

ADRIANA MANEIRA FRANÇA

Aplicação de silicatos porosos impregnados com óxido de vanádio como catalisadores heterogêneos em reação de desidrogenação do propano e acetalização do glicerol

Tese apresentada ao instituto de química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutora em Química

Orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli

Coorientador: Prof. Dr. Leandro Martins

Araraquara

2022

F814a

França, Adriana Maneira

Aplicação de silicatos porosos impregnados com óxido de vanádio como catalisadores heterogêneos em reação de desidrogenação do propano e acetalização do glicerol / Adriana Maneira França. -- Araraquara, 2022
125 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara

Orientador: Celso Valentim Santilli

Coorientador: Leandro Martins

1. Catálise. 2. Materiais porosos. 3. Vanádio. 4. Olefinas. 5. Triglicerídeos. I.
Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química,
Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

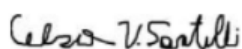
TÍTULO DA TESE: "Aplicação de silicatos porosos impregnados com óxido de vanádio como catalisadores heterogêneos em reação de desidrogenação do propano e acetalização do glicerol"

AUTORA: ADRIANA MANEIRA FRANÇA

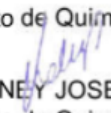
ORIENTADOR: CELSO VALENTIM SANTILLI

COORIENTADOR: LEANDRO MARTINS

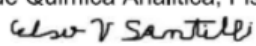
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela
Comissão Examinadora:



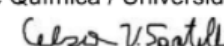
Prof. Dr. CELSO VALENTIM SANTILLI (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



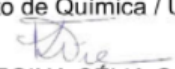
Prof. Dr. SIDNEY JOSE LIMA RIBEIRO (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. ADILSON CANDIDO DA SILVA (Participação Virtual)
Departamento de Química / Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP - Ouro Preto



Prof. Dr. MARIO CESAR GUERREIRO (Participação Virtual)
Departamento de Química / Universidade Federal de Lavras - UFLA - Lavras



Prof.^a Dr.^a REGINA CÉLIA GALVÃO FREM (Participação Virtual)
Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 11 de março de 2022

DADOS CURRICULARES

Nome: Adriana Maneira França

Nascimento: 19/01/1990

Nacionalidade: Brasileira

Filiação: José Lazaro de Oliveira França e Maria de Fátima Maneira França

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

E-mail: adriana.maneira@unesp.br

Formação acadêmica:

Mestrado em Agroquímica-UFLA-Concluído em 2017

Bacharel em Química-UFLA-Concluído em 2017

Licenciatura em Química-UFLA-Concluído em 2014

Trabalhos apresentados em congressos:

FRANÇA, A. M.; GONCALVES, R. G. L. ; NETO, J. L. ; PINTO, F. G. . Catalisadores de Ni/Al-HDL Modificados com Pd em Reação de Fotodegradação de Rodamina B. In: 19 Congrso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise, 2017, Ouro Preto. Anais do 19o Congresso Brasileiro de Catálise IX Congresso Mercosul de Catálise, 2017

FRANÇA, A. M.; NETO, J. L. ; GONCALVES, R. G. L. ; BASTOS, S. L. ; PINTO, F. G. . Comparação entre Pd-NiAl-HDL calcinados em diferentes temperaturas. In: V Fórum de Química ambiental, 2016, Lavras. V Fórum de Química Ambiental, 2016.

FRANÇA, A. M.; C.C. Rezende ; NETO, J. L. . Síntese e caracterização de catalisadores a base de nióbia dopada com cromo e aplicadas na fotodegradação de rodamina B. In: Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2015, Belo Horizonte. XXIX Econtro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2015.

FRANÇA, A. M.; C.C. Rezende ; NETO, J. L. . Catalisadores a base de niobia modificados com cromo para serem utilizados na degradação do corante rodamina B. In: Fórum de Química Ambiental, 2014, Lavras. fórum de química ambiental, 2014.

FRANÇA, A. M.; C.C. Rezende ; NETO, J. L. . Preparo de catalisadores Nb-Cr: Teste fotocatalíticos na degradação do corante orgânico rodamina B. In: XXVII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2013, São João Del Rei. Encontro Regional da sociedade Brasileira de Química, 2013.

FRANÇA, A. M.; C.C. Rezende ; NETO, J. L. . Preparo de catalisadores Nb-Cr: Teste fotocatalíticos na degradação do corante orgânico rodamina B. In: Congresso de iniciação científica da UFLA, 2013, Lavras. CIUFLA, 2011.

FRANÇA, A. M.; destro, P. . Avaliação da área superficial e acidez titulável de catalisadores de zicônia dopada com ferro. In: Congresso de Iniciação científica da UFLA, 2011, Lavras. CIUFLA, 2011.

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese à minha mãe e minha irmã que sempre me incentivaram e me motivaram a persistir nos meus estudos, me dando todo o suporte necessário para chegar até o fim.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à minha família que sempre me apoiou, acreditou em mim e nunca me deixou desistir dos meus objetivos.

Aos amigos de Araxá e de Lavras que mesmo distantes se fizeram presentes durante a minha jornada.

Aos amigos de Araraquara que me apoiaram e me proporcionaram bons momentos durante esta etapa. Em especial à Paula Bin e o Adalberto D2 que foram a minha família em Araraquara e também à família Taddei que me acolheu com tanto carinho durante a pandemia.

Aos amigos do instituto de química, em especial a Adriana, Mayara e Max, que sempre me deram o maior suporte e faziam eu me sentir querida.

Aos colegas do grupo de físico-química de materiais (GFQM) e do grupo de pesquisa em catálise (GPCat), por compartilharem comigo suas experiências. Agradeço principalmente ao Gabriel Catuzo e ao Luis Gustavo Possato, que me ajudaram nas reações e deram sugestões relevantes para as caracterizações dos materiais.

Agradeço também aos técnicos do instituto de química, pelas medidas de caracterização dos materiais.

E principalmente, gostaria de agradecer ao meu orientador Celso Santilli e coorientador Leandro Martins pela oportunidade, ensinamentos e confiança no meu trabalho. Foi um prazer trabalhar com vocês.

RESUMO

No intuito de minimizar algumas limitações que os catalisadores a base de vanádio suportado apresentam, nas últimas décadas inúmeros esforços vêm sendo feitos para aprimorar este tipo de material. Sendo assim, é de suma importância conhecer as características físicas e químicas destes e os principais fatores que influenciam seu desempenho catalítico. Neste trabalho foram aplicados três tipos de silicatos porosos, incluindo a silicalita-1 microporosa, a SBA-15 mesoporosa e a sílica pirolítica macroporosa, para demonstrar como a textura do suporte influencia a formação de espécies de VO_x . Esses suportes foram impregnados com 5% de vanádio. As propriedades químicas e estruturais dos catalisadores foram caracterizadas por SAXS, DRX, MEV, EDX, Fisissorção de N_2 , TGA, ^{29}Si RMN, IRFT, espectroscopia RD-UV-Vis, RTP- H_2 e TPD- NH_3 . Diferentes espécies de vanádio, tal como VO_x tetraédricas, quadrado piramidal e octaédricas, e graus de polimerização destas foram encontrados de acordo com cada suporte. Os catalisadores impregnados com vanádio foram testados na reação de desidrogenação direta de propano (PDH) para obtenção de propeno e na reação de acetalização de glicerol com acetona para obtenção de *Solketal*. Os testes catalíticos para PDH ocorreram à 580 °C e revelaram que o catalisador mesoporoso apresentou a melhor porcentagem de conversão inicial (32%), seletividade do propeno acima de 80% e boa estabilidade catalítica durante 6 h de reação. Este resultado está relacionado à sua alta área específica que favorece as espécies muito ativas de VO_x altamente polimerizadas sem formar V_2O_5 cristalino. Diante deste resultado, foram preparados e testados novos catalisadores impregnando o suporte mesoporoso (SBA-15) com diferentes porcentagens de vanádio. E foi notado que o desempenho catalítico varia com o aumento na porcentagem de vanádio, devido às diferentes espécies que se formaram durante a impregnação. No intuito de melhorar a seletividade do propeno e estabilidade catalítica as amostras foram submetidas à um pré-tratamento de redução com H_2 que levou à formação de V-OH na superfície do catalisador. O teste catalítico na reação de acetalização do glicerol ocorreu à 60 °C e mostrou que o catalisador mesoporoso suportado com vanádio teve o melhor desempenho catalítico em 120 min de reação, apresentando valores crescentes para conversão de glicerol e seletividade para o produto de interesse, o *solketal* acima de 80 %, ao longo da reação. Apesar do bom desempenho catalítico os

catalisadores sofreram desativação devido à lixiviação das espécies de vanádio, provocada pela H_2O produzida durante a reação. No entanto, ao analisar a superfície do catalisador sólido após diferentes tempos de reação, notou-se que as espécies de vanádio quadrado piramidal foram as que mais sofrem lixiviação e após 40 min de reação voltaram a se depositar na superfície do suporte. Estas não são as principais espécies ativas da reação, pois enquanto elas sofrem lixiviação a atividade catalítica é crescente. Diante dos resultados obtidos, foi observado então, que o suporte mesoporoso impregnado com 5% de vanádio é um promissor catalisador para as reações de desidrogenação do propano e acetalização do glicerol, pois apresentou estabilidade, atividade e seletividade para os produtos de interesse.

Palavras chaves: catalisadores a base de óxido de vanádio; silicatos porosos; VO_x impregnado; desidrogenação de propano; acetalização do glicerol.

ABSTRACT

In order to minimize some limitations that supported vanadium-based catalysts present, in the last decades numerous efforts have been made to improve this type of material. Therefore, it is very important to know their physical and chemical characteristics and the main factors that influence their catalytic performance. In this work, three types of porous silicates were applied, including microporous silicalite-1, mesoporous SBA-15 and macroporous pyrolytic silica, to demonstrate how the texture of the support influences the formation of VO_x species. These supports were impregnated with 5% vanadium. The chemical and structural properties of the catalysts were characterized by SAXS, XRD, SEM, EDX, N_2 Physisorption, TGA, ^{29}Si NMR, IRFT, DRS-UV-Vis, TPR- H_2 and TPD- NH_3 . Different vanadium species, such as tetrahedral, square pyramidal and octahedral VO_x , and different degrees of polymerization of these species were found according to each support. The vanadium impregnated catalysts were tested in the direct dehydrogenation reaction of propane (PDH) to obtain propene and in the reaction of glycerol acetalization with acetone to obtain Solketal. The catalytic tests for PDH took place at 580 °C and revealed that the mesoporous catalyst presented the best percentage of initial conversion (32%), propene selectivity above 80% and good catalytic stability during 6 h of reaction. This result is related to its high specific area that favors highly polymerized VO_x species with high activity, without forming crystalline V_2O_5 . In view of this result, new catalysts were prepared and tested impregnating the mesoporous support (SBA-15) with different percentages of vanadium. And it was noticed that the catalytic performance varies with the increase in the percentage of vanadium, due to the different vanadium species that were formed during impregnation. In order to improve the propene selectivity and catalytic stability, the samples were submitted to a pre-treatment of reduction with H_2 that led to the formation of V-OH on the catalyst surface. The catalytic test in the glycerol acetalization reaction occurred at 60 °C and showed that the vanadium supported mesoporous catalyst had the best catalytic performance in 120 min of reaction, showing increasing values for glycerol conversion and selectivity for the interest product, the solketal above 80% throughout the reaction. Despite the good catalytic performance, the catalysts suffered deactivation due to the leaching of vanadium species, caused by the H_2O produced during the reaction. However, when the surface of the solid catalyst after different

reaction times were analyzed, it was noticed that the pyramidal square vanadium species were the ones that suffered the most leaching and after 40 min of reaction, they returned to deposit on the surface of the support. These are not the main active species in the reaction, as while they undergo leaching the catalytic activity is increasing. In view of the results obtained, it was observed that the mesoporous support impregnated with 5% vanadium is a promising catalyst for the reactions of propane dehydrogenation and glycerol acetalization, as it presented stability, activity and selectivity for the products of interest.

Keywords: vanadium oxide catalyst; porous silicate support; impregnated VO_x
Propane dehydrogenation; glycerol Ketalization;.

Sumário

1. Introdução.....	14
2. Objetivos.....	17
2.1. Objetivos gerais.....	17
2.2. Objetivos específicos.....	17
3. Revisão Bibliográfica.....	18
3.1. Materiais porosos.....	18
3.1.1. Suporte microporoso.....	19
3.1.2. Suporte mesoporoso.....	21
3.1.3. Suporte macroporoso.....	22
3.2. Materiais suportados com vanádio.....	24
3.3. Aplicação dos catalisadores.....	26
3.4. Reação de desidrogenação direta do propano.....	26
3.5. Reação de cetalização do glicerol.....	28
4. Parte experimental.....	31
4.1. Silicatos porosos impregnados com 5% de vanádio testados em reação gasosa de desidrogenação direta de propano.....	31
4.1.1. Preparo dos materiais.....	31
4.1.2. Caracterização dos materiais.....	31
4.1.3. Teste catalítico.....	33
4.1.4. Caracterização dos catalisadores após o teste catalítico na reação de PDH.....	35
4.2. Aplicação de SBA-15 impregnada com diferentes porcentagens de vanádio em reação de desidrogenação do propano (PDH).....	35
4.2.1. Preparo dos materiais.....	35
4.2.2. Teste catalítico.....	36
4.3. Aplicação de silicatos porosos impregnados com vanádio na reação de acetalização do glicerol.....	36
4.3.1. Teste catalítico.....	36
4.3.2. Testes de lixiviação.....	37
4.3.3. Caracterização dos catalisadores usados.....	38
5. Resultados e discussão.....	39

5.1. Silicatos porosos impregnados com 5% de vanádio testados em reação gasosa de desidrogenação direta de propano.....	39
5.1.1. Características dos materiais.....	39
5.1.2. Teste catalítico.....	61
5.1.3. Características dos catalisadores usados.....	69
5.1.4. Conclusões parciais.....	71
5.2. Silicato mesoporoso de estrutura SBA-15 impregnado com diferentes porcentagens de vanádio.....	72
5.2.1. Características dos materiais.....	72
5.2.2. Testes catalíticos.....	86
5.2.3. Características dos catalisadores usados.....	96
5.2.4. Conclusões Parciais.....	99
5.3. Aplicação de silicatos porosos impregnados com vanádio na reação de acetalização do glicerol.....	100
5.3.1. Testes catalíticos.....	100
5.3.2. Testes de lixiviação.....	103
5.3.3. Características dos catalisadores usados.....	105
5.3.4. Conclusões parciais.....	107
6. Conclusão.....	108
7. Perspectivas.....	112
8. Referências.....	113

9. INTRODUÇÃO

Além de ser encontrado em diversos minerais, o vanádio é encontrado também no carvão e no petróleo. Este é o 22º elemento mais abundante da crosta terrestre, possui número atômico 23 e seu isótopo mais abundante é o ^{51}V [1]. No século XIX o vanádio foi bastante usado em aplicações terapêuticas, sendo empregado como antisséptico para pele e mucosa, mas atualmente a maior parte deste elemento é usada na preparação de ligas metálicas com o ferro, uma vez que o vanádio aumenta a resistência mecânica e a corrosão, do aço [1].

Em 1892, o pentóxido de vanádio foi usado pela primeira vez como catalisador na síntese de ácido sulfúrico e desde então este metal vêm sendo aplicado como catalisador em diversas reações tais como oxidação, desidratação, condensação e desidrogenação [2–4]. No campo da catálise, o óxido de vanádio se destaca como catalisador heterogêneo, podendo ser suportado em uma ampla variedade de suportes catalíticos [5–9].

Além do óxido metálico, o tipo de suporte e o grau de polimerização têm importante função no comportamento do catalisador [10]. Por isso, é de suma importância o estudo da interação metal-suporte em cada reação em que este tipo de catalisador é empregado. Diversos estudos têm testado materiais inorgânicos como suporte catalíticos, tais como sílica, alumina, titânia, zircônia, entre outros [7–9,11,12]. Dentre estes, tem-se observado uma alta dispersão de vanádio quando se aplica a sílica como suporte, podendo contribuir com a atividade e seletividade catalítica dos materiais [13].

Encontra-se relatos de que os óxidos de vanádio suportados em materiais inorgânicos são promissores catalisadores na catálise heterogênea em uma ampla variedade de reações [7–9,11,12]. Sendo assim, neste trabalho foram testados catalisadores a base de silicatos porosos suportados com óxido de vanádio, em duas reações diferentes, a reação em meio gasoso de desidrogenação direta do propano para obter propeno e a reação em meio líquido de cetalização do glicerol (1,2,3 propanotriol) para obter o *Solketal* (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il) metanol).

A reação de desidrogenação do propano para obter o propeno vem chamando bastante atenção uma vez que propeno é uma olefina leve amplamente

usada como matéria-prima para produzir vários produtos químicos, como o polipropileno, óxido de propileno, acrilonitrila, fenol e outros [14,15]. Os principais processos de produção comercial desta molécula é pelo craqueamento a vapor e craqueamento catalítico fluido (CCF) dos coprodutos do petróleo [2,8]. No entanto, devido à alta demanda para o propeno e a diminuição no preço do propano por causa do aumento na produção do gás de xisto, a obtenção de propeno por meio da desidrogenação do propano vem se tornando comercialmente mais atrativa [8,16]. A desidrogenação catalítica do propano pode ser direta (PDH, Equação 1) ou oxidativa (ODHP Equação 2). A OPDH ocorre quando um átomo de oxigênio participa da reação, levando à formação de H₂O em detrimento do H₂ [8,17,18].



