SOL-GEL.....	9
2.2.2. MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO.....	9
2.3. AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	9
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	10
3.1. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	10
3.1.1. MÉTODO SOL-GEL.....	10
3.1.2. MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO.....	13
3.1.3. HARD TEMPLATE.....	15
3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	16
3.2.1. SOFT TEMPLATE.....	16
3.2.2. HARD TEMPLATE.....	17
3.3. FISSORÇÃO.....	18
3.3.1. SOFT TEMPLATE.....	18
3.3.2. HARD TEMPLATE.....	20
3.4. ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO.....	21
3.5. AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	22
4. CONCLUSÃO.....	24
5. REFERÊNCIAS.....	24

1. INTRODUÇÃO

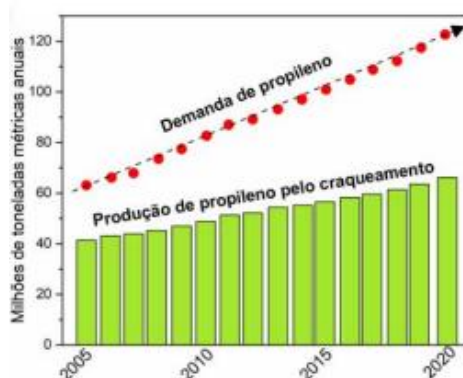
O propileno é um produto que tem um alto valor para a indústria química, pois é principalmente usado como matéria-prima para a produção de diversos insumos e produtos. É usado principalmente na produção de plásticos, como o polipropileno, amplamente presente em embalagens e produtos diversos. Além disso, é usado na fabricação de produtos químicos, como óxido de propileno e acrilato de propila, e tem aplicações na indústria automotiva, na produção de combustíveis e lubrificantes. A principal fonte de produção de propileno vinha do craqueamento da nafta, um derivado do petróleo, destinada a produção de compostos petroquímicos básicos. Porém, atualmente a indústria química vem substituindo o craqueamento da nafta pelo craqueamento do gás de xisto, que emergiu como um recurso abundante e mais economicamente viável em relação a nafta. Contudo, o craqueamento do gás de xisto produz majoritariamente etileno e baixas quantias de propileno como demonstra a Figura 1. Isto acabou criando uma lacuna entre a produção de propileno e a demanda do mercado, conforme está exemplificado na Figura 2. A fim suprir a demanda, o propileno começou a ser produzido industrialmente pela desidrogenação do propano (DHP) (eq. 1) com boa seletividade, mas sofre de severa desativação devido a formação de compostos carbonáceos sobre os catalisadores utilizados.

Figura 1 - Rendimento de hidrocarbonetos em % provindos do craqueamento da nafta



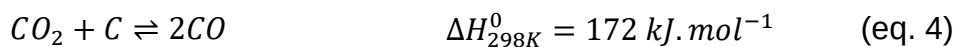
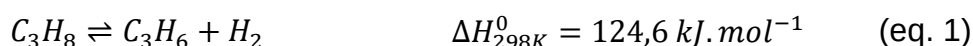
Fonte: Adaptado de GRANT et al., 2016

Figura 2 - Produção de propileno pelo craqueamento e sua demanda



Fonte: DONG et al., 2021

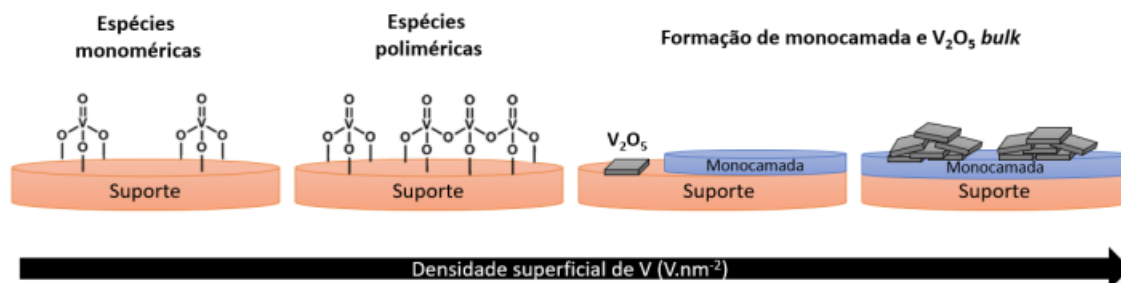
Como uma alternativa a DHP, surgiu a desidrogenação oxidativa do propano (ODHP), em que um oxidante, geralmente o O_2 , é alimentado juntamente ao propano para evitar a desativação do catalisador ao impedir a formação de coque devido a queima dos produtos carbonáceos (JIANG et al., 2021). Porém, devido ao O_2 ser mais reativo ao propileno do que ao propano, ocorre a superoxidação do produto desejado para compostos CO_x . Para evitar esta superoxidação, o uso de oxidantes mais leves vem sendo empregados, como por exemplo o CO_2 (eq. 3). Além de poder evitar essa superoxidação e ainda evitar a desativação do catalisador através da reação de Boudouard (eq. 4) (JIANG et al., 2021), a valorização do CO_2 nesta reação traria um resultado positivo tanto ecológico quanto econômico (ATANGA et al., 2018).



A desidrogenação oxidativa do propano é facilitada principalmente em catalisadores óxidos e em óxidos de metais de transição suportados, com espécies de oxigênio de rede como os principais sítios ativos (GAMBO et al., 2021). Sabe-se da literatura que o V_2O_5 bulk possui baixa atividade para produção de propileno, favorecendo a sua superoxidação e diminuindo assim a sua seletividade (JIANG et al., 2021). Catalisadores de V_2O_5 suportados possuem atividade comprovadamente superior ao V_2O_5 bulk, a qual é atribuída às espécies de vanádio formadas na superfície sobre o suporte.

O desempenho dos catalisadores de V_2O_5 suportados é influenciado pela natureza das espécies de vanádio na superfície do suporte, especialmente as espécies poliméricas de VO_x , que são cruciais para a produção de propileno (JIANG et al., 2021; LIU et al., 2016), como demonstra a Figura 3. Além disso, fatores como área de superfície, estrutura dos poros, interação entre espécies de vanádio na superfície e tipo de suporte de óxido também afetam a atividade catalítica. O uso de suportes de alta área, como sílicas mesoporosas, resultam em melhor desempenho catalítico em comparação com suportes de mesma composição química, mas com menor área de superfície (LIU et al., 2004). Uma vez que a formação de espécies monoméricas e principalmente poliméricas de VO_x são responsáveis pela maior atividade na produção de propileno, o uso de suportes de alta área que consequentemente levem a uma maior dispersão das espécies de vanádio pode ser um fator que facilita a formação de tais espécies na síntese do catalisador (OTROSHCHENKO et al., 2021).

Figura 3 - Ilustração esquemática das evoluções configuracionais dependentes da densidade de V da superfície de espécies VO_x



Fonte: Adaptado de JIANG et al., 2021

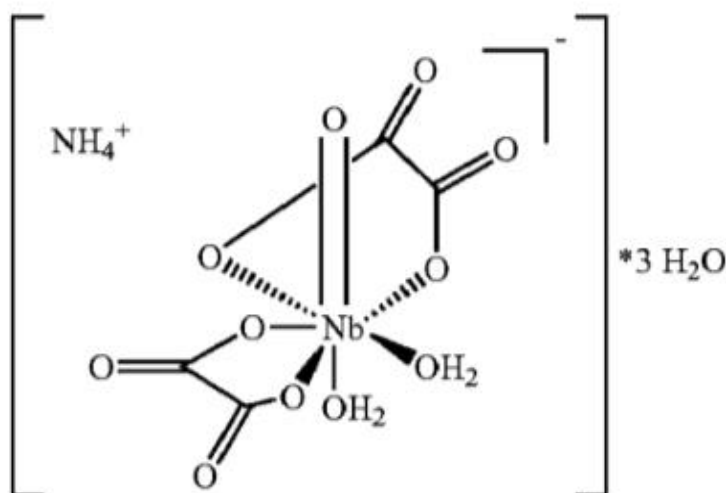
Diversos tipos de óxidos de metais já foram utilizados como suporte para o V_2O_5 e utilizados nas reações de DHP e ODHP, como SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , TiO_2 , dentre outros. Um estudo mostrou que catalisadores de V_2O_5 suportado em Nb_2O_5 apresentaram boa atividade catalítica para a produção de etileno via desidrogenação oxidativa do etano utilizando O_2 como oxidante, em especial o catalisador com 10 % de V_2O_5 suportado (QIAO et al., 2013). Após uma busca pela literatura, não foram encontrados trabalhos onde o V_2O_5 suportado em Nb_2O_5 fosse aplicado a ODHP.