O processo de desidrogenação do propano vem sendo aplicado na indústria empregando-se catalisadores a base de Pt e CrO_x. No entanto, o alto custo da Pt e a alta toxicidade do Cr tornou necessária a exploração de catalisadores alternativos [19]. Por isso, outros metais, como o In, V, Ga, Zn, Sn e Mo, vêm sendo investigados como catalisadores desta reação [10,11,20]. Dentre estes, o catalisador suportado de óxido de vanádio pode ser uma excelente alternativa para resolver estes problemas, devido ao seu baixo custo, boa atividade para desidrogenação de olefinas leves, excelente regeneração catalítica e seletividade de propeno adequada [15,17].

Xiong et al. relataram que quando o óxido de vanádio suportado é empregado como catalisador, a desidrogenação do propano pode ocorrer em duas etapas. Na primeira, a reação ODHP (Equação 2) é dominante, onde se forma H₂O pela remoção do oxigênio V=O, seguida pela reação PDH dominante, quando a espécie ativa predominante é o VO_{x-1} [17]. Porém, este processo não é interessante uma vez que a ODHP possui várias desvantagens, como a geração de subprodutos e desativação catalítica, além disso, o V³⁺ formado pela remoção do V=O favorece a formação de coque [2]. Por isso, alguns estudos sugerem fazer pré-tratamento de redução no catalisador com H₂ para evitar a ODHP no início da reação [8,17]

Para a desidrogenação do propano utilizando catalisadores de óxido de vanádio suportado, tanto as espécies de VO_x tetraédricas quanto as octaédricas são

cataliticamente ativas, entretanto as espécies tetraédricas isoladas são menos ativas e mais seletivas para o propeno, as espécies tetraédricas polimerizadas são bastante ativas e seletivas e as espécies octaédricas de V_2O_5 tipo *bulk* é pouco ativo e seletivo [21]. A fim de controlar a polimerização de espécies de vanádio, diversos estudos têm investigado o comportamento de espécies de VO_x dispersas em diferentes suportes porosos, tais como SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , entre outros, para a reação de desidrogenação de propano e os catalisadores de VO_x suportados por sílica porosa têm se mostrado muito ativo [7,17,20,22,23].

Outro fator que pode influenciar o desempenho catalítico é o estado de oxidação do vanádio. Alguns estudos têm mostrado que o V^{3+} é mais ativo que o V^{4+} e o V^{5+} na desidrogenação do propano, porém, favorece a formação de coque na superfície do catalisador [8,11].

Os catalisadores preparados foram também testados na reação de acetalização do glicerol com acetona para a obtenção da molécula de *solketal*, que é usada como aditivo em motores a combustão. Reações que transformam o glicerol em produto de valor agregado vêm se tornando cada vez mais relevantes, uma vez que a quantidade de glicerol obtido como coproduto da produção de biodiesel aumenta a cada ano. Já que a produção do biodiesel por meio da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais usando metanol e catalisador básico gera glicerol em uma proporção de 1/10 (glicerol/ biodiesel) [24].

Essa alta produção de glicerol faz com que seu valor seja cada vez menor e uma alternativa promissora seria a conversão deste em aditivos de combustíveis. Entre os ésteres e éteres, os cetais e acetais oriundos de glicerol, tal como o *Solketal* e o dioxano, constituem excelentes compostos para serem misturados ao diesel e biodiesel [24]., O *solketal* é um acetal com anel de 5 membros, que pode ser obtido pela reação de acetalização do glicerol por meio de catálise ácida [25]. Apesar do óxido de vanádio apresentar acidez e área específica de superfície muito baixas, este pode apresentar acidez moderada quando está bem disperso na superfícies de suportes com alta área específica de superfície, como as sílicas porosas [5]. Sendo assim, alguns estudos vêm explorando a capacidade catalítica de materiais a base de silicatos porosos modificados com óxido de vanádio, na reação de cetalização do glicerol com acetona [3,5].

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O intuito desta tese é demonstrar como a textura do suporte catalítico pode influenciar na impregnação das espécies de vanádio e como estas espécies atuam no desempenho catalítico das reações de desidrogenação do propano e acetalização do glicerol, na qual os catalisadores foram testados.

2.2. Objetivos específicos:

Preparar amostras de silicatos micro, meso e macroporoso impregnados com óxido de vanádio por via úmida, utilizando o acetilacetionato de vanadila ($\text{VO}(\text{acac})_2$) como fonte de vanádio.

Avaliar as características estruturais dos materiais, utilizando técnicas de DRX, SAXS, Fisissorção de N_2 , FTIR e ^{29}Si RMN. E para entender como o vanádio interagiu com a estrutura do suporte durante a impregnação foram empregadas as técnicas de TGA, espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis, MEV e EDX, TPD- NH_3

Testar a atividade, seletividade e estabilidade catalítica dos diferentes silicatos porosos impregnados com espécies de vanádio, como catalisadores heterogêneos em meio gasoso e líquido nas reações de desidrogenação direta do propano para produzir propeno e de cetalização do glicerol com acetona para produzir solketal, respectivamente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Suportes catalíticos modificados com óxido de vanádio vêm sendo amplamente empregados como catalisadores heterogêneos em reações de fase gasosa ou líquida. No entanto este tipo de material apresenta alguns problemas, como a desativação catalítica, causada por formação de coque em reações em fase gasosa ou por lixiviação em reações em fase líquida, porém, trabalhar no controle da desativação catalítica sem afetar a atividade e seletividade do material não é uma tarefa fácil. Por isso, deve se atentar para as espécies de VO_x que compõe a superfície do catalisador e para a interação suporte-vanádio, que interferem diretamente no desempenho catalítico.

No intuito de minimizar as limitações que estes materiais apresentam, nas últimas décadas inúmeros esforços vêm sendo feitos para aprimorar os catalisadores à base de vanádio suportado. Sendo assim, é de suma importância conhecer as características físicas e químicas destes materiais e os principais fatores que influenciam seu desempenho catalítico. A textura do suporte usado para impregnar as espécies de vanádio influencia diretamente o desempenho catalítico, e geralmente são utilizados suportes de textura porosa.

3.1. Materiais porosos

Segundo a IUPAC materiais que apresentam poros de tamanho até 2 nm é considerado microporoso, entre 2 e 50 nm mesoporosos e acima de 50 nm são macroporosos [26]. Sólidos porosos com propriedades estruturais bem definidas vêm demonstrando ter um grande potencial no desenvolvimento de processos e de materiais projetados para atender uma série de desafios ambientais e tecnológicos [27]. Um exemplo de material microporoso que se destaca são as zeólitas, que por sua vez, são peneiras moleculares com diâmetro de poros que varia de 0,3 à 2 nm [27].

Apesar dos materiais microporosos como as zeólitas serem uma boa opção de suporte catalítico, estes encontram uma forte limitação na difusão de moléculas mais volumosas, fazendo com que os sítios ativo presentes no interior dos microporos fiquem inacessíveis quando uma reação envolve reagentes maiores que a dimensão dos poros, e também aumenta a possibilidade de formação de coque

que leva à desativação do catalisador, já que a molécula encontra maior dificuldade de locomoção dentro do poro [28]. Sendo assim, nas últimas décadas inúmeros esforços têm sido feitos para desenvolver e aplicar como catalisadores materiais mesoporosos, com estrutura de poros muito bem ordenada, estes materiais encontram potencial aplicação em processos de separação, adsorção e catálise [27,29,30]. Os materiais mesoporosos convencionais possuem poros entre 2 e 50 nm, com ampla distribuição de tamanho de poros e espaço irregulares entre os poros que permitem uma acessibilidade controlada de moléculas mais volumosas [27,31]. Enquanto os materiais mesoporosos ordenados, representados na Figura 2, apresentam sistema de canais regulares, tamanho de poros bem definidos entre 4,6 e 30 nm, ampla faixa de ordenação e alta estabilidade térmica [27]. Além disso, os materiais mesoporosos ordenados possuem estrutura de poros abertos que favorecem o acesso e a transferência das moléculas de interesse, diferentemente dos poros em formato de gargalo presentes em materiais mesoporosos amorfos, que dificultam a difusão molecular para os sítios de adsorção [31].

Apesar da estrutura porosa do suporte catalítico ser um fator muito importante para a catálise, a composição química deste é um fator crucial para o desempenho catalítico [19,20]. Neste ponto, os silicatos porosos se mostram como promissores suportes catalíticos, uma vez que estes apresentam alta área de superfície e estabilidade térmica, podem possuir estruturas variadas e facilitam a ancoragem e dispersão das espécies metálicas [27,32–36].

Além dos suportes catalíticos formados por micro e mesoporosos, citados acima, silicatos contendo macroporos, como as sílicas pirogênicas vem ganhando destaque como suporte catalítico, uma vez que, estas apresentam alta área de superfície, partículas de tamanho pequeno e baixo custo [34,37,38].

Nos próximos tópicos serão abordados os suportes de sílicatos micro, meso e macroporosos escolhidos para suporte catalítico neste trabalho.

3.1.2. Suporte microporoso:

O material escolhido para ser usado como suporte microporoso neste trabalho foi a silicalita-1, que é um silicato de estrutura zeolítica. As zeólitas são sólidos microporosos contendo poros, canais e cavidades de dimensões moleculares (< 2 nm). A microporosidade deste tipo de estrutura faz com que ela seja bastante

adequada para serem empregadas como catalisadores, uma vez que, permite controlar o acesso aos sítios ativos [39]. As zeólitas encontram aplicações em uma série de processos industriais importantes, tais como troca iônica, refinamento de petróleo, separação de gás e também, em processos catalíticos e de adsorção [27]. Por isso esta família de material está muito presente na indústria petroquímica, na agricultura, pecuária, tratamento de água, entre outros [40]. Atualmente, são catalogadas pela Associação Internacional de Zeólitas (IZA) 255 estruturas diferentes de zeólitas [41]. Dentre estas, a zeólita de estrutura MFI, é bastante conhecida e está presente em diversos estudos científicos [42–46].

A zeólita MFI, escolhida para este trabalho, possui uma estrutura formada por oito unidades secundárias pentasil, que são anéis de cinco membros, cujos vértices são ocupados por átomos de Si e Al e as arestas contêm átomos de oxigênio que promovem a ligação entre os átomos de uma aresta e outra. Estas unidades se conectam umas às outras dando origem a dois sistemas de canais conectados entre si (Figura 1). Um conjunto de canais (b) são retos e paralelos ao plano $[1\ 0\ 0]$, e o outro (a) possui canais sinoidais paralelos ao plano $[0\ 1\ 0]$, que são formados por anéis de 10 membros, com diâmetros de poros entre 0,51 e 0,56 nm [47]. Em 1978 foi reportada uma zeólita de estrutura MFI sem alumínio por Edith Flanigem e colaboradores, da Union Carbide, juntamente com Joe Smith da universidade de Chicago, esta foi chamada de silicalita-1 e será o material microporoso usado neste trabalho [33,48].

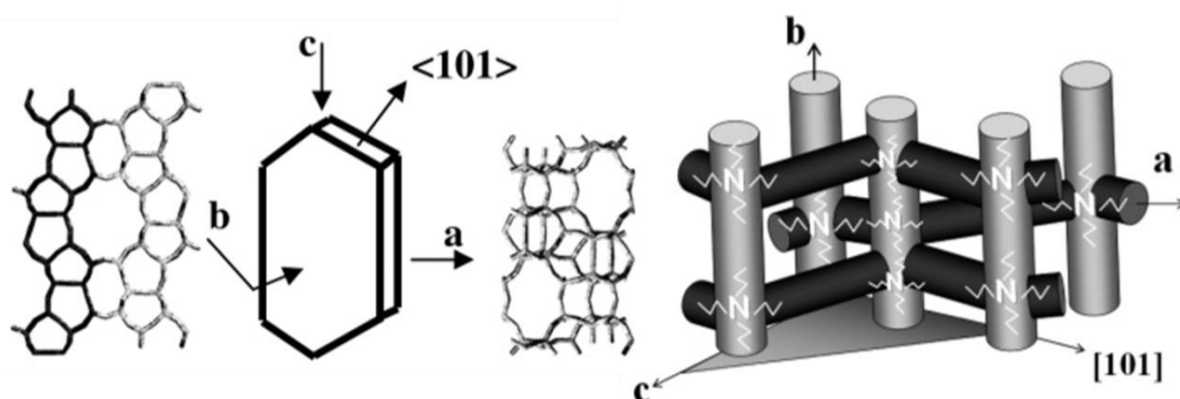


Figura 1: Esquema representativo da estrutura de uma zeólita MFI, destacando os canais retos (b) e senoidais (a).

Fonte: Diaz, et. al., 2004 [47]

3.1.3. Suporte mesoporoso:

Em 1990 uma sílica contendo distribuição de tamanho de poros uniforme conhecida como FSM-16 foi sintetizada por Kuroda et. al. [49] Em 1992 cientistas da mobile sintetizaram um novo material de sílica ordenada M41S e em seguida reportou a MCM-41 e a MCM-48 como membro da família [50]. Em 1995 foi sintetizada a Hexagonal mesoporous sílica (HMS) por Tanev e Pinnavaia [51] .Em 1998 uma nova classe deste material foi descoberta por Dongyuan Zhao, et. al., a Santa Baraba Amorfois (SBA-15), que se mostrou ser um material adsorvente promissor [31,52] .Todas estas sílicas possuem estrutura bem ordenada de poros na forma de canais tubulares que se arranjam em um empilhamento hexagonal compacto, no entanto elas diferem entre si pelo tamanho e estrutura interna de seus poros, como apresentado na Figura 2, [27,53] .

Quando comparada à MCM-41, a SBA-15 apresenta maior estabilidade térmica e hidrotérmica e possui tamanho de célula unitária, largura de poros e espessura da parede entre os poros significativamente maior, além de possuir microporos e mesoporos, concomitantemente, tal como ilustrado na Figura 2 [27].

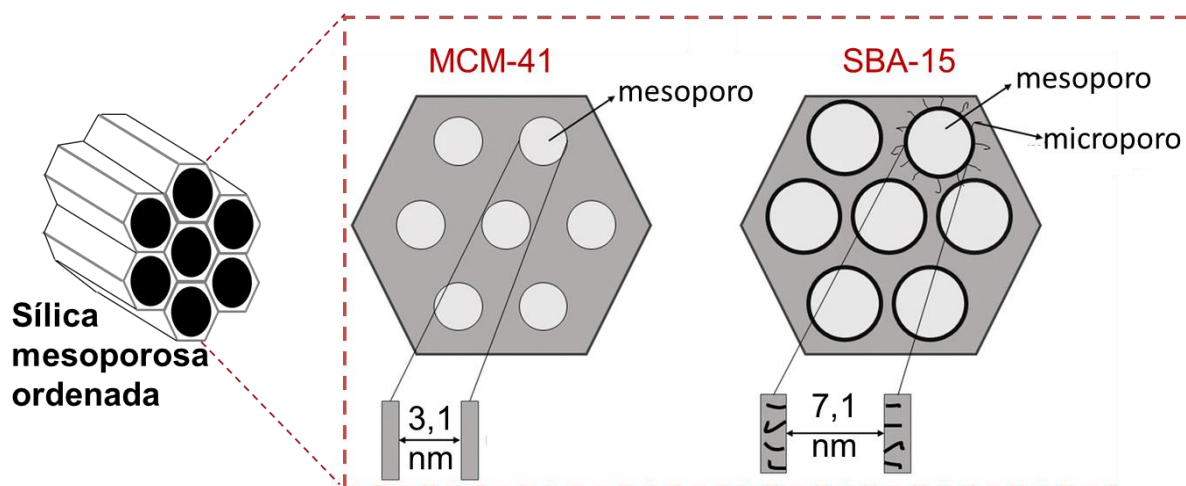


Figura 2: comparação entre as estruturas mesoporosas MCM-41 e SBA-15

Adaptado de: Rosa et. al., 2018 [53]

A SBA-15 é um silicato mesoporoso termicamente estável, com poros bem ordenados e de tamanho uniforme que podem variar entre 4,6 e 30 nm, enquanto o espaço entre planos (d_{100}) varia entre 7,5 e 32 nm [52]. Os mesoporos da SBA-15 ficam interligados por microporos (<2 nm), que podem ser observados na Figura 3 (b

e d) [29,53,54]. Materiais mesoporosos deste tipo vêm despertando interesse como suporte catalítico, devido à presença de poros com secção transversal relativamente grande e alta área específica, que são características favoráveis à adsorção [54,55].

A SBA-15 possui atividade catalítica muito limitada, devido à sua falta de defeitos na rede, basicidade, acidez ou propriedades redox. Por isso, há décadas vem se buscando introduzir ou impregnar aditivos em sua estrutura na intenção de criar sítios ativos nestes materiais que permitem que sejam usados em uma ampla variedade de aplicações catalíticas [56]. A funcionalização da SBA-15 pode ser feita por meio dos grupos silanóis (Figura 3c) presentes na superfície da SBA-15 permitem a ancoragem de uma ampla variedade de compostos químicos, como os grupos amina, polímeros, metais de transição, tal como Ni, Fe, V e outros [54,57–60].