Diante disso o projeto propõe o estudo de Nb_2O_5 bulk e modificado texturalmente utilizando soft e hard templates como suporte para catalisadores de

V_2O_5 para posterior aplicação na reação de desidrogenação oxidativa do propano a propileno utilizando CO_2 como oxidante. Como soft templates, foram aplicados surfactantes para a síntese de Nb_2O_5 com o objetivo de aumentar a sua área superficial e criar porosidade. O hard template que foi utilizado foi o CMK-3, um material já conhecido da literatura por ser usado com molde na preparação de óxidos com estrutura similar a SBA-15, levando a preparação de óxido metálicos com alta área (JUN et al., 2000). Acredita-se que o uso de templates para aumentar a área superficial e gerar estrutura de poros no Nb_2O_5 poderá levar a atividade catalítica superior quando comparado ao Nb_2O_5 bulk, que possui área de superfície baixa ($\sim 20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (ROGGENBUCK; TIEMANN, 2005).

Para sintetizar o Nb_2O_5 , foi utilizado o oxalato de nióbio, representado na Figura 4, que em sua decomposição em altas temperaturas gera o óxido de Nióbio.

Figura 4- Estrutura molecular do oxalato de nióbio



Fonte: SU et al., 2009

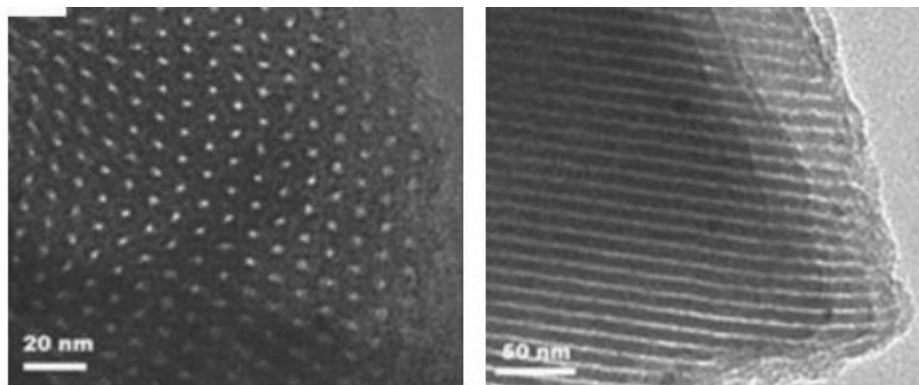
1.1. HARD TEMPLATE

O Hard Template é um material rígido, cuja estrutura estável determina diretamente o tamanho e a morfologia da partícula de amostra. Devido às suas estruturas especiais e ao seu efeito na restrição do tamanho da partícula, desempenham um papel importante em muitos campos (REN; TANG, 2005).

O carbono mesoporoso, ou seja, tem distribuição de poros uniforme e o diâmetro dos poros geralmente varia entre 2 nm e 50 nm, possui uma estrutura regular de poros e uma alta área específica. Além disso, é termicamente e quimicamente estável.

Materiais de carbono mesoporoso são amplamente utilizados em muitos campos, como armazenamento de hidrogênio, adsorção, catálise, baterias e capacitores (LI et al., 2007). A estrutura de um carbono mesoporoso pode ser vista através da Figura 5 que mostra a imagem através de um microscópio eletrônico de transmissão.

Figura 5 - MET carbono mesoporoso



Fonte: (WEN; LIU; LI, 2008)

Nos últimos anos, o método de Hard Template se tornou amplamente utilizado para sintetizar materiais nanoestruturados, como nanopartículas, nanobastões, nanofios, nanotubos e nanofitas. Esse método permite a preparação de templates com diferentes tamanhos e estruturas de nanoporos, de acordo com as necessidades específicas, utilizando o crescimento físico ou químico, bem como a deposição de nanomateriais nos nanoporos para a fabricação de nanomateriais. Isso possibilita um controle preciso sobre as dimensões e especificações do produto (XIE et al., 2016).

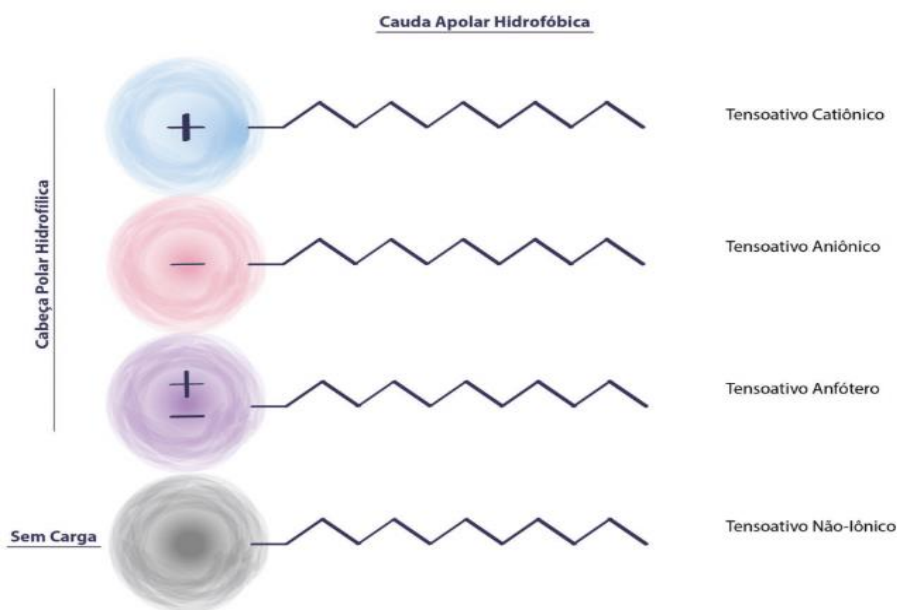
1.2. SOFT TEMPLATE

O Soft Template não possui uma estrutura rígida fixa. Na síntese de nanopartículas, forma-se um agregado com algumas características estruturais específicas por meio da força de interação intermolecular ou intramolecular (ligação de hidrogênio, ligação química e eletricidade estática). Usando esses agregados como modelo, espécies inorgânicas são depositadas na superfície ou no interior desses modelos por meio de métodos eletroquímicos, precipitação e outros métodos sintéticos, formando partículas com forma e tamanho específicos.

Um Soft template comum pode ser um surfactante, polímero e biopolímero, entre outros. O Soft template tem amplos horizontes de desenvolvimento na síntese de nanomateriais devido às suas vantagens, como boa repetibilidade, simplicidade do processo e a ausência da necessidade de remover a sílica (WAN; SHI; ZHAO, 2007).

Os compostos tensoativos ou surfactantes são materiais que atuam diminuindo a tensão superficial entre interfaces. São substâncias que apresentam como característica principal o fato de terem um comportamento anfifílico, ou seja, podem interagir tanto com substâncias polares quanto apolares. As classes dos surfactantes podem ser vistas na Figura 6.

Figura 6 - Classes de surfactantes



Fonte: Bezerra, M. A., Applied Spectroscopy Reviews, 40: 269–299, 2005.

O método foi realizado utilizando os surfactantes brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), que é catiônico como demonstra a Figura 7, o dodecil sulfato de sódio (SDS), que é aniônico como demonstra a Figura 8, e o Pluronic P-123, que é não-iônico como demonstra a Figura 9.

Figura 7 - Estrutura Molecular do CTAB

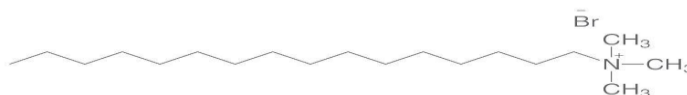
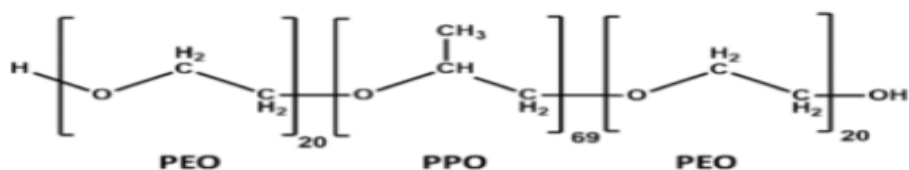


Figura 8 - Estrutura Molecular do SDS



Figura 9 - Estrutura Molecular do P-123



Fonte: BEHERA; MOHANTY; MOHAPATRA, Sagar; Maneesha; Monalisa. A Fluorescence Study of the Interaction of Anticancer Drug Molecule Doxorubicin Hydrochloride in Pluronic P123 and F127 Micelles. **Journal of Fluorescence**.

1.3. OBJETIVOS

Os objetivos para o projeto foram a síntese de suportes de Nb₂O₅ utilizando soft e hard templates com o intuito de aumentar a área superficial e criar estruturas de poros; A caracterização dos suportes por diferentes técnicas para avaliar o aumento de área e formação de poros e as diferenças químicas e estruturais adquiridas em relação ao Nb₂O₅ bulk; Depositar 10 % de V₂O₅ sobre os suportes prontos através de impregnação úmida e caracterizá-los utilizando análise termogravimétrica, difração de raios X, espalhamento de raios X a baixo ângulo, fisissorção de N₂ e UV-vis, e por último testar os catalisadores na reação catalítica da desidrogenação oxidativa do propano para produção de propeno utilizando CO₂ como oxidante.(LAI et al., 2007)

2. METODOLOGIA

2.1. HARD TEMPLATE

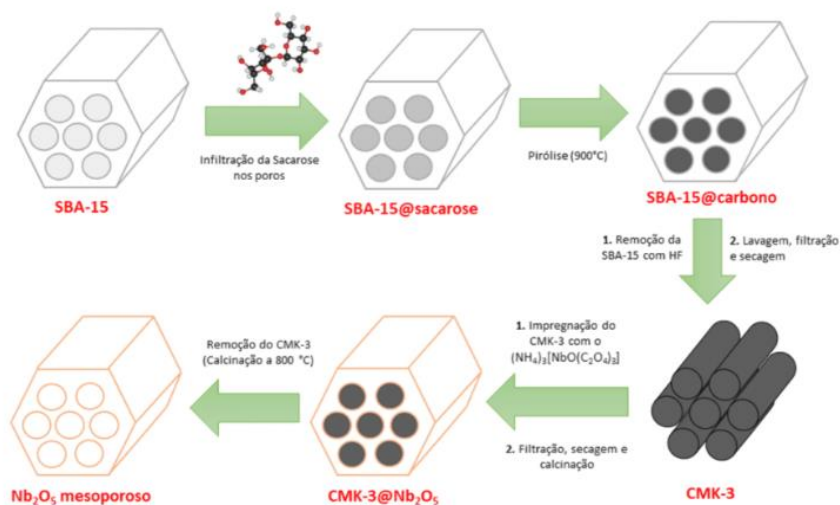
Para a síntese dos suportes de Nb₂O₅ mesoporoso, utilizou-se o CMK-3 como hard template, seguindo a rota exotemplating. O CMK-3 foi sintetizado utilizando a metodologia já estabelecida na literatura (JUN et al., 2000). O Nb₂O₅ mesoporoso foi preparado através da impregnação úmida do sal de Nb sobre o CMK-3. Para isso, foi dissolvida 1,25 g de sacarose em 0,14 g de H₂SO₄ e 5 g de H₂O, depois

foi adicionado e misturado 1 g de SBA-15 à solução feita. A mistura foi colocada em uma estufa a 100°C por 6 horas. E em seguida aumentou-se a temperatura para 160°C por mais 6 horas.(ZHU et al., 2012)

A amostra foi tratada com 0,8 g de sacarose, 0,09 g de H₂SO₄ e 5 g de H₂O. Novamente a mistura foi colada em uma estufa a 100°C por 6 horas e em seguida para 160°C por mais 6 horas. Foi feita a pirólise da amostra utilizando N₂ até 900°C, utilizando uma rampa de 5°C.min⁻¹ e foi deixado nessa temperatura por 2 horas. Antes de iniciar o aquecimento foi feita uma purga com N₂ por 30 min. A amostra foi então lavada com uma solução de 5% em massa de HF a temperatura ambiente por 6 horas, com o intuito de remover a SBA-15. Foi seguido por uma filtração, lavagem com etanol e secagem a 60°C durante 6 horas.

Foi pesado e dissolvido 0,7938 g do oxalato de nióbio em 100 mL de água deionizada, depois foi misturada com 0,450 g da CMK-3 preparada anteriormente. A solução resultante foi agitada a uma temperatura de 80-90°C até a evaporação completa da água e o pó resultante foi levado a estufa a vácuo a 60°C. Com isso, foi feita a calcinação a 300°C em ar com uma rampa de 2 °C.min⁻¹ para formar o Nb₂O₅. procedimento foi repetido 2 vezes para preencher a estrutura com o óxido de nióbio. Por fim foi feita a calcinação a 700°C em ar com rampa 2°C.min⁻¹ a fim de remover o CMK-3 restante. A rota da síntese do suporte está representada na Figura 10.

Figura 10 - Síntese do suporte de Nb₂O₅ utilizando hard template



Fonte: Adaptado de VOROKHTA et al., 2021

2.2. SOFT TEMPLATE

2.2.1. MÉTODO SOL-GEL

A preparação da solução de Nb_2O_5 com os surfactantes foi feita com base em uma metodologia adaptada da literatura pelo método sol-gel (NOWAK; JARONIEC, 2008). A massa de cada surfactante foi calculada para serem dissolvidos separadamente em 10 mL de etanol. 2 g do sal de Nb e 1 mL água destilada foram adicionadas a cada solução e foi feita agitação vigorosa por 30 min. A concentração dos surfactantes na solução de síntese foi fixa e escolhida para que seja maior que a concentração micelar crítica (CMC) dos surfactantes utilizados. A solução resultante foi agitada por mais 30 min e em seguida gelificada em uma placa de Petri aberta a 40 °C durante 3 dias. A calcinação foi realizada a 650 °C por 4 horas com uma rampa de aquecimento de 5°C.min⁻¹.

2.2.2. MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO

A preparação da solução de Nb_2O_5 com os surfactantes foi feita com base em uma metodologia de coprecipitação. Foi solubilizado 2 g de oxalato de nióbio em 30 mL de água sob agitação a temperatura ambiente. Cada surfactante foi adicionado sob agitação até solubilização completa. O pH de cada solução foi medido e foi gotejado uma solução de NaOH 2M até o pH das soluções de síntese atingir 10. As amostras foram centrifugadas e lavadas três vezes com água deionizada. Cada amostra foi seca em uma estufa a 80°C por 24 horas e em seguida foram calcinadas a 650°C por 4 horas em uma rampa de 5°C.min⁻¹.