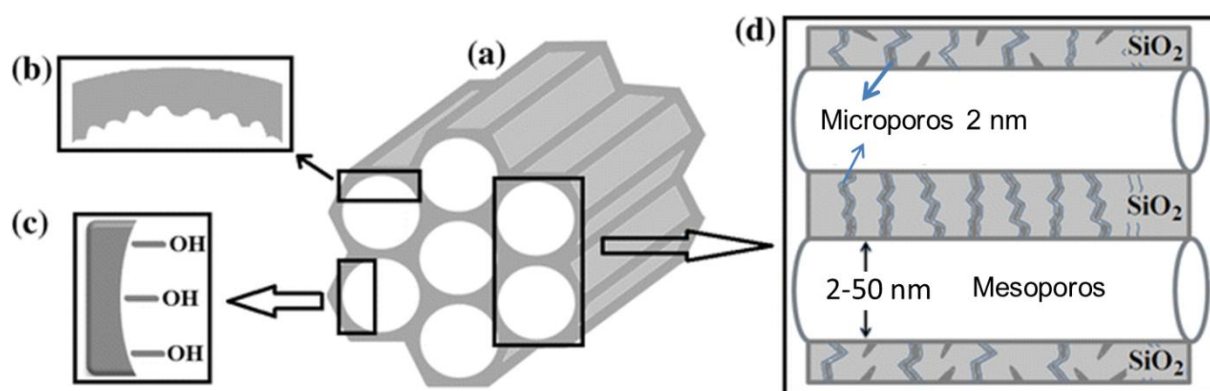


Figura 3: Estrutura mesoporosa da SBA-15

Fonte: Adaptado de Ojeda-Lopes, 2015[54]

3.1.4. Suporte macroporoso:

Como suporte catalítico macroporoso foi usado uma sílica pirogênica, que consiste em aglomerados de partículas primárias nanométricas de dióxido de silício sintético com tamanho entre 7 e 40 nm que formam aglomerados de tamanho entre 100 nm e 5 mm e macroporos na faixa de 100 a 500 nm [61]. A sílica pirogênica é produzida pela queima de silanos voláteis tal como o tetracloreto de silício, em uma chama de H_2-O_2 , que formam dióxidos de silício que irão passar pelo processo de pirolise dentro de uma chama. A temperatura da chama é de aproximadamente 1227

°C e provoca a colisão e coalescência das protopartículas levando à formação de partículas primárias. À uma temperatura menor a colisão e aderência das partículas primárias leva à fusão, resultando na formação de partículas agregadas de aproximadamente 100 nm. Os agregados deixam a chama e passam por resfriamento ainda na forma de coloide e assim que a superfície fica sólida, aglomerados de partículas agregadas se formam e são mantidos por juntos por interações físico-químicas. Este processo está representado abaixo na Figura 4 [62].

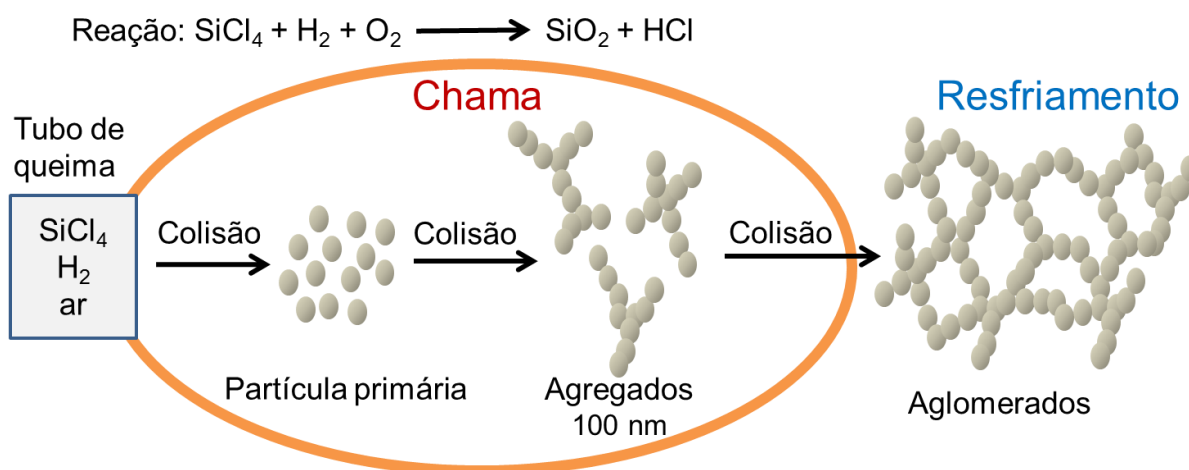


Figura 4: Esquema representativo do processo de produção de sílica pirolisada.

Fonte: Adaptado de Barthel et. al., 1996 [62]

Por possuir, alta área específica e ser formada por partículas finas e bem dispersas e altamente ativas, devido aos grupos silanóis que se encontram bem distribuídos na superfície, a sílica pirogênica encontra várias aplicações [62,63]. Por exemplo, na indústria ela é aplicada como carga ativa no reforço de elastômero, aditivo reológico em espessamento de líquidos e adsorventes, as sílicas pirolisadas de menor volume são usadas como aditivos de fluxo livre em sólidos na forma de pó, como toners para copiadoras e impressoras, em extintores de incêndio ou até mesmo em alimentos [62,63]. E encontra aplicação também como agente antiespumante, antibloqueio, em isolamento de cabos, catálise, cosméticos, adsorventes, revestimento de papel, produtos farmacêuticos, polidores, etc. [62,63].

Neste trabalho a sílica pirolisada foi escolhida como suporte catalítico macroporoso porque além de apresentar alta área específica de superfície, este tipo de material é bastante reativo, devido à superfície rica em grupos silanóis,

representados na Figura 5, que atuam como sítio de ancoragem para as espécies de vanádio que se deseja impregnar [36,63,64].

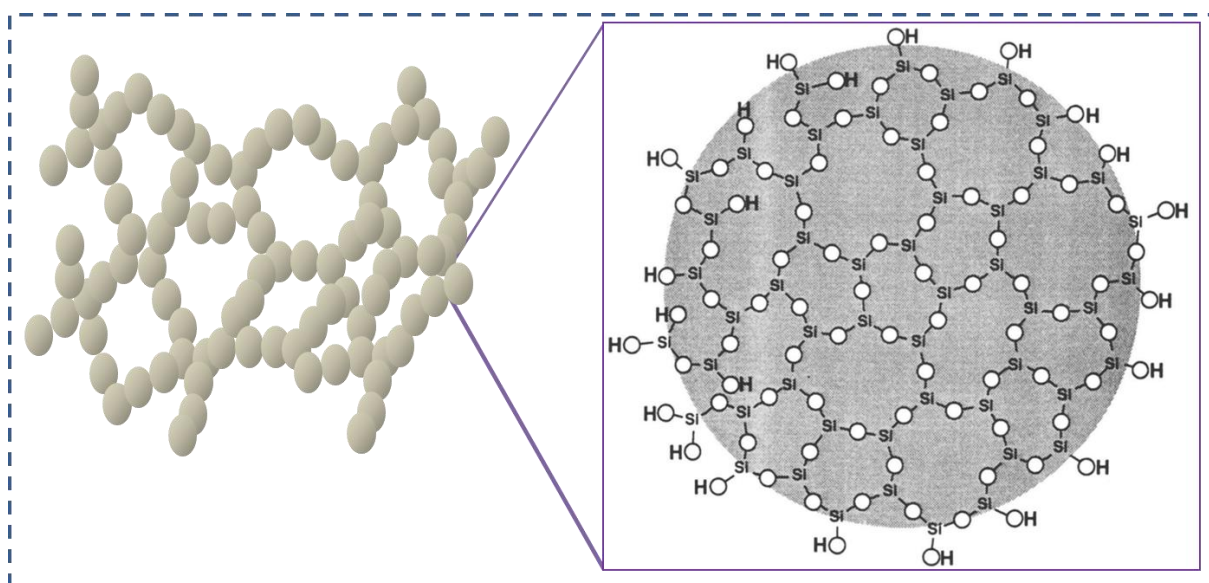


Figura 5: esquema representativo de uma partícula primária da sílica pirolisada

Adaptado de: Bergna et. al, 1955 [64]

3.2. Materiais suportados com vanádio:

O vanádio se encontra no grupo 5 da tabela periódica, e é considerado um metal refratário devido ao seu alto ponto de fusão (1890 °C). Este metal foi descoberto em 1831 por Andrés Manoel del Río, a partir de um mineral de chumbo da panela de Zima, no México, e foi batizado de Vanadis, a deusa escandinava do amor, da beleza e da fertilidade, devido aos seus compostos multicoloridos [65,66]. Como o vanádio possui configuração eletrônica de $[\text{Ar}]3d^3 4s^2$, sua valência pode variar entre V(II), V(III), V(IV) e V(V), sendo os estados de oxidação (IV) e (V) os mais comuns. Além disso, este metal apresenta excelentes propriedades físico-químicas, sendo resistente à altas temperaturas, pressão e ambiente corrosivo. Isso faz com que ele seja amplamente utilizado na indústria petroquímica, em ferramentas de ferro e em catálise heterogênea [65,66].

Na catálise heterogênea o vanádio é considerado um metal relevante, por isso catalisadores heterogêneos modificados com vanádio vem sendo amplamente estudados nos últimos anos. Seja na forma de íons incorporados, óxidos suportados

ou complexos ancorados, o vanádio vem ganhando espaço na síntese de uma ampla variedade de catalisadores, que vêm se mostrando ativos e seletivos em diversas aplicações [8,14,56,67,68]. Atualmente óxidos de vanádio são amplamente usados como ingrediente essencial para catalisadores redox em processos industriais envolvendo principalmente reações de oxidação [56]. No entanto, estudos vêm discutindo nas últimas décadas a acidez de catalisadores a base de vanádio, ampliando a possibilidade de aplicação deste tipo de material [3,69,70].

Quando se trata do uso de vanádio suportado um ponto importante a se discutir é a relação entre a estrutura da espécie de vanádio suportada e a sua atividade para a reação ao qual está sendo aplicada. Estas espécies incluem tetraedros formados por $(\text{suporte-O})_3\text{V}=\text{O}$, dispersos nas formas V_xO_y monomérica, oligomérica ou polimérica, onde os tetraedros estão conectados entre si pelos átomos de oxigênio [13]. Vários estudos vêm sugerindo que de acordo com a quantidade de vanádio impregnada podem existir concomitantemente na superfície do suporte espécies tetraédricas monoméricas e poliméricas, espécies quadrado piramidal 2D altamente polimerizadas e octaédricas 3D que dão origem aos cristais de V_2O_5 [11,15,17,19]. É importante também estudar as ligações $\text{V}=\text{O}$ e $\text{V}-\text{O}$ -suporte e as partículas de bulk de V_2O_5 formadas quando a densidade de vanádio é alta [13].

Além das espécies de vanádio que estão suportadas na superfície do catalisador, a natureza física, química e textural do suporte influencia fortemente na atividade catalítica e na forma em que as espécies de vanádio são suportadas [71–73]. Materiais inorgânicos, incluindo sílica, alumina, titânia vêm se mostrando promissores como suportes para serem modificados com vanádio [2,9,11,19,74]. No entanto, a atividade destes catalisadores depende fortemente do método de preparo, da fonte de vanádio e da quantidade do metal utilizada na síntese [75].

Nas últimas décadas, diversos trabalhos mostraram que peneiras moleculares micro e mesoporosas modificadas com vanádio apresentam atividade catalítica em diversas reações, tal como a de oxidação, de desidrogenação, desidratação, entre outros [75–77]. Em especial as peneiras moleculares mesoporosas modificadas com vanádio vêm se destacando nos estudos de catálise por exibir alta atividade catalítica [67].

3.3. Aplicação dos catalisadores:

3.3.1. Reação de desidrogenação do propano para produzir propeno:

O propeno é uma olefina leve obtida principalmente pelo craqueamento de vapor e craqueamento catalítico fluidizado de co-produtos do petróleo e é amplamente usado como matéria prima na manufatura de vários produtos como o polipropileno, óxido de propileno, acrilonitrila, ácido acrílico, acetona, fenol entre outros, apresentados na Figura 6 [8,15]. Sendo assim, atualmente existe um desequilíbrio entre a demanda e oferta do propeno, fazendo com que nos últimos anos novos esforços tenham sido feitos para desenvolver outros métodos eficientes de obtenção do propeno, tal como os processos de desidrogenação do propano (PDH), conversão de metanol a olefinas (MTO) e Fisher-Tropsch a olefinas [14].

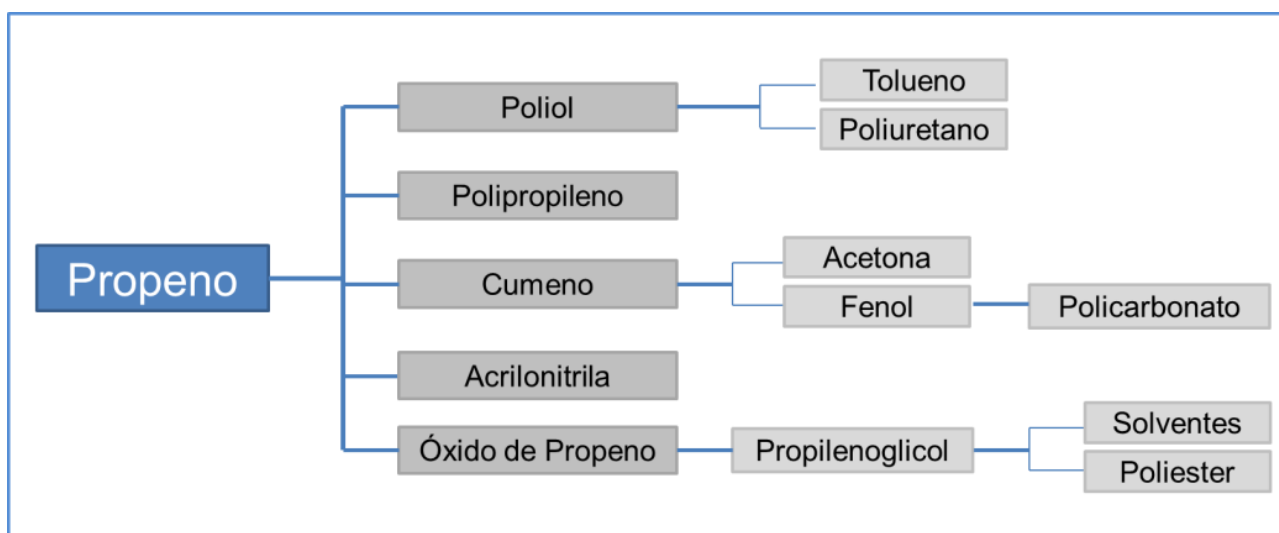


Figura 6: Produtos obtidos a partir do propeno

Fonte: Adaptado de Brasken [78].

Entre as alternativas citadas acima a desidrogenação catalítica do propano vêm se destacando, uma vez que o propeno é o produto principal desta reação. Além disso, o propano pode ser obtido com menor custo já que ele está presente como principal componente no gás de xisto, e uma grande quantidade deste gás pode ser extraída a baixo custo com o desenvolvimento da tecnologia de fracking [14]. A desidrogenação do propano pode ocorrer de maneira oxidativa (ODHP) ou não-oxidativa (DHP), que muitas vezes é chamada de desidrogenação direta do propano. A diferença entre elas é que na ODHP um átomo de oxigênio participa da

reação levando à formação de propeno e água e na DHP a ausência de oxigênio faz com que seja produzido propeno e H_2 [8,17].

A ODHP representa uma estratégia viável para complementar as tecnologias que são atualmente aplicadas, como o craqueamento e a desidrogenação anaeróbica do propano e a formação de água como subproduto da reação permite que o processo opere sob um regime termodinamicamente favorável [13]. Em alguns casos o meio reacional é alimentado com O_2 para prevenir a formação de coque na superfície do catalisador ou repor o átomo de oxigênio removido da superfície do catalisador durante a reação catalítica de desidrogenação do propano [13]. No entanto, quando o reator é alimentado com O_2 a reação é afetada pela formação de produtos da oxidação exaustiva de alcanos, como o CO e CO_2 , levando à diminuição da seletividade para o propeno, representando uma desvantagem significativa para a aplicação em grande escala [13]. Além disso, a presença do O_2 oferece risco para o sistema reacional, uma vez que a desidrogenação do propano produz H_2 .

Embora a reação de PDH seja mais endotérmica estudos mostram que ela é mais seletiva para o propeno e a formação de coque na superfície do catalisador é menor do que para a ODHP, fazendo com que a estabilidade do catalisador seja maior. Consequentemente, apenas o processo da PDH vem sendo comercialmente operado [79]. Este processo é comercialmente realizado empregando catalisadores a base de Pt e CrO_x , porém, a platina um metal de alto custo e o cromo tóxico [17]. Além disso, uma grande desvantagem é que durante a reação o catalisador sofre desativação por formação de coque e por isso requer periódicas regenerações [18]. Pensando nisso, inúmeros esforços vêm sendo desempenhados para aprimorar os catalisadores para esta reação.