2.3. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Para a avaliação a atividade catalítica, primeiro foi submetido os catalisadores a um pré-tratamento in situ com gás nitrogênio (N_2) por 30 minutos para limpar a superfície. Em seguida, foi conduzida as reações de desidrogenação oxidativa do propano em fase gasosa a 600 °C e pressão atmosférica em um reator de leito fixo. Após o pré-tratamento, introduziremos uma mistura de 10% de propano (C_3H_8) em N_2 e CO_2 no sistema, com uma vazão total de 30 ml/min e uma razão propano/ CO_2 de 1/2.

Os produtos resultantes dessas reações serão analisados usando um cromatógrafo a gás Agilent 8860 GC System equipado com detectores TCD e FID. Os tempos de retenção dos produtos foram comparados com os de compostos autênticos, e cada analito foi calibrado usando compostos puros ou misturas padrão. Isso permitiu o cálculo com precisão do balanço de carbono, determinar a seletividade, verificar a qualidade dos resultados e quantificar a deposição de coque nos catalisadores ao longo do tempo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

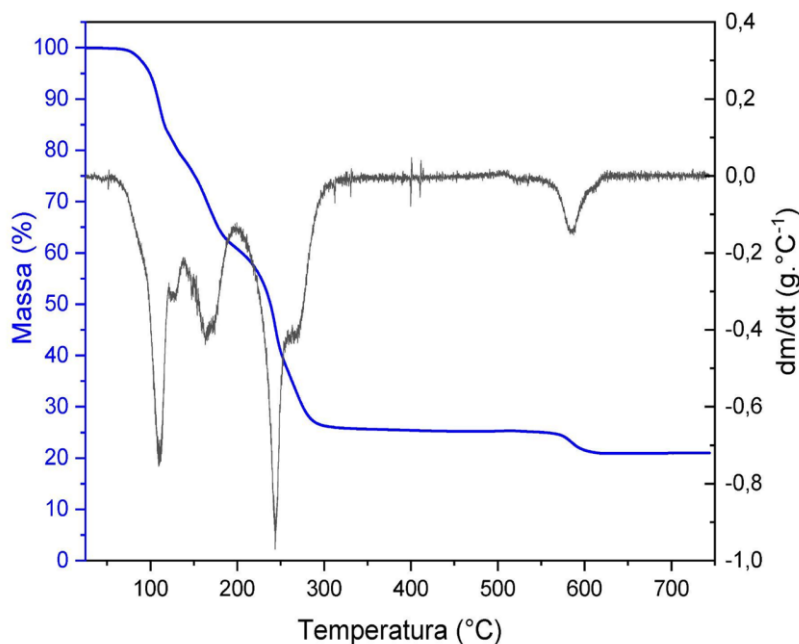
3.1. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

Os materiais de Nb_2O_5 antes e após a impregnação com 10 % de V_2O_5 foram submetidos à diversas técnicas de caracterização química e textural. As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas para confirmar as temperaturas de calcinação dos materiais para garantir a remoção completa dos surfactantes e do molde de carbono (CMK-3).

3.1.1. MÉTODO SOL-GEL

Primeiramente foi feita uma amostra de referência em que não se utilizou surfactante a fim de realizar uma comparação entre as amostras. A Figura 11 mostra a o gráfico realizado com os dados da TGA.

Figura 11 - Análise termogravimétrica da amostra de referência

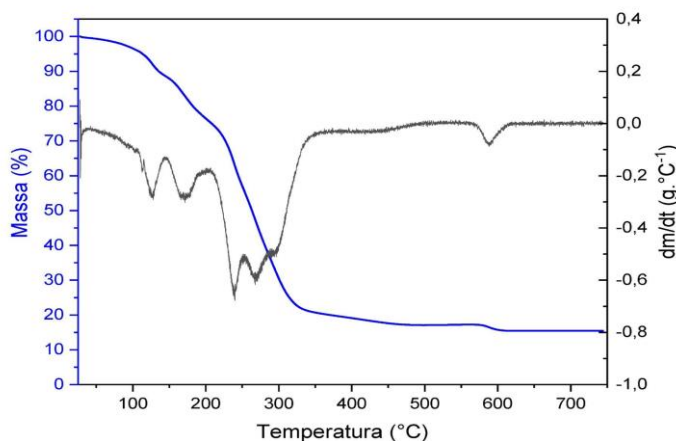


Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

O oxalato de nióbio apresenta regiões características para a formação do Nb_2O_5 . Entre 30°C e 200°C ocorre a perda de H_2O e carbonato e a formação do complexo anidro, entre 200°C e 315°C ocorre a decomposição dos ligantes oxalatos e liberação de NH_4 e a partir de 577°C ocorre a formação do óxido de nióbio e a liberação do CO_2 (SU et al., 2009).

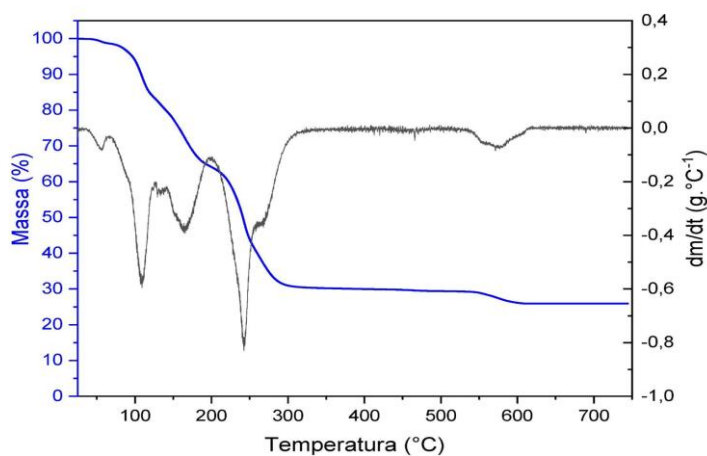
Com isto foi feita a TGA dos materiais com os surfactantes como está na Figura 12, Figura 13 e Figura 14.

Figura 12 - Análise termogravimétrica da amostra com Pluronic



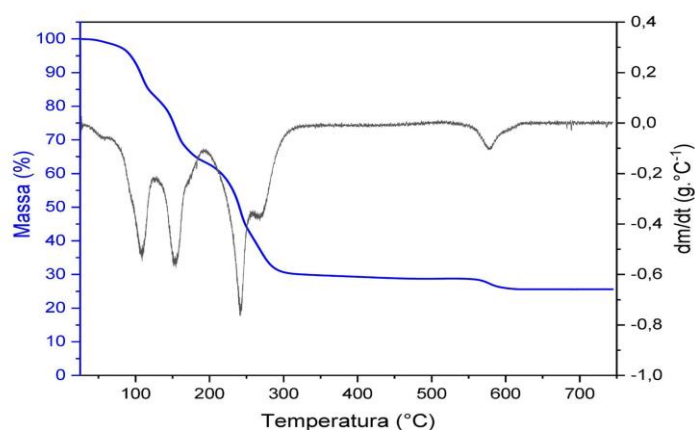
Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

Figura 13 - Análise termogravimétrica da amostra SDS



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

Figura 14 - Análise termogravimétrica da amostra com CTAB



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

Todos as amostras mostraram comportamento parecido nas regiões apresentadas. Com os dados fornecidos foi construída a Tabela 1 para comparar a perda de massa das amostras.