Nas últimas décadas vêm sendo observado um aumento constante na aplicação do vanádio como catalisador para a reação de desidrogenação do propano e por isso vários estudos têm focado no entendimento das espécies de vanádio presentes no catalisador e como elas atuam cataliticamente na reação de desidrogenação do propano [8,11,14,17,79].

Os catalisadores de VO_x suportados têm se mostrado promissores para o uso na reação de desidrogenação direta do propano (PDH) pois apresentam atividade catalítica relativamente alta e desempenho catalítico estável mesmo após a regeneração [11,14]. No entanto, a natureza das espécies de vanádio, o grau da

dispersão destas na superfície do suporte e a área específica de superfície dos catalisadores influenciam diretamente no desempenho catalítico do material [15,80]. Segundo Hu, et. al. as espécies de VO_x monoméricas e pouco polimerizadas são os principais sítios ativos, no entanto desativam mais rapidamente devido à deposição de coque, e as espécies cristalinas de V_2O_5 são menos ativas e seletivas [15]. Neste caso, as sílicas mesoporosas como a SBA-15 e MCM-41 são amplamente usadas como suporte para catalisadores à base de vanádio, e apresentam bom desempenho catalítico para a reação [16].

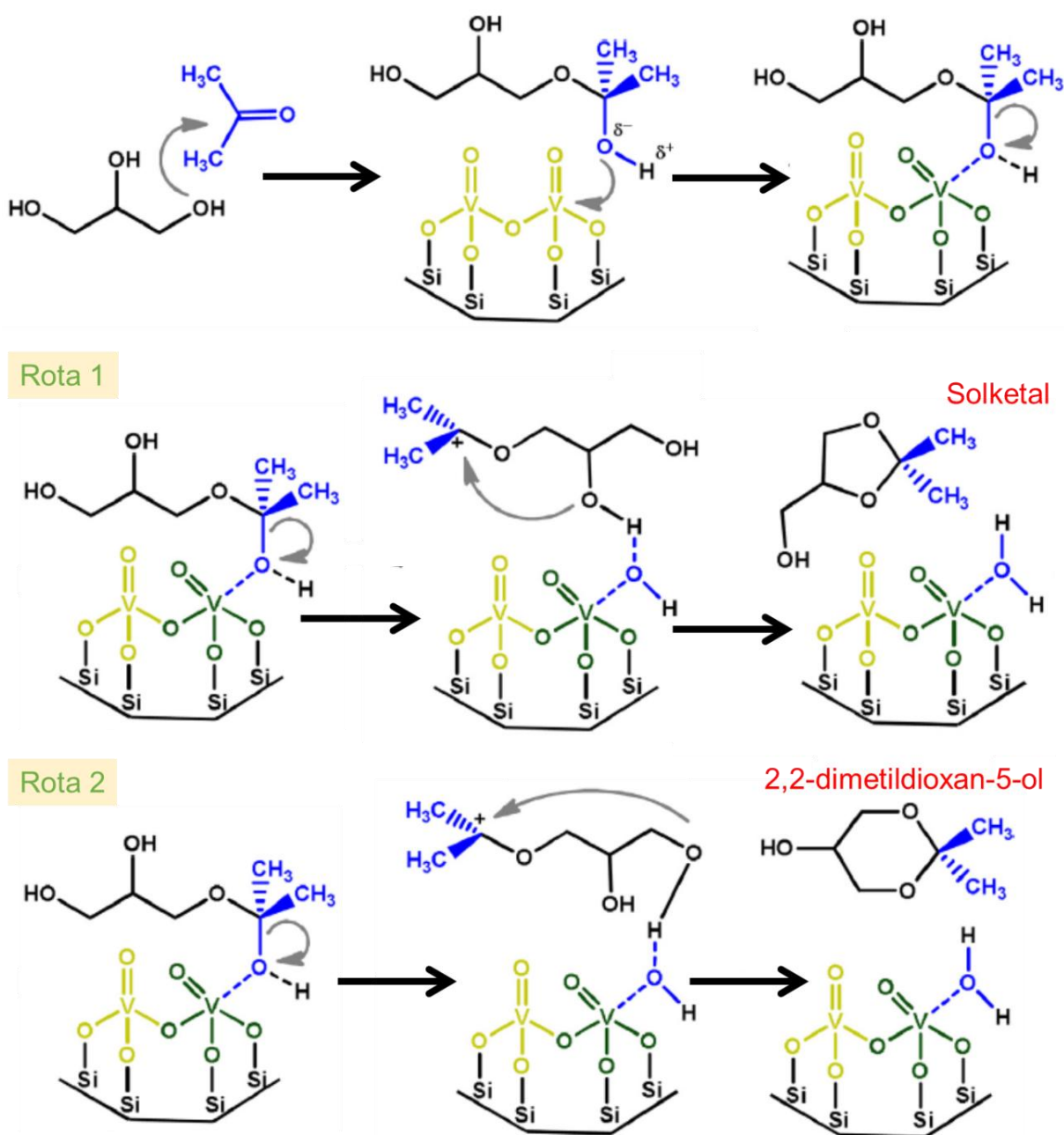
3.3.2. Reação de acetalização do glicerol com acetona:

No processo de produção do biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais, na presença de metanol e catalisador alcalino, é gerado como coproduto uma vasta quantidade de glicerol (aproximadamente 10%) [3]. Parte deste glicerol pode ser utilizada na indústria farmacêutica, de cosméticos ou de tabaco, mas a maior parte não tem mercado, fazendo com que novos estudos se voltem para a busca de novas aplicações deste glicerol [81]. Algumas rotas químicas que vem sendo exploradas para transformar o glicerol em produto de valor agregado envolvem reações de desidratação, desidratação oxidativa [77,82], eterificação, esterificação, oxidação seletiva e acetalização [3,5].

Dentre as transformações químicas citadas acima, nesta tese será abordada a reação de acetalização do glicerol com acetona para a produção de acetais cíclicos, tal como o *solketal*, uma substância usada como aditivo em motores a combustão capaz de reduzir as emissões de particulados e melhorar as propriedades de fluxo a frio [24]. Esta reação necessita de um catalisador ácido, sendo geralmente utilizados catalisadores que possuem sítios ácidos de Brønsted, tal como as zeólitas [52]. Mas Catalisadores com sítios ácidos de Lewis, como óxidos de metais transição suportados, vem apresentando bons resultados para este tipo de reação [3,5,83].

Alguns trabalhos têm mostrado a eficiência de catalisadores a base de óxido de vanádio suportado em silicatos micro e mesoporosos, para a reação de acetalização do glicerol, que segue a rota representada no Esquema 1, proposto por Vieira et. al. [1,3,5]. Numa primeira etapa é formado um álcool terciário pela interação entre um grupo hidroxila terminal do glicerol e o grupo carbonila da acetona. Numa segunda etapa ocorre a desidratação do álcool terciário pelo sítio

ativo, espécies de vanádio suportadas que agem como ácidos de Lewis, formando um íon carbânion que pode seguir a Rota 1, onde este é atacado por um grupo hidroxila secundário do glicerol para formar o *solketal* (um acetal com anel de 5 membros). Outra possibilidade é a Rota 2, onde o íon carbânion sofre ataque por um grupo hidroxila terciário do glicerol para formar o 2,2-dimetildioxan-5-ol (um acetal com anel de 6 membros) [3].



Esquema 1: Rotas propostas para a reação de acetalização do glicerol com acetona, usando catalisadores de silicato suportado com vanádio.

Fonte: Adaptado de Vieira et. al. 2018 [3]

Abreu, et. al., 2019, mostrou em seu trabalho que o catalisador a base de óxido de vanádio impregnado numa estrutura de MCM-41 apresentou atividade catalítica superior ao catalisador em que o vanádio se encontra substituído isomorficamente na estrutura. No entanto, o material com vanádio impregnado sofreu desativação por meio da lixiviação das espécies de vanádio ao longo da reação [5]. Este é um problema recorrente em trabalhos que empregam catalisadores de VO_x impregnados, em reações que ocorrem em meio líquido [5,84,85] Sendo assim, este trabalho visa estudar o desempenho catalítico, o processo lixiviação e a influência da textura do suporte em catalisadores de silicatos suportados com vanádio testados na reação de cetalização do glicerol.

Diante de tantas aplicações catalíticas que os materiais a base de silicatos porosos modificados com vanádio assumem, neste trabalho este tipo de catalisador foi testado em duas reações diferentes, para avaliar, por meio do desempenho catalítico das amostras, como as espécies de vanádio suportadas atuam em reações completamente distintas. A primeira reação que será abordada aqui é a reação de desidrogenação direta do propano para formar propeno (PDH), que ocorreu em meio gasoso à 580 °C, onde foi notado a desativação do catalisador por meio da formação de coque. A segunda reação é a de cetalização do glicerol com acetona, que ocorreu em meio líquido à 60 °C, e a desativação se deu por lixiviação das espécies suportadas de vanádio

4. PARTE EXPERIMENTAL:

4.1. Silicatos porosos impregnados com 5% de vanádio testados em reação gasosa de desidrogenação direta de propano

3.1.1. *Preparo dos materiais*

O suporte de silicato microporoso de estrutura MFI, recebeu o nome de Micro-MFI, foi sintetizado seguindo a metodologia reportada por Sen et. al. [86], onde foi usado como agente direcionador de estrutura o hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH, TCl, 20% in H₂O) e a fonte de silício foi o tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma Aldrich). Preparou-se uma mistura com a respectiva razão molar 1SiO₂:0.33TPAOH:22H₂O, adicionando lentamente o TEOS. A mistura foi transferida para uma autoclave de Teflon e submetida ao tratamento hidrotermal por 48 h à 170 °C. O sólido obtido foi lavado até o pH chegar a 7. Após secagem em estufa a 80 °C o sólido foi calcinado à 550 °C por 3 h, com rampa de aquecimento de 3 °C/min, para remover o agente orgânico direcionador de estrutura.

O silicato mesoporoso utilizado neste trabalho foi uma peneira molecular SBA-15, comercial da marca ACS MATERIAL[®]. Este foi chamado de Meso-SBA-15. O suporte de silicato macroporoso, que recebeu o nome de Macro-SiO₂, foi obtido pela hidratação de uma sílica pirolisada AEROSIL[®] A300.

A impregnação dos suportes com 5% (m/m) de vanádio se deu pelo método da via úmida. Para cada 1 g de suporte foi adicionada uma solução contendo 0.2736 g de acetilacetato de vanadila (VO(acac)₂) dissolvido em 100 mL de etanol. Esta mistura ficou sob agitação em um rotaevaporador à 60 °C por 1 h e então o solvente foi eliminado aplicando 650 mmHg de vácuo. O sólido obtido foi calcinado à 550 °C por 3 h em ar atmosférico com rampa de aquecimento de 3 °C/min.

Os materiais resultantes foram chamados de Micro-V-MFI, Meso-V-SBA-15 e Macro-V-SiO₂.

4.1.2. *Caracterização dos materiais:*

A estrutura, a cristalinidade e as fases cristalinas das amostras foram avaliadas por espalhamento de raio X a baixo ângulo (SAXS) e por difratometria de raio X (DRX). As medidas de SAXS foram feitas com 600 s de aquisição e média resolução, em um equipamento Xenocs Nano-In Xider, usando radiação CuK_α (λ = 1.5406 Å) e um detector bidimensional (2D) Dectris Pilatus3. Para registrar a

intensidade $I(q)$ foi registrada em função do módulo do vetor de espalhamento q , que está relacionado com o ângulo (2θ) do feixe espalhado por meio da equação 3

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} \quad \text{Equação 3}$$

As medidas de DRX foram conduzidas em um difratômetro Rigaku SmartLab SE X-ray usando um feixe monocromático de radiação CuK_α com $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

As medidas de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio de alta resolução de marca JEOL, modelo JSM-7500F, equipado com detectores de elétrons secundário, retroespalhados e a análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) foi utilizado um sistema Thermo Scientific, modelo Ultra Dry. As amostras foram depositadas no porta-amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora. Antes das medidas foi aplicada cobertura de carbono sobre as amostras.

A área específica de superfície dos suportes antes e depois da impregnação com vanádio foi determinada a partir das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio medidas à temperatura de ebulição do nitrogênio líquido em equipamento ASAP 2010, aplicando a equação de Brunauer-Emmet-Teller (BET). A distribuição do tamanho dos poros dos mesoporosos foi calculada usando o método Barret-Joyner-Halenda (BJH), e o volume do microporo foi calculado usando o método de espessura estatística (t-plot) [87].

Os espectros de ^{29}Si RMN foram obtidos em um espectrômetro Ascend Bruker 400 WB, sem polarização cruzada, usando as seguintes condições: velocidade de rotação de 10 kHz, frequência de operação de 79.49 MHz, tempo de aquisição de 3.6 ms, tempo de ciclo de 700 s. O espectro de RMN de uma SBA-15 pura foi usada como referência para quantificar os grupos Q_n , os sinais Q_4 , Q_3 e Q_2 foram determinados por deconvolução gaussiana, fixando os picos em -110, -101 e -91 ppm, respectivamente [57].

As espécies químicas presentes nos suportes catalíticos antes e após a impregnação foram determinadas a partir dos espectros vibracionais na região do infravermelho médio ($4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$) em um instrumento Bruker Fourier-Vertex 70 equipado com um detector DLatGS e um acessório de reflectância total atenuada (ATR) com um cristal de diamante.

A análise termogravimétrica (TGA) foi usada para analisar as amostras impregnadas antes da calcinação a 550°C . As medidas foram feitas em um

equipamento SDT Q600 (TA Instruments) sob atmosfera de ar sintético com fluxo de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Aproximadamente 2-5 mg de amostra foram aquecidas entre 25 e $800 \text{ }^\circ\text{C}$ em uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS-UV-Vis) foram medidos em um espectrômetro Perkin Elmer Lambda 1050, no intervalo espectral de 200 a 800 nm. A reflectância foi convertida usando a função de Kubelka-Munk, calculada de acordo com a equação 4 [88].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2 \times R} \quad \text{Equação 4}$$

As posições, área e largura a meia altura das bandas independentes que formam os espectros foram previamente definidas, e as curvas obtidas experimentalmente foram ajustadas considerando 5 picos centrados nas posições 210, 260, 320, 400 e 480 nm e foi aplicado o formato de gaussiana [89,90].

A redutibilidade dos catalisadores foi avaliada utilizando a técnica de Redução à temperatura programada com H_2 (RTP- H_2). As análises foram conduzidas numa faixa de temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ usando uma vazão de 10% H_2 em Ar (10 mL/min) em um equipamento AutoChen2910 Micromeritics.

A acidez do catalisador Meso-V-SBA-15 foi medida antes e após o pré-tratamento de redução com H_2 . A medida foi feita por meio de análise de dessorção de amônia à temperatura programada (DTP- NH_3). Durante a análise a amostra foi submetida a um pré-tratamento à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h sob uma vazão de 60 mL/min de He, para eliminar eventuais impurezas. Em seguida, a temperatura foi diminuída até $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e então a amostra foi exposta uma mistura de 1 % de NH_3 em He (60 mL/min) durante 2 h para garantir uma saturação completa de NH_3 na superfície da amostra. Finalmente, para remover a amônia adsorvida, a amostra foi aquecida até $500 \text{ }^\circ\text{C}$, em uma rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ sob uma vazão de 60 mL/min de He. A amônia dessorvida foi monitorada usando um espectrômetro de massas PrismaPlus QMG 220 Pfeiffer vacuum.

4.1.3 Testes catalíticos:

A desidrogenação do propano ocorreu em um reator de quartzo, usando 0,3 g de catalisador a $580 \text{ }^\circ\text{C}$. Antes de iniciar a reação os catalisadores foram pré-aquecidos sob uma vazão de 20 mL/min de N_2 ou de uma mistura contendo 20 % de H_2 em N_2 .

Neste segundo caso o catalisador foi aquecido até 600 °C e mantido nesta temperatura sob o fluxo de 20% H₂/N₂ por 1h, e então resfriado até 580 °C sob o fluxo de N₂ puro.

O fluxo de entrada no reator inclui uma mistura de 10% de C₃H₈ em N₂ com uma vazão de 20 mL/min. Os produtos da reação foram analisados com um cromatógrafo a gás da marca Agilent 8860, equipado com uma válvula pneumática 10-way para distribuir os produtos em 3 sistemas de colunas paralelas. A primeira foi a coluna capilar (HP-PLOT Q, 30 m, 320 µm, 20 µm) e um detector FID para avaliar os compostos ionizáveis por chama, tal como o metano, propano e propeno. O segundo conjunto de colunas foi uma matriz de duas colunas colocadas em série formadas por um dispositivo Agilent Hysep Q packed column (6 ft, 1/8 in., 2 mm, 80/100 mesh, Stainless Steel) equipado com uma peneira molecular Agilent (10 ft, 1/8 in., 2 mm, 5A, 80/100 mesh, UltiMetal Steel) e detectado por meio da condutividade térmica, TCD. Este sistema realizou a análise de compostos não ionizáveis por chama, como monóxido de carbono, dióxido de carbono e água. O arranjo da terceira coluna foi dedicado à análise exclusiva de hidrogênio e era composto por um agente Agilent Hysep Q packed column (6 ft, 1/8 in., 2 mm, 80/100 mesh, Stainless Steel) equipado com uma peneira molecular Agilent (6 ft, 1/8 in., 2 mm, 5A, 45/60 mesh, UltiMetal Steel) e detectado por TCD. Os tempos de retenção foram comparados com aqueles de compostos autênticos, e cada analito foi calibrado usando os compostos puros. A conversão de propano ($X_{C_3H_8}$), a seletividade do propeno ($S_{C_3H_6}$), o balanço de carbono (C_b) e a distribuição de cada produto (Di_p) foram calculados usando as seguintes equações.

$$X_{C_3H_8} = \frac{n_{C_3H_8}^{in} - n_{C_3H_8}^{out}}{n_{C_3H_8}^{input}} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

$$S_{C_3H_6} = \frac{n_{C_3H_6}^{out}}{n_{C_3H_8}^{in} - n_{C_3H_8}^{out}} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

$$C_b = \frac{\sum n_{Cp}}{\sum n_{Cc}} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

$$Di_p = \frac{n_i}{\sum n_{All}} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

$$Y_{C_3H_6} = \frac{(X_{C_3H_8} \times S_{C_3H_6})}{100} \quad \text{Equação 9}$$

Onde n_i com sobrescrito “in” ou “out” representa a vazão molar de entrada e de saída dos componentes C_3H_8 e C_3H_6 do reator, n_{Cp} e n_{Cc} representam o número de carbono na vazão molar dos produtos que estão saindo

4.1.4. Caracterização dos catalisadores após o teste catalítico na reação de PDH:

Para determinar a porcentagem de redução de vanádio durante o pré-tratamento com H_2 medidas de RTP- H_2 sob as mesmas condições do pré-tratamento foram feitas usando os catalisadores

Após o teste catalítico os catalisadores foram caracterizados por análise termogravimétrica para determinar a quantidade de coque formada após as 6 h de reação. As medidas foram conduzidas em um equipamento SDT Q600 (TA Instruments) com um aquecimento inicial de 25 a 100 °C, permaneceu nesta temperatura por 1 h e então a amostra foi aquecida até 600 °C em uma rampa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de ar sintético de 100 mL/min.

Para medir a deposição de coque ao longo das 6 h de reação, amostras foram submetidas às condições da reação de PDH por 2, 4 e 6 h e então foram submetidos à análise elementar de CHNS.

4.2. Aplicação de SBA-15 impregnada com diferentes porcentagens de vanádio em reação de desidrogenação do propano (PDH)

4.2.1. Preparo dos materiais

No intuito de avaliar como o suporte de silicato mesoporoso se comporta quando a porcentagem de vanádio usada para impregnar o suporte aumenta, nesta etapa do trabalho o suporte mesoporoso, SBA-15, da ACS-Material, foi impregnado com 5, 10 e 20% de vanádio usando para cada 1 g de suporte 0,5783 e 1,30 g de acetilacetato de vanadila dissolvidos em aproximadamente 200 e 400 mL de etanol, respectivamente. A mistura do suporte com a solução de $VO(acac)_2$

dissolvida em etanol, foi colocada em um balão de rotaevaporador e mantido sob agitação a 60 °C por 1 h, e então a bomba a vácuo acoplada ao sistema foi ligada e o vácuo foi aumentado aos poucos até 650 mmHg. O sólido seco foi calcinado à 550 °C por 3 h em ar atmosférico com rampa de aquecimento de 3 °C/min. As amostras foram denominadas 5V-SBA-15, 10V-SBA-15 e 20V-SBA-15.

Uma amostra de referência foi preparada a partir da mistura física óxido de vanádio puro (Sigma-Aldrich, 98 %) com a SBA-15, usando uma proporção de 5% de vanádio, a mesma porcentagem usada para impregnar os suportes micro, meso e macroporosos da seção 4.1. A mistura foi macerada até ficar com a coloração homogênea. Esta amostra recebeu o nome de (5%)V₂O₅-SBA-15

4.2.3. Teste catalítico:

Estes catalisadores foram testados na reação de desidrogenação direta do propano para obter o propeno, utilizando as mesmas condições aplicadas para os catalisadores da seção 4.1.3.

4.3. Aplicação de silicatos porosos impregnados com vanádio na reação de acetalização do glicerol:

Os catalisadores usados nesta etapa são os mesmos da seção 4.1.1, no entanto testados em reação de acetalização do glicerol, que ocorre em fase líquida.

4.3.1 Teste catalítico:

A atividade catalítica das amostras foi avaliada na reação de acetalização do glicerol com acetona. As reações em fase líquida, utilizando uma razão molar acetona/glicerol de 6,5, ocorreram dentro de *via*/s de 2 mL, que foram preenchidos com 200 mg de glicerol, 20 mg de catalisador e 1 mL de acetona. O excesso de acetona é necessário porque desempenha papel de solvente na reação. Esta mistura ficou sob agitação constante à 60 °C e foram analisadas alíquotas coletadas após 5, 10, 20, 40, 60, 80 e 120 min de reação. A cada ponto da reação, o *via*/ foi refrigerado imediatamente após a coleta para que houvesse interrupção da reação. Os produtos foram analisados por cromatografia em fase gasosa em um GC-2014,

Shimadzu, equipado com coluna capilar Rtx-1, de comprimento de 30 m, ID de 0,32 mm, filme com espessura de 1 μ m e detector FID. Após cada injeção, uma massa conhecida de n-butanol foi adicionada como padrão interno de maneira a garantir um balanço de massa quantitativo entre o glicerol e os produtos. A conversão do glicerol (X_{gl}) e a seletividade de produtos (S_i) foram calculados de acordo com as Equações 10 e 11, respectivamente.

$$X_{gl}(\%) = \frac{n_{glo} - n_{gl}}{n_{glo}} \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

$$S_i(\%) = \frac{n_i}{n_{glo} - n_{gl}} \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

Onde n_{glo} e n_{gl} é a quantidade molar de glicerol no início e no final da reação, n_i é a quantidade molar do produto i .

4.3.2. Reuso dos catalisadores e Testes de lixiviação:

Para os catalisadores que apresentaram atividade catalítica foi feita avaliação do reuso em 3 ciclos. Os catalisadores foram colocados para reagir por 120 min, nas condições descritas anteriormente, e após cada ciclo de reação as amostras foram separadas por centrifugação, lavadas com acetona, secadas em estufa a 60 °C, por 3 h para que toda a acetona evaporasse. O catalisador seco foi usado novamente nas mesmas condições do primeiro teste catalítico.

Foram feitos testes de lixiviação das espécies vanádio durante a reação, conduzidos nas mesmas condições dos testes catalíticos. Ou seja, foi adicionado a um *vial* 200 mg de glicerol, 1mL de acetona e 20 mg de catalisador. A mistura foi mantida a 60 °C sob agitação constante por 120 min e então o conteúdo foi centrifugado, todo o líquido foi cuidadosamente separado e diluído em 100 mL de água deionizada. A solução foi submetida a análise química por espectroscopia de emissão ótica em um espectrômetro Optima 8000 ICP-OES para determinar a quantidade de vanádio lixiviado do catalisador durante a reação.

Para determinar se a lixiviação foi provocada pela acetona ou pela água formada como produto da reação, foram feitos testes de lixiviação em água destilada e em acetona, adicionando 1mL da fase líquida (água ou acetona) em 20 mg de catalisador. Estes foram deixados sob agitação constante a 60 °C, em um *vial*, por

120 min. Após a reação o catalisador foi separado por centrifugação e a coloração da fase líquida foi analisada qualitativamente.

Para descobrir se o metal lixiviado atua como um catalisador homogêneo dando continuidade à reação após ser lixiviado da superfície do suporte catalítico, foi feito um teste catalítico com estas espécies. Foi conduzido um teste catalítico com o catalisador Macro-V-SiO₂, nas mesmas condições da reação de acetalização do glicerol, descrita anteriormente. Após 20 min a reação foi interrompida através do resfriamento dos *vials* a 0 °C, o catalisador foi separado por centrifugação e a fase líquida foi passada para novos *vials* que foram deixados nas condições da reação (60 °C sob agitação constante) por 20, 40, 60 e 80 min. Ao fim de cada tempo de reação repetiu-se os procedimentos feitos para o teste catalítico.

4.3.3. Caracterização dos catalisadores usados:

As espécies de vanádio suportadas na superfície do catalisador Meso-V-SBA-15 ao longo da reação foram analisadas por reflectância difusa na região do UV-Vis. Para esta análise, foram usados 1 g de glicerol, 5 mL de acetona, 100 mg de amostra. A reação ocorreu em frascos de vidro de aproximadamente 20 mL, mantidos sob agitação constante e mergulhados em um béquer contendo água à 60 °C. A reação foi interrompida, colocando o frasco da reação no congelador para abaixar a temperatura do meio reacional.. O sólido foi separado da fase líquida por centrifugação durante 10 min a 60 rpm, e lavado 2 vezes com 5 mL de acetona. A seguir o sólido obtido foi deixando em uma estufa à 60 °C por alguns minutos até evaporar a acetona, ficando apenas o sólido seco.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

5.1. Silicatos porosos impregnados com 5% de vanádio, testados em reação gasosa de desidrogenação direta de propano

5.1.1. Características dos materiais:

Para avaliar possíveis mudanças na estrutura das amostras antes e após a impregnação do vanádio os materiais foram submetidos à medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo SAXS, cujas curvas estão apresentados na Figura 7.

Os materiais microporosos, Micro-MFI e Micro-V-MFI não apresentaram mudanças detectáveis por SAXS após a impregnação com vanádio. E ao aplicar a Lei de Porod para as curvas de SAXS destas amostras foram obtidos valores de $I(q) \propto q^{-4}$ para ambas. Sendo assim, pode-se dizer que o sólido é tridimensional e possui uma forma uniforme não fractal [91].

Os materiais Meso-SBA-15 e Meso-V-SBA-15, apresentaram três picos de difração que estão relacionados à estrutura hexagonal compacta da sílica mesoporosa. O primeiro pico e o mais intenso de todos se refere ao plano [1 0 0], enquanto os outros dois picos menos intensos correspondem aos planos [1 1 0] e [2 0 0] [83,92]. Após a impregnação com vanádio, não foi observado deslocamento ou diminuição na resolução dos picos, indicando que a estrutura hexagonal altamente ordenada dos poros foi conservada [93,94].

Para o material macroporoso, Macro-SiO₂ e Macro-V-SiO₂ foi calculado o raio de Guinier (R_g) para as curvas de SAXS das amostras na região acima de 0,01, que reflete o tamanho da partícula primária. Sendo assim, nota-se que as partículas primárias da sílica pirolisada aumentaram seu tamanho com a impregnação de vanádio, que deve estar relacionado com a ancoragem das espécies de VO_x nos grupos silanóis da superfície destas partículas [38]. Os valores obtidos para o R_g é coerente com o valor apresentado por Mulderig et. al. para a sílica pirolisada A300, indicando que a estrutura das partículas primárias não sofreu grandes alterações [38].

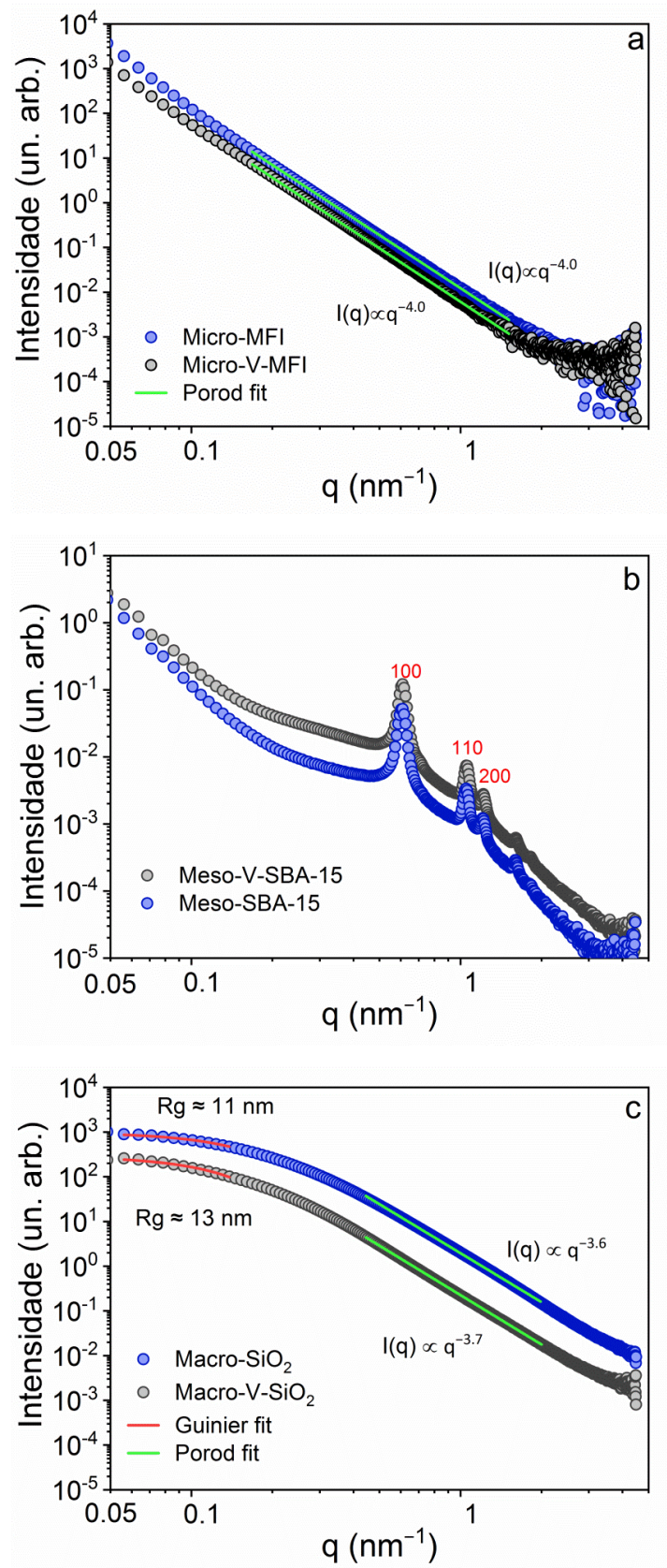


Figura 7: Curvas de espalhamento de raios X a baixo ângulo das amostras antes e após a impregnação com vanádio

Fonte: A autora

Os difratogramas de raio X (DRX) das amostras de silicatos porosos antes e após a impregnação com vanádio estão apresentadas na Figura 8. Ao fazer comparação com o difratograma de uma amostra de óxido de vanádio puro (V_2O_5) não foi observado picos de difração referentes ao V_2O_5 cristalino nas amostras impregnadas, indicando ausência da formação de cristais detectáveis por DRX sobre a superfície dos suportes. Sendo assim, pode-se dizer que as espécies de vanádio estão bem dispersas ou em um estado amorfo sobre a superfície dos materiais [48]. Os difratogramas das amostras microporosas, Micro-MFI e Micro-V-MFI, mostram que a intensidade dos picos de difração diminuiu após a impregnação com vanádio. Essa diminuição pode ser explicada por três possíveis motivos, o recobrimento dos cristais de MFI com espécies amorfas de vanádio, a obstrução dos microporos com espécies de VO_x e a ligação do vanádio na rede da MFI, levando à substituição do Si por V. Esta última hipótese pode ser confirmada pela variação nos parâmetros de rede, obtidos por refinamento de Rietveld que estão apresentados na Figura 9 e na Tabela 1. Foi possível notar o aumento no volume da célula unitária após a impregnação. Uma vez que o raio atômico do V^{5+} (0,54 Å) é maior que o raio atômico do Si^{4+} (0,26 Å), quando o vanádio se liga à rede ocupando o lugar de um Si, irá causar deformação na estrutura cristalina pela expansão da célula unitária [6,86,95–97].

Por outro lado as modificações estruturais causadas pela impregnação do vanádio e recobrimento dos cristais de MFI por uma camada amorfa de óxido de vanádio podem ser vistas a seguir com ajuda das micrografias de MEV na Figura 10.

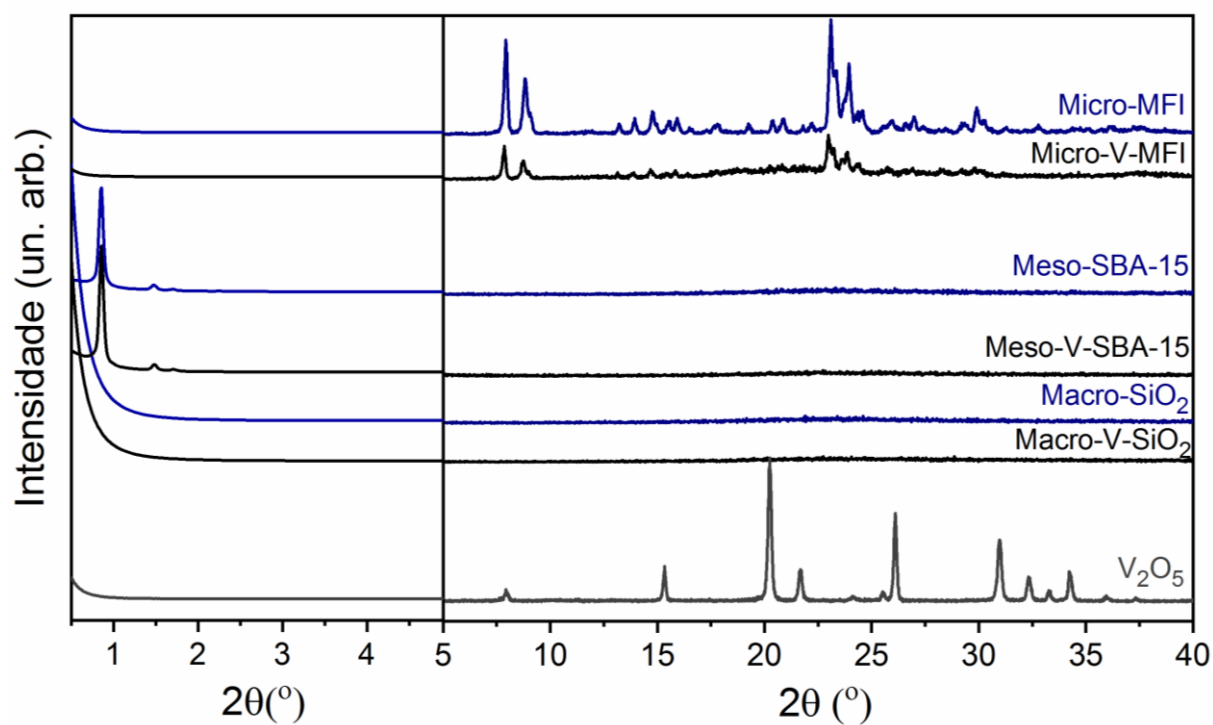


Figura 8: Parâmetros de difração de raio X para os materiais antes e após a impregnação com vanádio.