Tabela 1 - Perda de massa das amostras

Amostra	1	2	3	Total
Referência	40%	35%	5%	80%
P123	36%	33,3%	4,5%	73,8%
SDS	23,3%	55,5%	5,6%	84,4%
CTAB	37%	32%	5,6%	74,6%

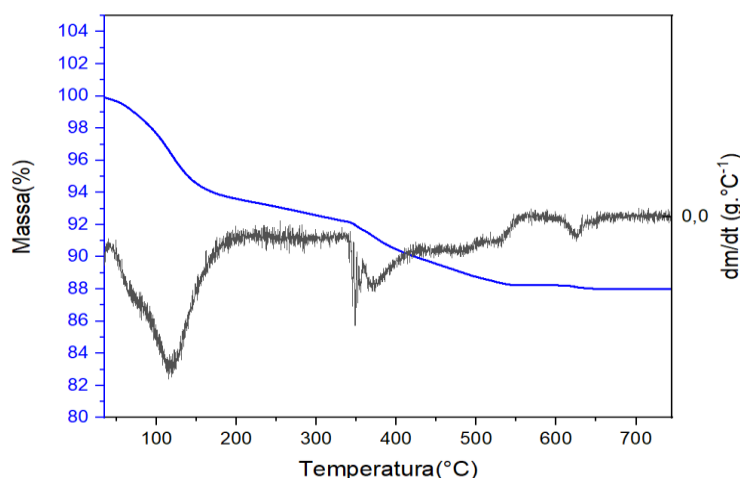
Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

É importante ressaltar que os surfactantes se decompõem em uma faixa de temperatura entre 150°C e 380°C.

3.1.2. MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO

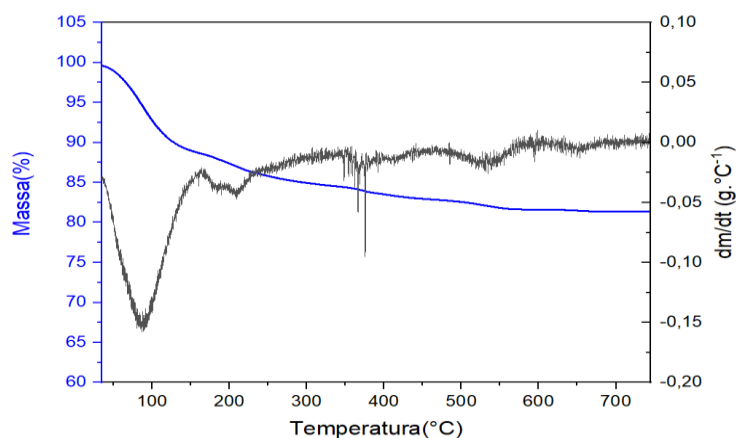
Analogamente ao que foi feito para o método sol-gel, também foi aplicado para a coprecipitação. A Figura 15 mostra a amostra de referência e a Figura 16, Figura 17 e Figura 18 mostram as amostras com surfactante.

Figura 15 - Análise termogravimétrica da amostra de referência



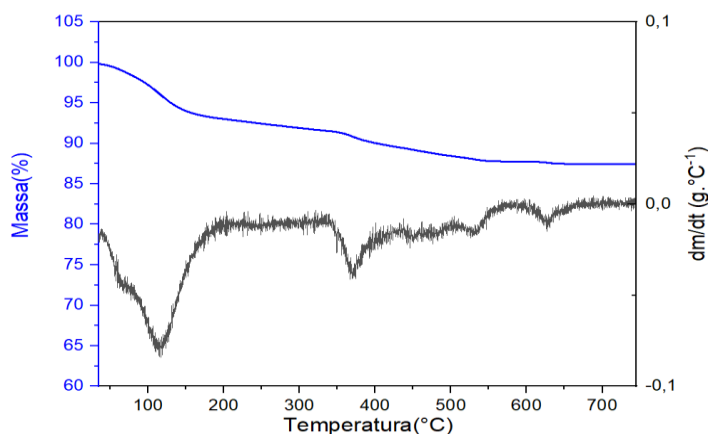
Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

Figura 16 - Análise termogravimétrica da amostra com pluronic



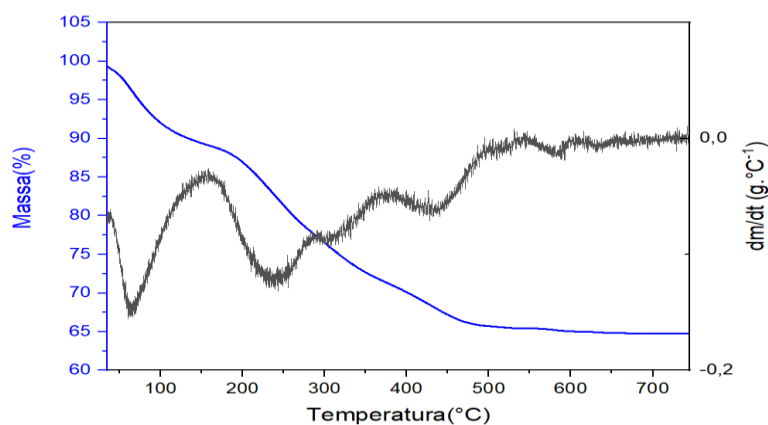
Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

Figura 17 - Análise termogravimétrica da amostra com SDS



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

Figura 18 - Análise termogravimétrica da amostra com CTAB



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

Da mesma forma que ocorreu na síntese pelo método sol-gel, os gráficos de análise termogravimétrica também apresentaram as regiões características da formação do óxido de nióbio. A Tabela 2 demonstra a perda de massa de cada amostra assim permitindo a comparação entre os métodos.

Tabela 2 - Perda de massa das amostras de coprecipitação

Amostra	1	2	3	Total
Referência	4%	2%	6%	12%
P123	13%	3%	3%	19%
SDS	7%	2%	3%	12%
CTAB	13%	12%	10%	35%

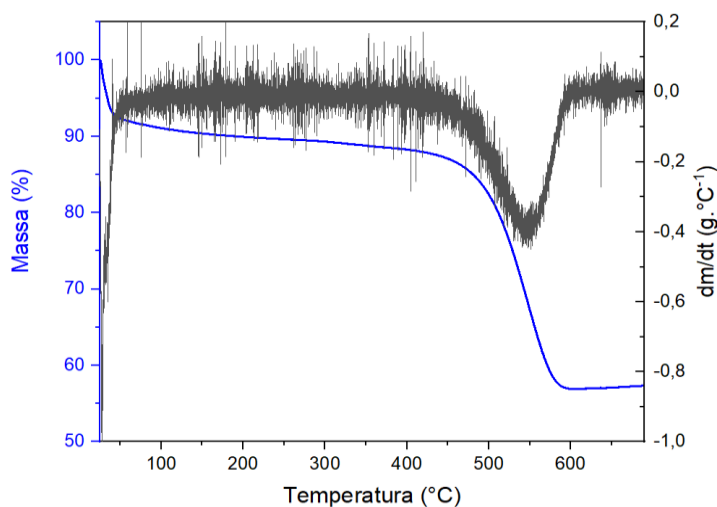
Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

Comparando os métodos, têm-se que o há uma perda de massa muito maior no método sol-gel em relação ao de coprecipitação.

3.1.3. HARD TEMPLATE

Para o hard template, foram feitas duas TGA. A primeira na Figura 19 demonstrando a queima da CMK-3, e a segunda na Figura 20 que mostra a formação do Nb_2O_5 com molde de CMK-3.

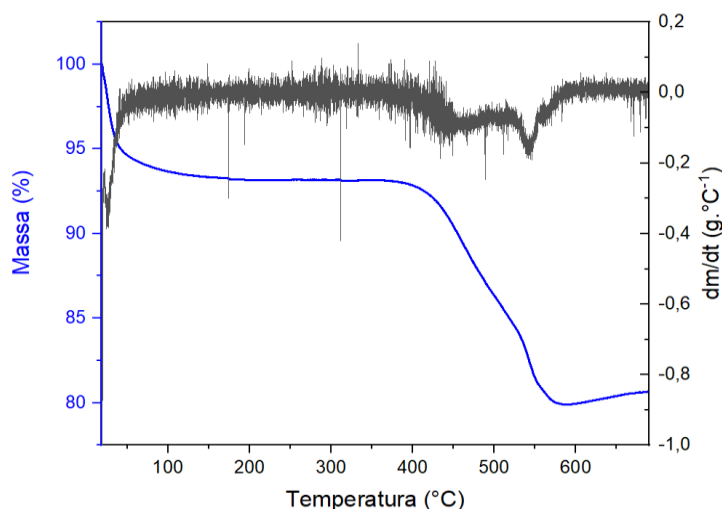
Figura 19 - Análise termogravimétrica da CMK-3



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

É importante ressaltar que a TGA não mostra o resultado esperado. Sendo a CMK-3 um carbono mesoporoso ordenado esperava-se que seria realizada a queima total do material, porém só houve a perda de cerca de 33% de massa. Isto pode ser explicado no processo de lavagem com uma solução de 5% de massa de HF, pois o ácido não removeu completamente a SBA-15 do carbono.