Fonte: A autora.

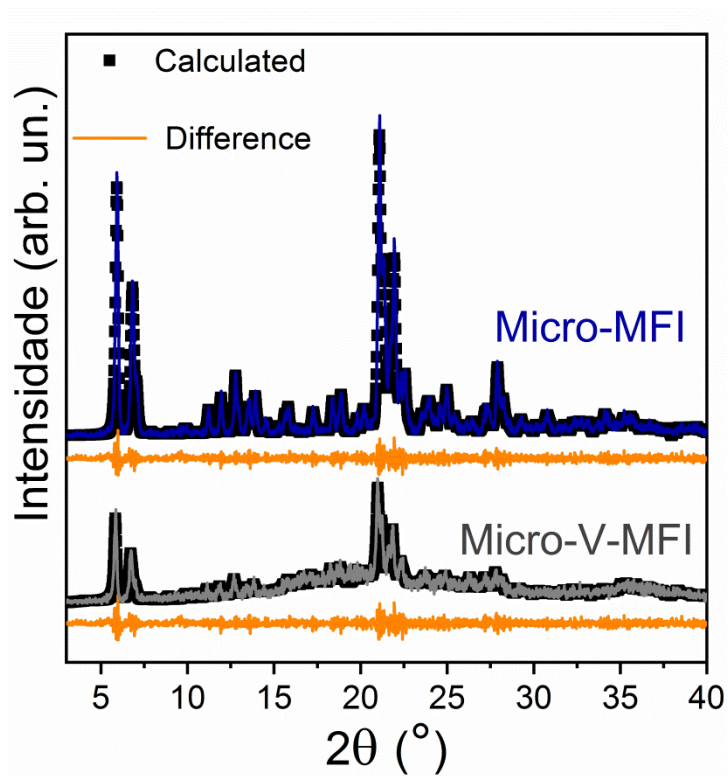


Figura 9: Refinamento de Rietveld para as amostras Micro-MFI e Micro-V-MFI

Fonte: A autora.

Tabela 1: Parâmetros de refinamento de Rietveld para as amostras Micro-MFI e Micro-V-MFI

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (Å)	$V_{\text{célula unitária}}$ (Å ³)	Grau de cristalinidade (%)
Micro-MFI	19.91	20.12	13.39	90.63	5363.5	100
Micro-V-MFI	19.88	20.14	13.41	90.58	5368.9	68

A microestrutura dos suportes antes e após a impregnação com vanádio também foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (Figura 10). Assim como foi visto nos difratogramas de raios X a estrutura da MFI sofreu alterações após a impregnação e é possível perceber na micrografia da Micro-V-MFI, que houve um recobrimento dos cristais da MFI por uma camada amorfa de vanádio formada durante o processo de impregnação [98]. Nas demais amostras não foi possível observar pelas micrografias de MEV, mudanças significativas durante a impregnação. Em nenhum tipo de amostra foi possível detectar cristais de V_2O_5 na superfície dos suportes.

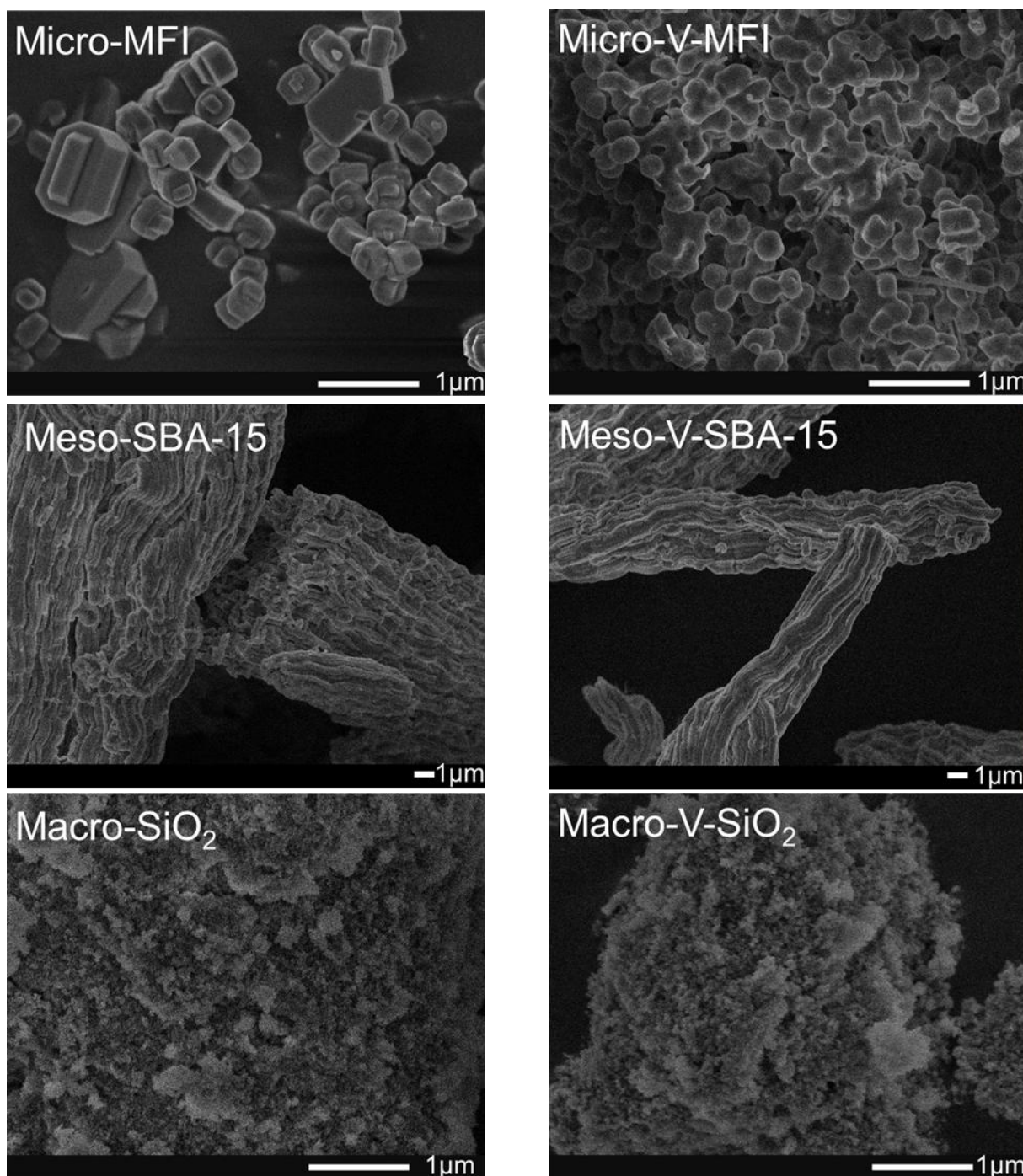


Figura 10: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras antes e após da impregnação com vanádio.

Fonte: A autora.

Na análise de EDX (Figura 11) foi possível perceber que o vanádio está bem disperso em toda a superfície dos suportes micro, meso e macroporoso. Na Micro-V-MFI pode ser visto uma grande densidade de vanádio em alguns pontos onde a densidade de sílica é menor, isso mostra que além de estar disperso na superfície

do cristal, o vanádio também está espalhado entre os cristais. Na Meso-V-SBA-15 não foi detectado tantos átomos de vanádio na superfície, indicando que este se encontra alojado nos mesoporos. Na amostra Micro-V-SiO₂ é possível perceber que o vanádio está bem espalhado na superfície do material sem a presença de aglomerados de vanádio.

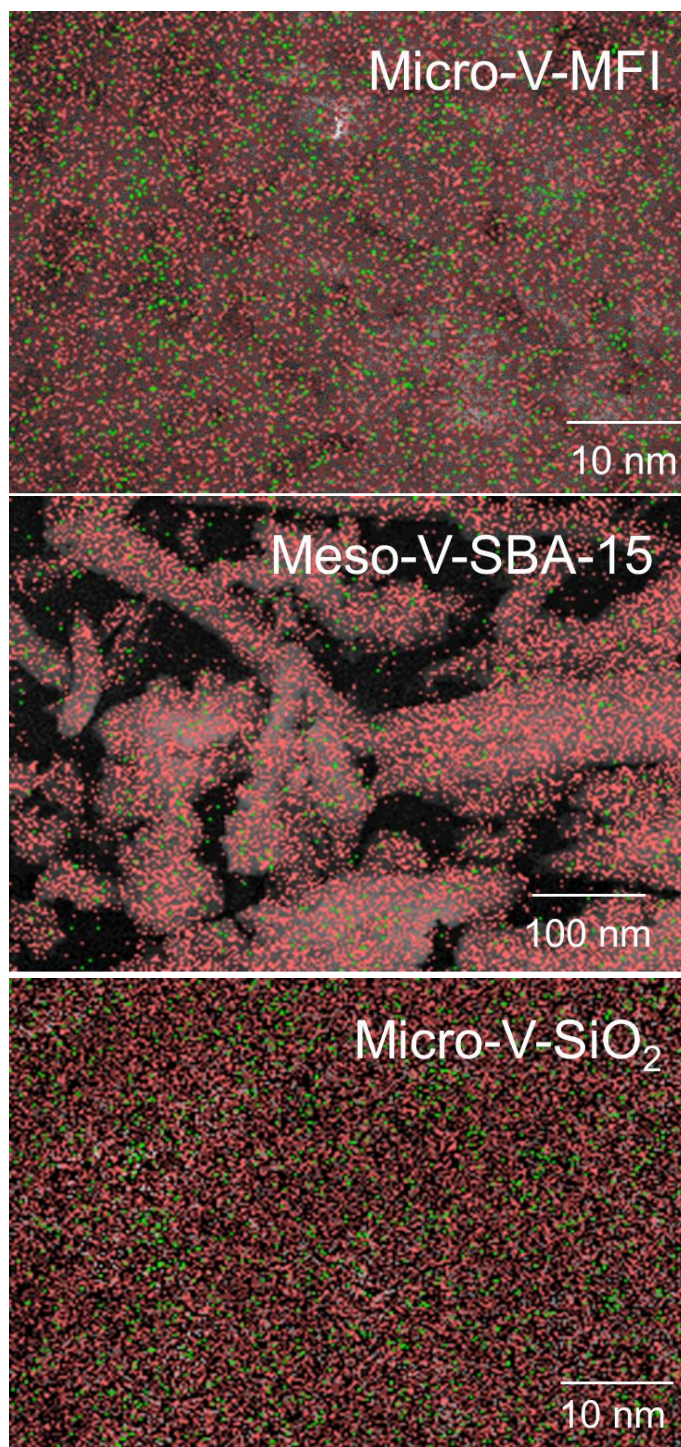


Figura 11: Análise elementar de EDX do Si (em vermelho) e do V (verde) na superfície das amostras de silicatos porosos impregnados com 5% de vanádio

Fonte: A autora

As Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das amostras antes e após a impregnação estão apresentadas na Figura 12, enquanto os valores relacionados à textura porosa resultantes dessas análises então agrupados na Tabela 20 rápido

aumento no volume de N_2 adsorvido a baixos valores de pressão seguido de um extenso patamar observado na amostras Micro-MFI e Micro-V-MFI é típico da isothermas do tipo I da classificação da IUPAC, que geralmente é observado em sólidos microporosos [87,99]. Após a impregnação com vanádio, o volume de N_2 adsorvido sofreu considerável redução. Isto indica a diminuição no volume total de microporos, causado pela obstrução destes pelas espécies de vanádio, que por sua vez, contribuíram para a deformação da estrutura do suporte Micro-MFI conforme observado nos resultados de DRX. Além disso, pode ser observado nos valores apresentados na Tabela 2, que o volume de microporos diminuiu consideravelmente após a impregnação, confirmando que uma grande quantidade de vanádio ocupou o interior destes poros.

A amostra Meso-SBA-15 apresentou isothermas do tipo IV, caracterizada pela tendência de patamar na região de elevada pressão relativa. Observa-se uma histerese é do tipo H1 (Figura 12b), caracterizado pelo laço vertical entre as curvas de adsorção e dessorção [99]. Este tipo de histerese corresponde à estruturas mesoporosas formadas por canais cilíndricos. A isoterma da amostra Meso-V-SBA-15 possui o mesmo perfil, indicando que, assim como foi visto nos resultados de SAXS, a estrutura do suporte foi preservada após a impregnação [57]. No entanto, pode ser observado nos valores da Tabela 2 que após a impregnação houve diminuição no volume total de poros e na área específica de superfície. Estas mudanças ocorrem sem provocar grandes alterações na curva de distribuição do tamanho de mesoporos, calculada pelo método BJH, cuja curva obtida pode ser vista na Figura 13. A diminuição da amplitude da distribuição indica que a deposição das espécies de óxido de vanádio causa redução do volume dos mesoporos da SBA-15 diminuindo, provavelmente, o comprimento dos canais cilíndricos.

A estrutura da sílica pirolisada é composta pela coexistência de micro, meso e macroporos [100]. A ausência de patamar nas curvas das amostras Macro-SiO₂ e Macro-V-SiO₂ (Figura 12c) é característica de isothermas do tipo II, típica de material macroporoso ou não poroso, enquanto o laço vertical de histerese é do tipo H1, que é característica de mesoporos cilíndricos. Estes resultados de fisissorção confirmam a coexistência de macro e mesoporos na estrutura, os macroporos podem também ser observados nas imagens de micrografia de MEV da Figura 10 [99]. Para avaliar a existência dos microporos foi calculado o volume de microporos usando o método de espessura estatística (t_{plot}) que revelou uma considerável diminuição do volume

de microporos e da área específica de superfície após a impregnação (Tabela 2), que pode ser atribuído à ocupação dos microporos pelas espécies de VO_x e pelo aumento no tamanho das partículas primárias, respectivamente [38]. Muldering, et. al. observou que a área específica de superfície aumenta à medida que a partícula primária diminui. Isso explica porque a área específica do suporte diminuiu após a impregnação que, como foi visto nos resultados de SAXS, provocou aumento nas partículas primárias [38].

Foi observado ainda que a impregnação causou deslocamento da distribuição de mesoporos para a região de tamanhos maiores (Figura 13). Indicando que o diâmetro médio dos mesoporos formados entre os agregados de partículas primárias da sílica pirolisada aumentou.

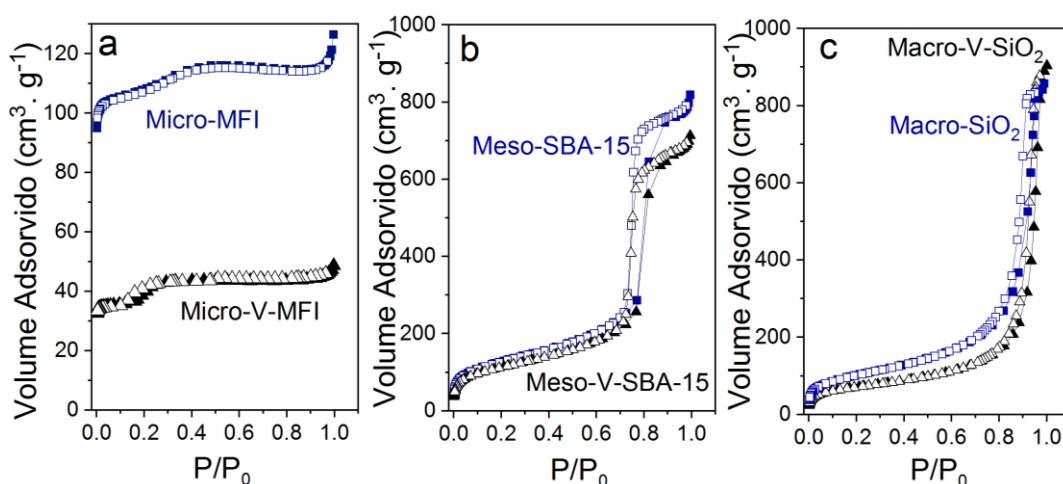


Figura 12: Isothermas de adsorção e dessorção de N_2 das amostras (a) microporosas, (b) mesoporosas e (c) macroporosas

Fonte: A autora.