Figura 20 - Análise termogravimétrica da Nb₂O₅ (CMK-3)



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

A TGA apresenta um padrão um pouco diferente das amostras de Soft Template pois foi feita a calcinação a 300°C para remoção da CMK-3, então já houve as etapas da perda carbonato, formação do complexo anidro, a decomposição dos ligantes oxalatos e liberação de NH₄.

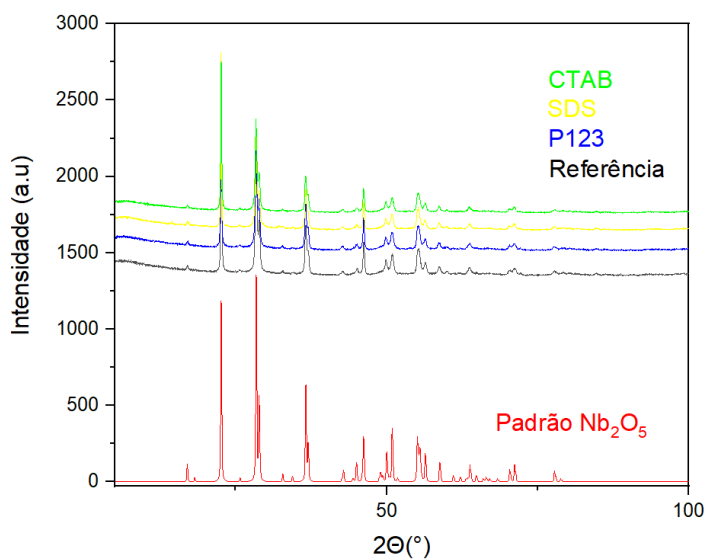
3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X (DRX) foi empregada a fim de avaliar a formação das fases cristalinas dos suportes e do catalisador após a impregnação de V₂O₅. Juntamente com essa técnica poderão ser recolhidas informações de tamanho de cristalito dos materiais.

3.2.1. SOFT TEMPLATE

Após as análises termogravimétricas, foram feitas as DRX para cada amostra para confirmar a formação do Nb₂O₅. A Figura 21 demonstra a difração de raios x para as amostras de soft template.

Figura 21 - DRX das amostras de soft template



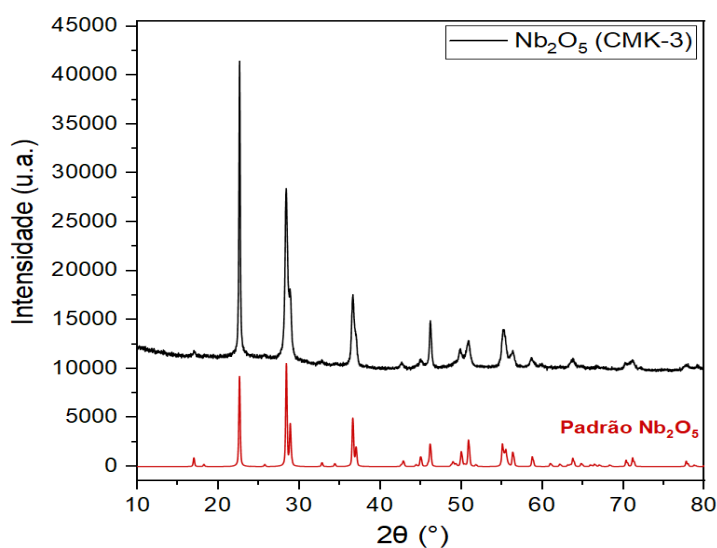
Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

Analisando o gráfico, têm-se que os picos das amostras são condizentes com os valores encontrados na literatura, então pode-se afirmar que realmente ocorreu a formação do óxido.

3.2.2. HARD TEMPLATE

Analogamente ao soft template, também foi feito a DRX para o óxido de nióbio com molde em CMK-3, como está representada na Figura 22.

Figura 22 - DRX da Nb₂O₅ (CMK-3)



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

E da mesma forma, os picos confirmam a formação do óxido.

3.3. FISISSORÇÃO

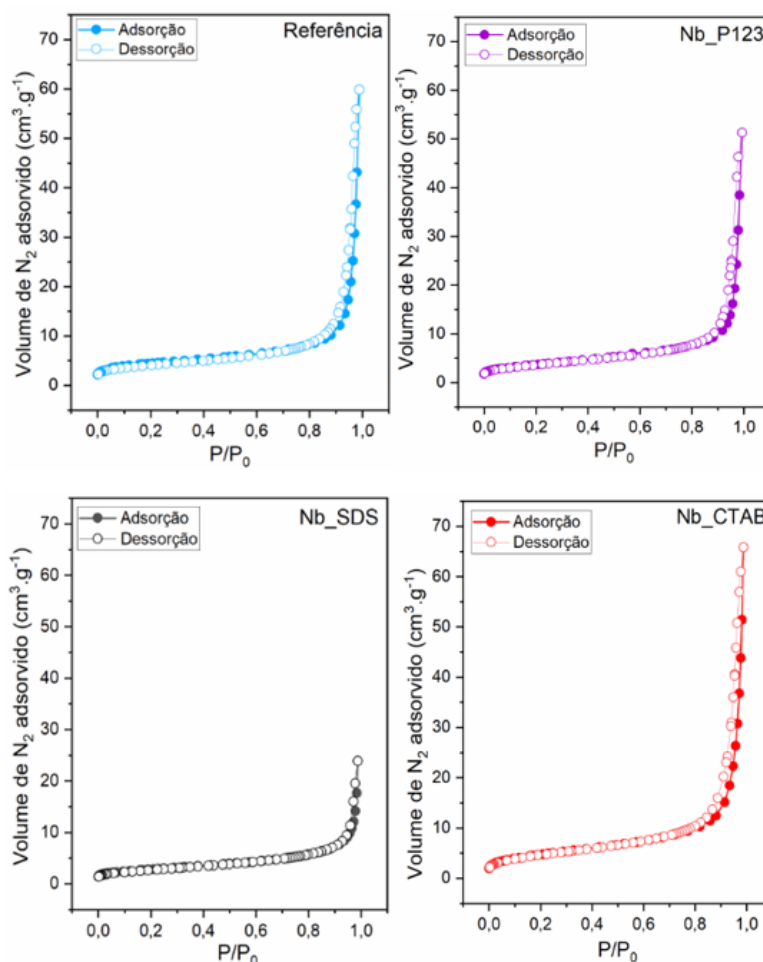
Fisissorção de N₂ foi realizada a fim de determinar as propriedades texturais dos materiais como a área superficial, volume e distribuição de tamanho de poros.

3.3.1. SOFT TEMPLATE

3.3.1.1. MÉTODO SOL-GEL

A fisissorção foi realizada para a amostra de referência e as amostras contendo os surfactantes, a Figura 23 mostram o gráfico de adsorção e dessorção decorrente da análise.

Figura 23 - Adsorção e dessorção das amostras Soft Template



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

Da análise de fisissorção também obteve a área de superfície referente as amostras do método sol-gel, que estão evidenciadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Comparação das áreas superficiais sol-gel

Amostra	Área de superfície (m²/g)
Referência	14.9
P123	12.2
SDS	8.9
CTAB	15.8

Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

Pelos dados apresentados, a única amostra que realmente teve um aumento de área superficial foi a que utilizou o CTAB como surfactantes, as demais tiveram uma área menor em relação a referência.

3.3.1.2. MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO

Analogamente ao que foi feito anteriormente, foi construída a Tabela 4 com os valores de área superficial do método de coprecipitação.

Tabela 4 - Comparação das áreas superficiais coprecipitação

Amostra	Área de superfície (m²/g)
Referência	2.4
P123	2.7
SDS	1.6
CTAB	6.6

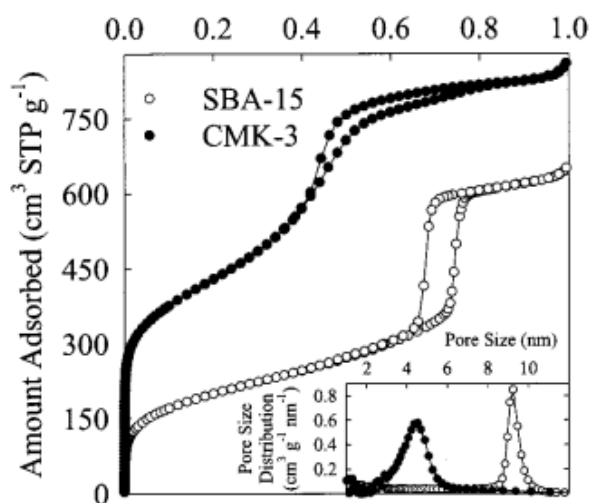
Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

A análise demonstra que tanto o CTAB quanto o pluronic apresentaram um aumento na área. No entanto, os dados obtidos são significativamente menores do que os respectivos valores observados no método sol-gel. Com base nisso, pode-se concluir que entre os dois métodos, apesar de nenhum ter apontado um aumento significativo como era esperado, o sol-gel se revela mais eficaz para o desafio em questão

3.3.2. HARD TEMPLATE

Primeiramente a efeito de comparação têm-se a Figura 24, que demonstra na literatura como seria a adsorção e dessorção da SBA-15 e da CMK-3 e o tamanho de seus poros.

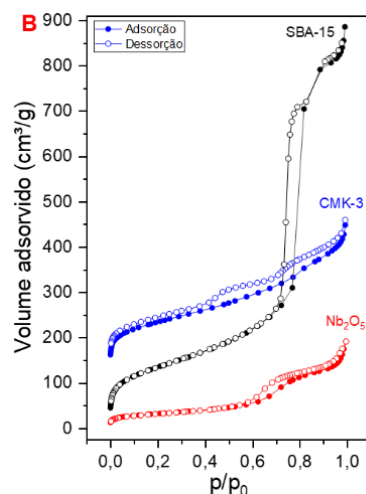
Figura 24 - Adsorção e Dessorção da CMK-3 e SBA-15 na literatura



Fonte: JUN, Shinae et al. Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure. In: Science. vol. 287, no. 5461, p. 1019-1023, 2000

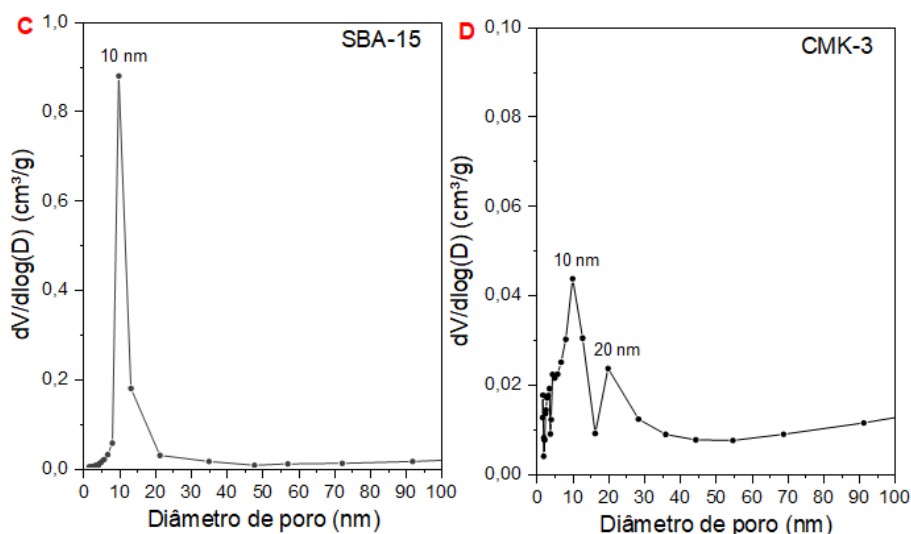
Desta maneira foi feita a comparação com o gráfico de adsorção e dessorção apresentado na Figura 25, e o gráfico com o tamanho dos poros na Figura 26.

Figura 25 - fisissorção de N₂ das amostras de CMK-3, SBA-15 e Nb₂O₅.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

Figura 26 - Distribuição de poros por diâmetro



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

Foi analisado também as áreas da SBA-15 e da CMK-3 e com isso construiu-se a Tabela 5.

Tabela 5 - Áreas superficiais CMK-3 e SBA-15

Amostra	Área de superfície (m ² /g)
CMK-3	529.1
SBA-15	463.7

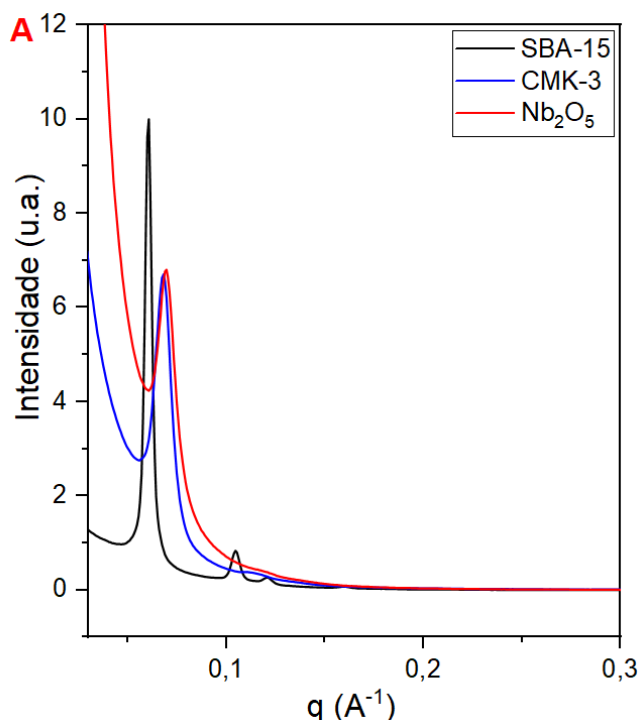
Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

Com os dados apresentados, pode-se notar que a CMK-3 Possui uma grande área superficial, isso é indicativo positivo para a impregnação.

3.4. ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO

O espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foi utilizado nos materiais preparados utilizando o molde de CMK-3 a fim de identificar a presença de picos característicos desse molde tanto no suporte Nb₂O₅ quanto no catalisador suportado. A Figura 27 demonstra o SAXS da SBA-15, CMK-3 e Nb₂O₅.

Figura 27 - SAXS das amostras de CMK-3, SBA-15 e Nb₂O₅



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

O CMK-3 vai apresentar picos semelhantes um pouco deslocado e de menor intensidade em relação a SBA-15, isso mostra a natureza com ordenamento hexagonal, que preserva a estrutura da SBA-15 e indica uma réplica dos canais porosos da SBA-15 (HUANG et al., 2022). O material Nb₂O₅ resultante pode ser considerado como a réplica positiva da sílica SBA-15 (e como a réplica negativa da CMK-3), embora um certo grau de alargamento dos picos e uma menor intensidade em relação a SBA-15 indiquem alguma perda na ordem estrutural (DE ANDRADE et al., 2021).