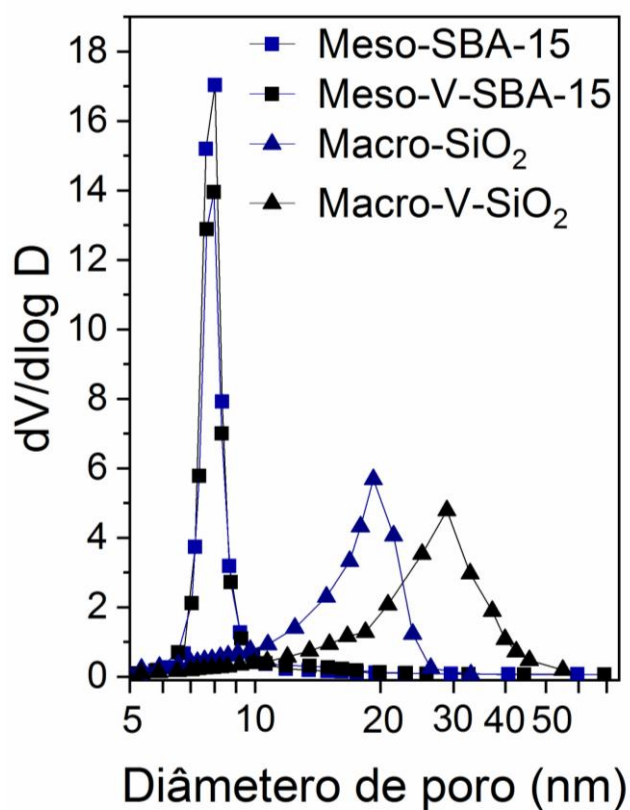


Figura 13: diâmetro médio de poros.

Fonte: A autora.

Tabela 2: Características da textura porosa das amostras antes e após a impregnação com vanádio.

Amostra	Área específica (m ² /g) ^a	Volume total de poros (mL/g)	Volume de microporo (mL/g) ^b	Diâmetro médio de Poro (nm) ^c
Micro-MFI	-	-	0,16	0,5
Micro-V-MFI	-	-	0,07	
Meso-SBA15	460	1,15	0,09	8,0
Meso-V-SBA15	406	0,98	0,08	7,9
Macro-SiO ₂	369	0,49	0,07	19,4
Macro-V-SiO ₂	254	0,38	0,04	28,7

^aDeterminado pela teoria de Brunauer-Emmet-Teller

^bCalculado pela statistical thickness(t_{plot})

^cCalculado pelo método BJH

Os espectros de ^{29}Si RMN das amostras antes e após a impregnação estão apresentados na Figura 14. Sinais de RMN que aparecem no intervalo de -120 e -110 ppm, estão relacionados à átomos de Si do tipo Q4, que são aqueles ligados à 4 grupos siloxanos ($\text{Si}(\text{SiO})_4$). Para picos no intervalo entre -110 e -95 ppm, os átomos de Si são do tipo Q3, e acima de -95 ppm do tipo Q2, que correspondem às espécies $\text{Si}(\text{SiO})_3(\text{OH})$ e $\text{Si}(\text{SiO})_2(\text{OH})_2$, respectivamente [101–103]. Para melhor distinguir as espécies Qn presentes nos espectros foi feita a deconvolução das ressonâncias obtidas nos espectros de RMN, estes podem ser vistos na Figura 15. Enquanto na amostra Micro-MFI estão presentes exclusivamente as ressonâncias das espécies Q3 e Q4, nas amostras Meso-SBA-15 e Macro-SiO₂ foram encontradaos os sinais das espécies Q2, Q3 e Q4 em aproximadamente -110, -101 e -91 ppm, respectivamente.

No espectro da Micro-V-MFI, é possível observar que após a impregnação, o sinal de Q3 em -102 ppm desapareceu e o pico em -112 ppm, referente às espécies Q4 se deslocou para menores valores. Esse comportamento pode ser atribuído às mudanças que ocorreram na estrutura do suporte da MFI, causada pela ligação do vanádio na estrutura do suporte durante a impregnação. Este resultado é consistente com o aumento do volume de célula unitária observado por DRX.

Na literatura é visto que quando o vanádio se liga à estrutura, é notado o aparecimento de um novo pico à -107 ppm e um à -110 ppm, que estão relacionados à formação de espécies $\text{Si}(\text{OM})(\text{SiO})_3$ e à distorção do Si tetraedricamente coordenado, causada pela presença do vanádio, respectivamente, estes sinais podem ser levemente notados no espectro da Micro-V-MFI (Figura 14). Além disso, um ombro à -116 ppm correspondente à espécies de Si Q4 assimétricas se torna mais evidente [104]. O deslocamento do pico principal nos espectros das amostras microporosas após a impregnação com vanádio pode ter sido provocado pelo surgimento destes novos picos

Os espectros da Meso-SBA-15 e da Macro-SiO₂ apresentaram picos largos quando comparados à Micro-MFI e isso está associado à forma cristalina da MFI [103,105].

No espectro de Meso-V-SBA-15, é possível observar o desaparecimento do ombro em -102 ppm que aparece no pico principal da Meso-SBA-15 e um ombro em -107 ppm aparece. No entanto, este fenômeno é menos intenso nas amostras de estrutura SBA-15 do que nas de MFI, devido à largura do pico principal. Para a

Macro-SiO₂, a posição dos picos foi mantida, indicando que a ancoragem das espécies VO_x na superfície deste suporte não foi suficiente para causar mudanças na estrutura local dos átomos de silício da sílica pirolisada.

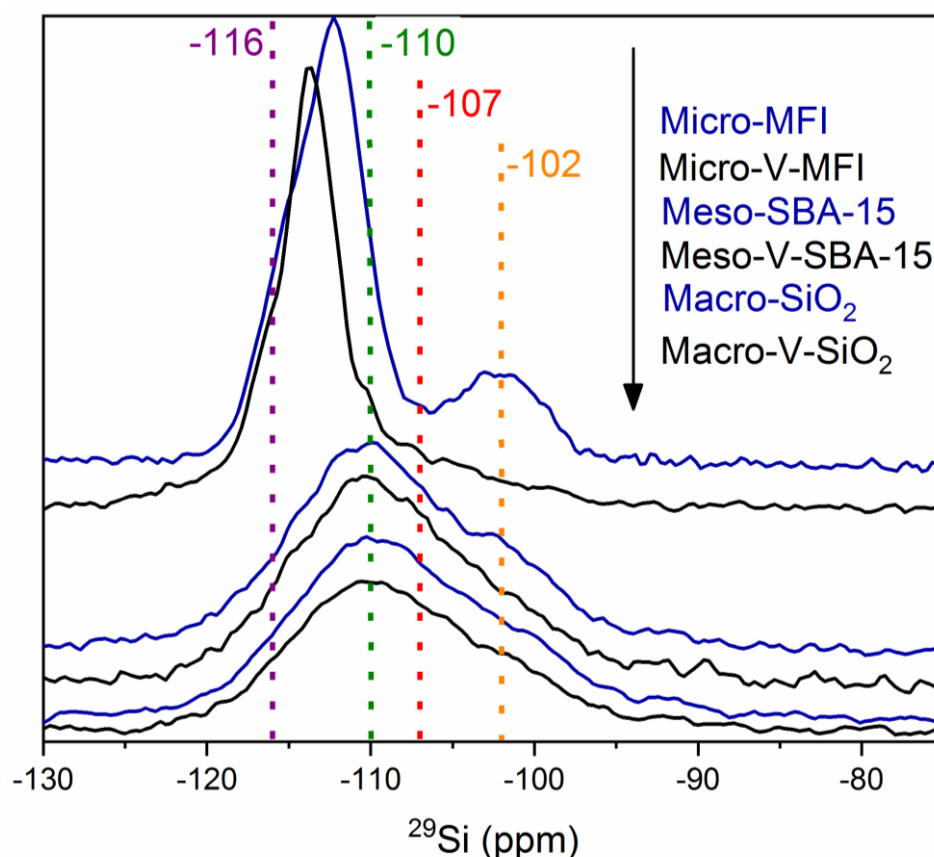


Figura 14: Espectros de ressonância magnética nuclear das amostras antes e após a impregnação com vanádio

Fonte: A autora

A partir das áreas dos sinais deconvoluídos dos espectros de RMN (Figura 15) foi calculada a porcentagem de cada grupo Q_n, que estão apresentados na Tabela 3. Foi visto que após a impregnação com vanádio nas amostras Micro-MFI e na Macro-SiO₂ 6 % e 5 % das espécies Q₃ se transformaram em Q₄, respectivamente, isto indica que parte das espécies de vanádio foram ancoradas nos grupos silanóis das espécies Q₃ da Micro-MFI, e após a calcinação, estes grupos silanóis foram substituídos pela ligação Si-O-V, que pode ser confirmada pelo deslocamento da posição do pico referente à espécie Q₃ para a posição de -105 ppm [36,106]. Este resultado pode ser melhor observado a seguir nos espectros de FTIR da Figura 16.

Nas amostras Meso-V-SBA-15 não foi encontrada nenhuma variação percentual nas espécies Qn, sugerindo pouca interação química com o suporte.

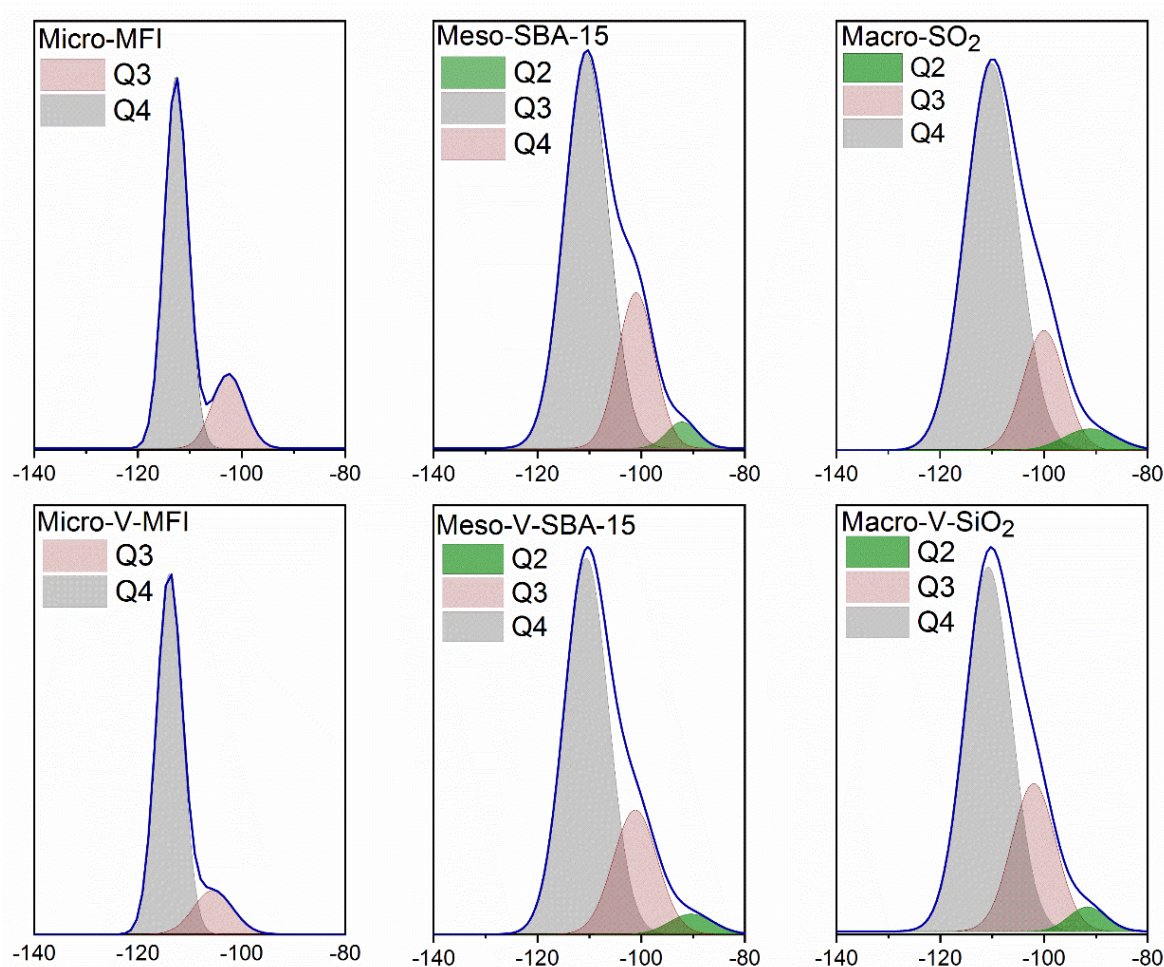


Figura 15: Deconvolução dos picos dos espectros de ^{29}Si NMR para os suportes antes e após a impregnação.

Fonte: A autora

Tabela 3: Porcentagem das espécies Qn nos suportes antes e após a impregnação

Amostras	Q4 (%)	Q3 (%)	Q2 (%)
Micro-MFI	78	22	0
Micro-V-MFI	84	16	0
Meso-SBA-15	73	24	3
Mes-V-SBA-15	72	24	4
Macro-SiO ₂	77	19	4
Macro-V-SiO ₂	69	27	4

A estrutura química dos suportes antes e após a impregnação pode ser analisada nos espectros de infravermelho com transformada de Fourier apresentados na Figura 16.

A banda em 430 cm^{-1} no espectro da amostra Micro-MFI corresponde à presença dos anéis de 5 membros, e a banda em 540 cm^{-1} é atribuída à flexão do tetraedro pertencentes à estrutura MFI [27]. As bandas em 1070 , 1200 e 800 cm^{-1} são referentes às vibrações de estiramento assimétrico (interno e externo) e estiramento simétrico dos grupos siloxanos, respectivamente [73]. Após a impregnação, a banda em 430 cm^{-1} se deslocou para 450 cm^{-1} , e a intensidade da banda localizada em 540 cm^{-1} diminuiu. De acordo com Han et. al., estes resultados podem ser associados com a diminuição na cristalinidade, causada pela ligação do vanádio à estrutura [75]. Além disso, uma banda em 957 cm^{-1} referente à ligação V-O-Si aparece no espectro da Micro-V-MFI, corroborando os resultados mostrados obtidos por DRX, que revelam um pequeno aumento no volume de célula unitária, causado pela ligação do vanádio na estrutura [20,59].

Os espectros de IRFT (Figura 16) das amostras Macro-SiO₂ e Meso-SBA-15 revelam bandas de transmitância à 450 , 800 e 1070 cm^{-1} . A banda a 450 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de deformação de ligação Si-O do Si tetraédrico, e após a impregnação houve um deslocamento desta banda [6,92,107]. Este deslocamento pode ter ocorrido devido à sobreposição da banda referente à vibração da ligação V-O-V [108,109]. As bandas em 800 e 1070 cm^{-1} estão relacionadas à vibração de estiramento Si-O-Si simétrica e assimétrica, respectivamente [110]. No espectro da amostra Macro-SiO₂ é notado uma banda larga que aparece entre 3000 e 3740 cm^{-1} que se refere à vibração de ligação do grupo silanol (Si-O-H) presente na superfície [111]. A impregnação leva ao desaparecimento desta banda, indicando que as espécies de vanádio se ligaram aos grupos silanóis presentes na superfície do material [36,106].