3.5. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Com as caracterizações feitas, temos os dados de área superficial da Nb₂O₅ referência, do melhor resultado do soft e do hard template demonstrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Área superficial das amostras finais

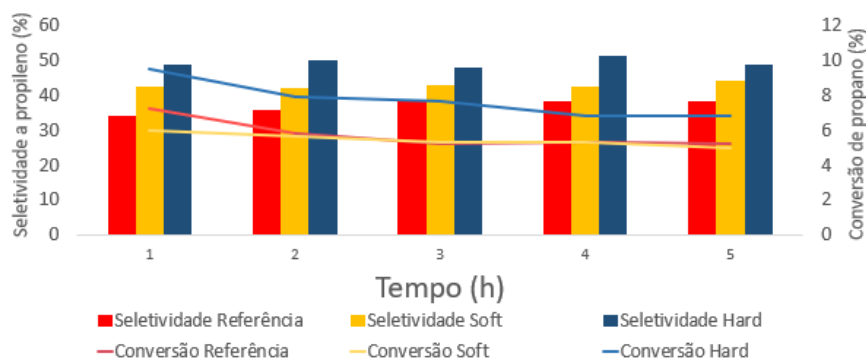
Amostra	Área de superfície (m ² /g)
Referência	7
Nb ₂ O ₅ (molde CMK-3)	109
Nb ₂ O ₅ CTAB (sol-gel)	16

Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

O óxido de nióbio feito com molde de CMK-3 apresentou uma área cerca de 18 vezes maior que a referência e cerca de 7 vezes maior que o Nb₂O₅ formado através do método de soft template.

Além disso, obteve-se a distribuição de produtos de todos os compostos envolvidos, incluindo CO, CO₂, H₂O e H₂. Por fim, foi avaliado o desempenho dos catalisadores com base na taxa de reação, que nos indicou o tempo necessário para que um produto seja formado à medida que o reagente é consumido, considerando a área de superfície disponível. A Figura 28 demonstra os resultados catalíticos.

Figura 28 - Resultados catalíticos para as amostras.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

Conforme era esperado, a preparação dos suportes influenciou no aumento da seletividade das reações. O óxido de nióbio produzido utilizando o molde de CMK-3 como suporte demonstrou um desempenho superior, tanto em termos de seletividade quanto de conversão, quando comparado à referência e à amostra preparada com surfactante.

4. CONCLUSÃO

Através da análise termogravimétrica todas as amostras apresentaram as regiões características de formação do óxido de nióbio utilizando o oxalato de nióbio como precursor. Com a difração de raios x, foi confirmado que todas as amostras realmente são Nb₂O₅ ao final de cada método de síntese de suporte.

Pelas análises da caracterização, a fisissorção de N₂ demonstrou que para os métodos de soft template, as áreas de superfície não tiveram o aumento que se esperava para as amostras, enquanto o método por hard template se mostrou mais efetivo, levando ao aumento de área cerca de 18 vezes maior em relação ao Nb₂O₅ convencional.

O CMK-3 exibiu picos indicando uma estrutura hexagonal semelhante e a preservação dos canais porosos do SBA-15. O material Nb₂O₅ é uma réplica positiva da sílica SBA-15, embora haja algum alargamento nos picos e uma redução na intensidade, sugerindo alguma perda na ordem estrutural.

As reações catalíticas mostraram que o material de maior área apresentou atividade catalítica superior, ou seja. O óxido de nióbio com suporte CMK-3 mostrou melhor desempenho em seletividade e conversão em comparação com a amostra com surfactante.

5. REFERÊNCIAS

ATANGA, M. A. et al. **Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide. Applied Catalysis B: Environmental** Elsevier B.V., , 2018.

DE ANDRADE, R. N. et al. Glycerol electrooxidation catalyzed by Pt-Sb supported in periodic mesoporous carbon CMK-3 and CMK-5. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 896, 1 set. 2021.

DONG, S. et al. Assessment and comparison of ordered & non-ordered supported metal oxide catalysts for upgrading propane to propylene. **Applied Catalysis A: General**, v. 617, 5 maio 2021.

GAMBO, Y. et al. **Catalyst design and tuning for oxidative dehydrogenation of propane – A review. Applied Catalysis A: General** Elsevier B.V., , 5 jan. 2021.

GRANT, J. T. et al. Improved Supported Metal Oxides for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. **Topics in Catalysis**, v. 59, n. 17–18, p. 1545–1553, 1 out. 2016.

HUANG, R. et al. A study on the adsorption behaviors of three hydrophobic quinolones by ordered mesoporous CMK-3. **Chemosphere**, v. 294, 1 maio 2022.

JIANG, X. et al. Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with soft oxidants via heterogeneous catalysis. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 4, p. 2182–2234, 19 fev. 2021.

JUN, S. et al. **Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure [5].** **Journal of the American Chemical Society**, 1 nov. 2000.

LAI, X. et al. Ordered mesoporous copper oxide with crystalline walls. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 5, p. 738–741, 2007.

LI, H.-Q. et al. An Ordered Mesoporous Carbon with Short Pore Length and Its Electrochemical Performances in Supercapacitor Applications. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 8, 2007.

LIU, G. et al. Nature of the Active Sites of VO_x/Al₂O₃ Catalysts for Propane Dehydrogenation. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 8, p. 5207–5214, 5 ago. 2016.

LIU, Y. M. et al. Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 as highly selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane. **Journal of Catalysis**, v. 224, n. 2, p. 417–428, 10 jun. 2004.

NOWAK, I.; JARONIEC, M. **“Hard” vs. “soft” templating synthesis of mesoporous Nb₂O₅ catalysts for oxidation reactions.** **Topics in Catalysis. Anais...**ago. 2008.

OTROSHCHENKO, T. , J. G. , K. V. A. , R. U. & KONDRATENKO. Current status and perspectives in oxidative, non-oxidative and CO₂-mediated dehydrogenation of propane and isobutane over metal oxide catalysts †. **Chem. Soc. Rev** **50**, **473**, 2021.

QIAO, A. et al. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over V₂O₅/Nb₂O₅ catalysts. **Catalysis Communications**, v. 30, p. 45–50, 5 jan. 2013.

REN, N.; TANG, Y. **Template-induced assembly of hierarchically ordered zeolite materials.** **Shiyou Huagong/Petrochemical Technology**, 2005.

ROGGENBUCK, J.; TIEMANN, M. Ordered mesoporous magnesium oxide with high thermal stability synthesized by exotemplating using CMK-3 carbon. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 4, p. 1096–1097, 2 fev. 2005.

SU, T. T. et al. Studies on the thermal decomposition kinetics and mechanism of ammonium niobium oxalate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 98, n. 2, p. 449–455, nov. 2009.

VOROKHTA, M. et al. Effect of micropores on CO₂ capture in ordered mesoporous CMK-3 carbon at atmospheric pressure. **Adsorption**, v. 27, n. 8, p. 1221–1236, 1 nov. 2021.

WAN, Y.; SHI, Y.; ZHAO, D. Designed synthesis of mesoporous solids via nonionic-surfactant-templating approach. **Chemical Communications**, n. 9, 2007.

WEN, Z.; LIU, J.; LI, J. Core/shell Pt/C nanoparticles embedded in mesoporous carbon as a methanol-tolerant cathode catalyst in direct methanol fuel cells. **Advanced Materials**, v. 20, n. 4, 2008.

XIE, Y. et al. **Review of Research on Template Methods in Preparation of Nanomaterials**. **Journal of Nanomaterials**, 2016.

ZHU, K. et al. **Carbon as a hard template for nano material catalysts**. **Journal of Natural Gas Chemistry**, maio 2012.