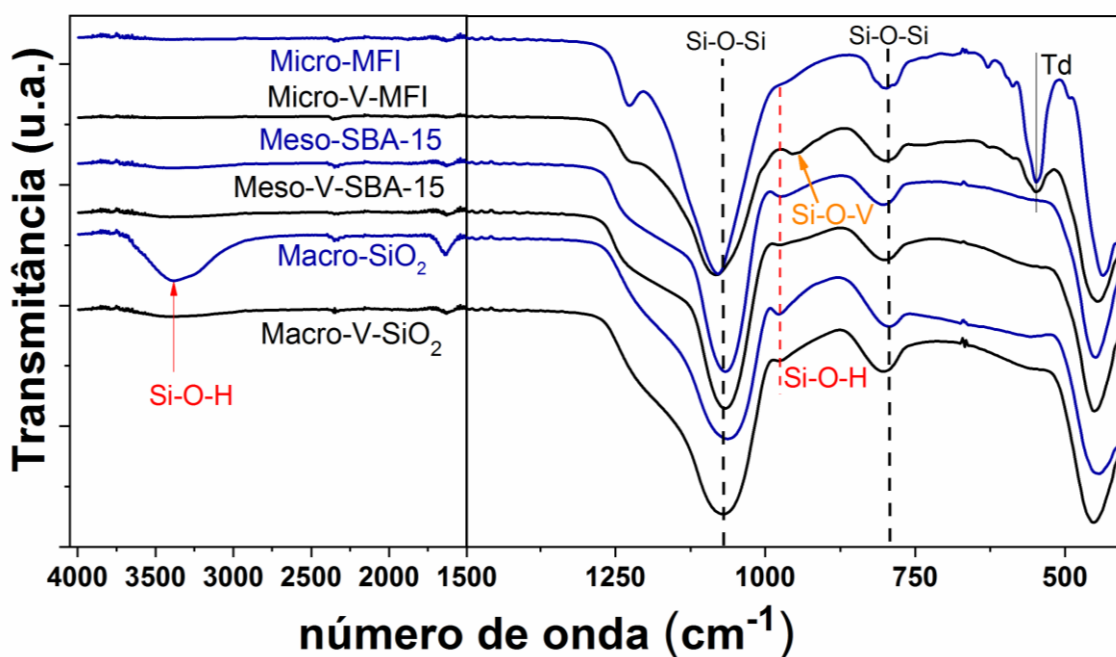
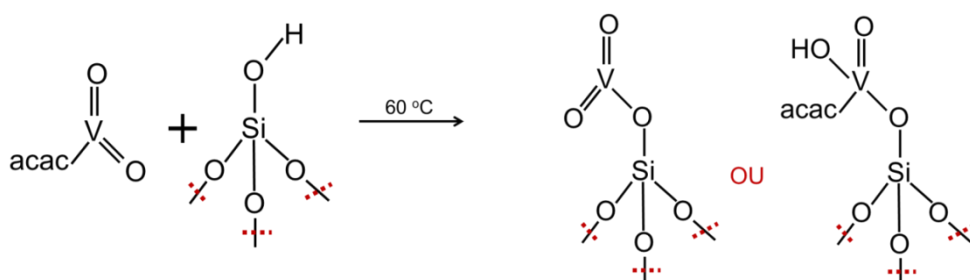


Figura 16: Espectro de infravermelho das amostras antes e após a impregnação com vanádio

Fonte: A autora

Como já foi mencionado na parte experimental (seção 3.1.1), durante o processo de impregnação com vanádio, os suportes de sílica foram misturados à uma solução $\text{VO}(\text{acac})_2$ dissolvido em etanol. Segundo Barman et. al. a dissolução do $\text{VO}(\text{acac})_2$ em meio alcoólico promove a sua dissociação em espécies monoméricas $\text{VO}_2(\text{acac})$, para este tipo de espécie foram propostas as seguintes formas de ancoragem deste complexo nos grupos silanois isolados (Esquema 2) [13]:

- i. A protonação da ligação V-acac levando à formação de acetilacetona (Hacac) e $(\text{SiO}_3)\text{O}---\text{VO}_2$;
- ii. A outra possível rota é a formação de espécie $(\text{SiO}_3)\text{O}---\text{VO}(\text{OH})(\text{acac})$



Esquema 2: Ancoragem das espécies $\text{VO}_2(\text{acac})$ durante a impregnação

Fonte: Adaptado de Barman, et. al. [13]

As curvas de análise termogravimétrica apresentadas na Figura 17 fornecem informações sobre a decomposição térmica do complexo ancorado nos diferentes suportes. Durante o aquecimento a perda de massa ocorreu em 3 etapas. Na etapa I, antes de 100 °C os 3 tipos de materiais tiveram uma perda de massa de aproximadamente 4,34%, que ocorre devido à evaporação de água fisissorvida na superfície. Na etapa II (entre 100 e 200 °C) ocorre a perda das moléculas de água alojadas nos poros e perda de parte da matéria orgânica que compõe o complexo de VO₂(acac) ancorado na superfície. Na etapa III (entre 250 e 450 °C) nota-se uma perda de massa de 13,3%, 13,9% e 14,2% para as amostras Micro-V-MFI, Meso-V-SBA-15 e Macro-V-SiO₂, respectivamente. Esta perda de massa foi atribuída à decomposição oxidativa dos ligantes, que por sua vez, produz tipicamente acetona, ácido acético, água e CO₂ [36]. Estes eventos são consistentes com estudo conduzido por Van Der Voort, onde foi mostrado que a ancoragem do óxido de vanádio no suporte de sílica ocorre em 2 etapas [36]:

- (i) adsorção irreversível do complexo envolvendo a participação de grupos silanóis e o complexo de vanádio, que ocorre próxima à 150 °C;
- (ii) decomposição do complexo suportado, durante a calcinação sob atmosfera de O₂, que ajuda a produzir o óxido metálico, que ocorre em temperaturas mais altas.

A partir de 500 °C nota-se um ganho contínuo de massa causado pela oxidação das espécies de vanádio ancoradas na superfície do material [82].

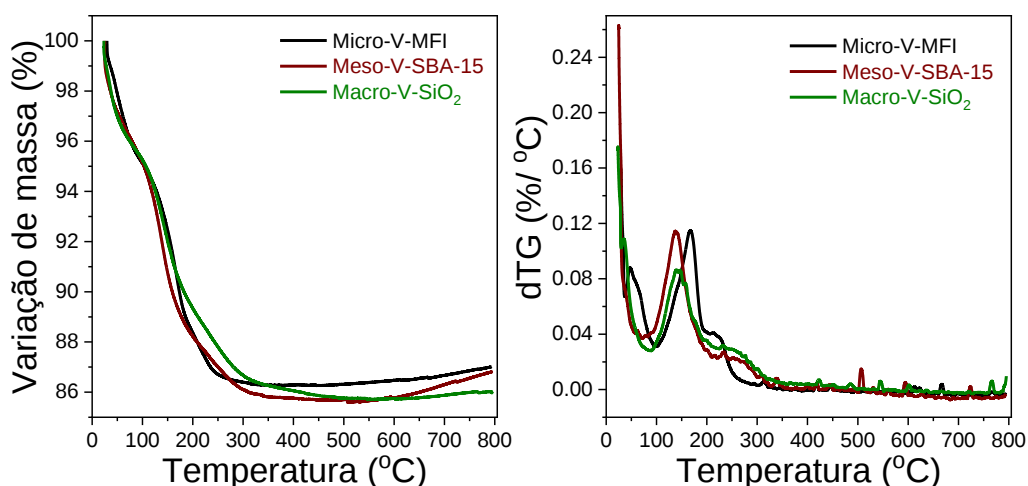


Figura 17: Curva de análise termogravimétrica e termogravimétrica diferencial (dTG) das amostras impregnadas com vanádio antes de serem calcinadas.

Fonte: A autora

Para identificar as diferentes espécies de vanádio que impregnam a superfície dos suportes, os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis foram deconvoluídos em curvas independentes que representam diferentes espécies de VO_x suportadas. Os espectros deconvoluídos dos catalisadores e do óxido de vanádio puro estão apresentados na Figura 18a, e a porcentagem de cada banda independente presente nos espectros, se encontra no gráfico de barras da Figura 18b. As bandas de absorbância na região entre 206-354 nm podem ser atribuídas à presença de espécies de vanádio tetraedricamente coordenadas pouco polimerizadas ou isoladas [89]. Nos espectros obtidos para os catalisadores esta região é composta por três bandas de transferência de carga oxigênio-metal do vanádio tetraedricamente coordenado, denominadas banda 1, banda 2 e banda 3, e estão centradas em aproximadamente 220, 250 e 300 nm, respectivamente. Sabe-se que quanto mais polimerizadas as espécies de vanádio V-O-V estão, maior será o valor de comprimento de onda em que a banda de absorção irá ocorrer. Sendo assim, a probabilidade de existir espécies oligoméricas é maior na banda 3 do que na banda 2, e a banda 1 provavelmente será formada apenas por espécies monomérica, como está representado no Esquema 3 [13,14,25,89].

A região entre 354 e 494 nm pode ser dividida em pelo menos duas bandas independentes (denominadas banda 4 e banda 5), centradas próximo à 400 e 480 nm. Estas duas bandas, que estão representadas na Figura 18a e no Esquema 3, estão associadas às espécies de VO_x altamente polimerizadas de coordenação quadrado piramidal e octaédrica, que são depositadas nas formas de monocamada bidimensional e de aglomerados de V_2O_5 tridimensional, respectivamente [89,90]. Como pode ser visto no gráfico da Figura 18b, os três suportes favoreceram a formação de espécies piramidal quadrada 2D em suas superfícies.

Embora uma grande quantidade de espécies de VO_x esteja ocluída dentro dos microporos da Micro-V-MFI, como mostrado nos resultados de fisissorção de N_2 , os espectros de UV-Vis mostram que este catalisador apresentou maior porcentagem, em relação aos demais catalisadores, de espécies tetraédricas pouco polimerizadas. Isto está relacionado à alta dispersão das espécies tetraédricas VO_x devido à ligação do vanádio à estrutura do suporte, como mostrado por resultados de estudos anteriores [112].

A Meso-V-SBA-15 apresentou a maior porcentagem de espécies piramidais quadradas 2D e a Macro-V- SiO_2 foi a única amostra que apresentou formação de

espécies octaédricas 3D. Isto mostra que a Macro-V-SiO₂ é a única amostra que formou V₂O₅ do tipo *bulk* (partículas). No entanto, segundo os difratogramas de raio X, estas partículas não formaram cristais de V₂O₅.

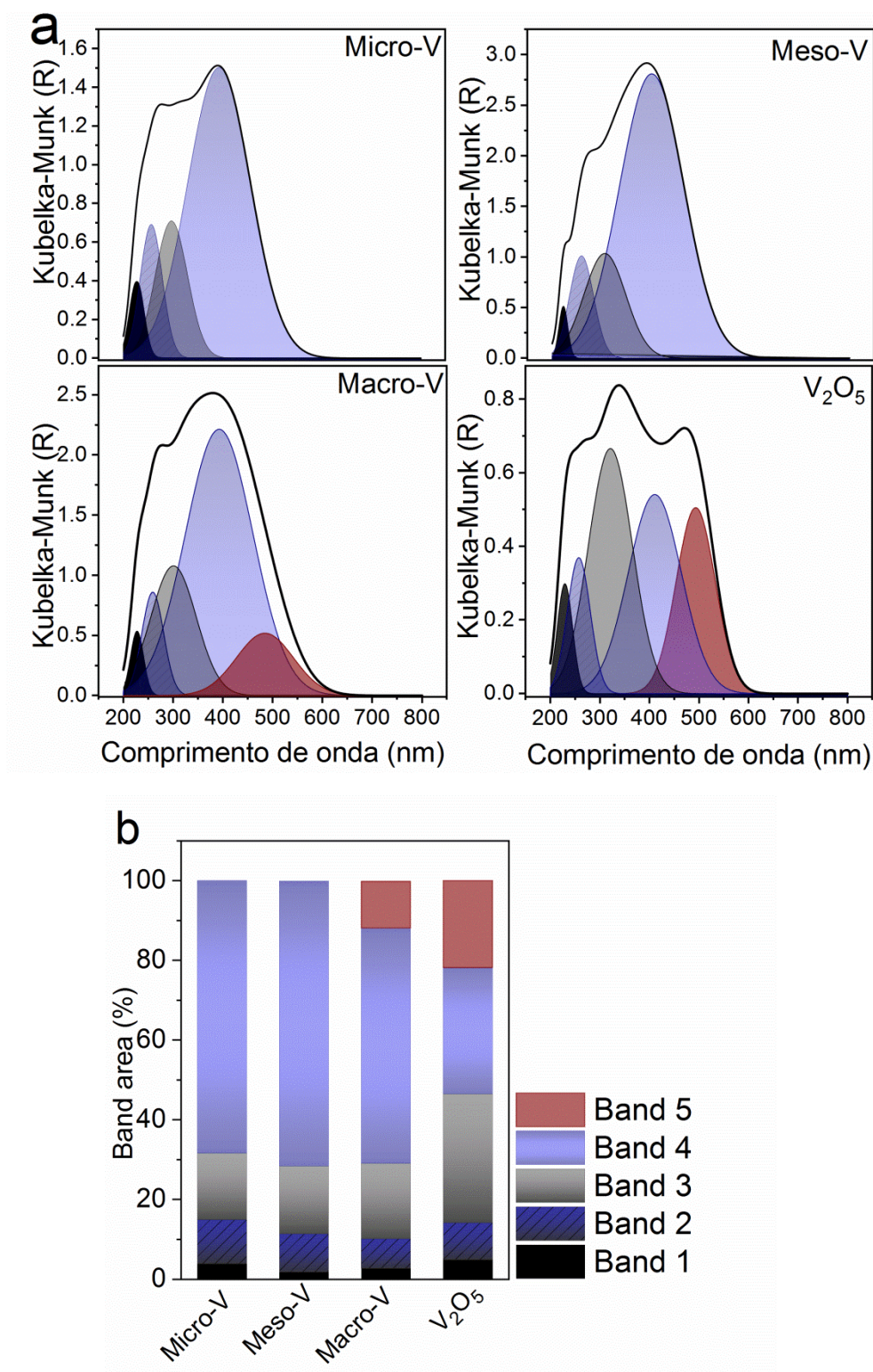
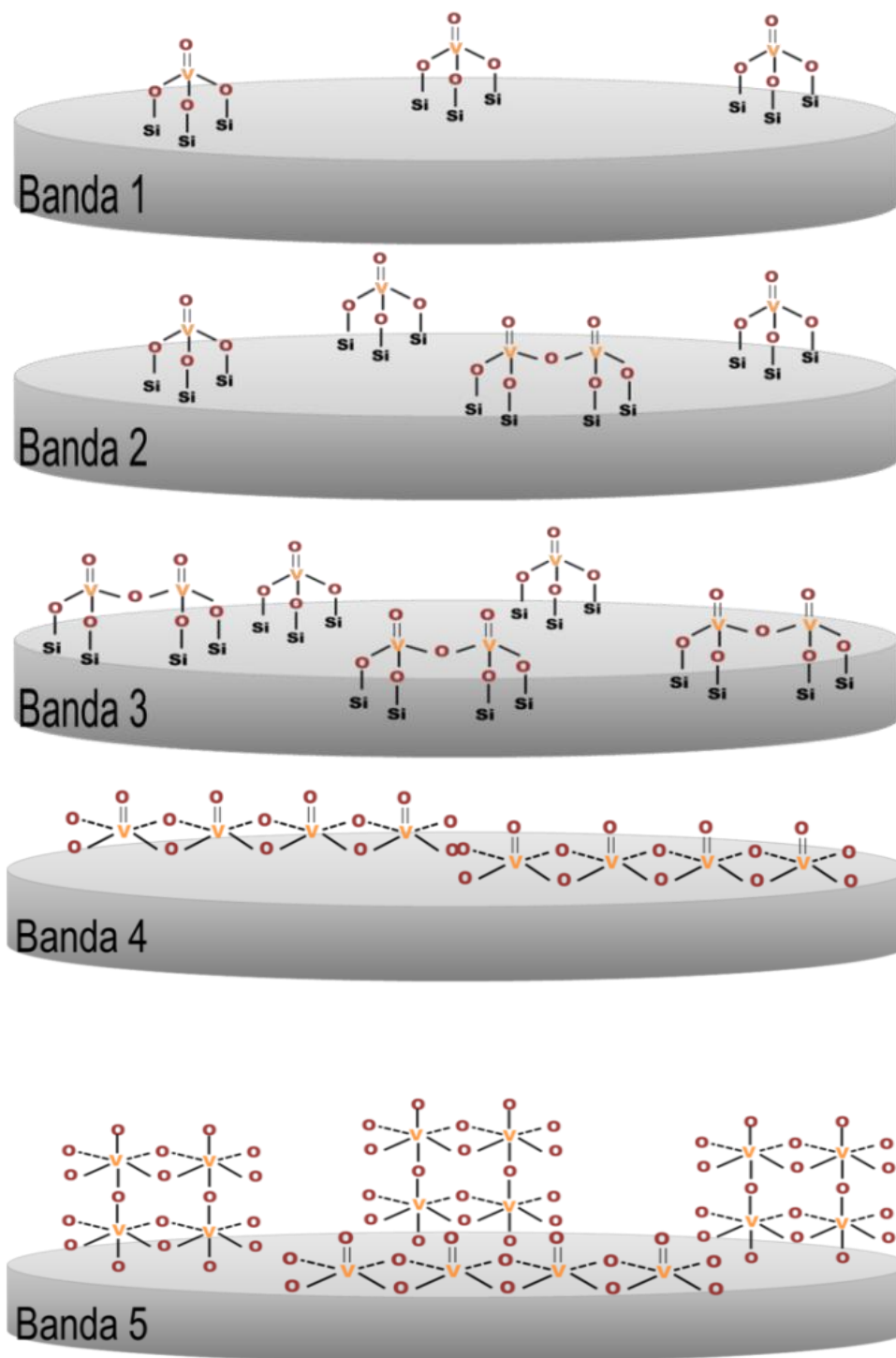


Figura 18: (a) Deconvolução das bandas dos espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis referentes as amostras Micro-V-MFI, Meso-V-SBA-15 e Macro-V-SiO₂ e da referência de V₂O₅ puro (b) porcentagem da área das bandas deconvoluídas.

Fonte: A autora.



Esquema 3: Possíveis espécies VO_x que contribuem para a formação das bandas observadas nos espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis

Fonte: A autora

Medidas de redução em temperatura programada, RTP-H₂ mostradas na Figura 19 foram efetuadas para obter os perfis de redutibilidade dos catalisadores, e entender como as espécies de vanádio estão impregnando o suporte. Convencionalmente, o comportamento de redução do vanádio é analisado observando-se a temperatura de consumo máximo de hidrogênio. O RTP-H₂ das amostras Meso-V-SBA-15 e Macro-V-SiO₂ mostram um pico principal com o máximo em 560 °C, que pode ser atribuído à redução de V⁵⁺ a V⁴⁺ presentes em espécies bem dispersas de VO_x [21]. Este resultado está de acordo com os espectros de UV-Vis e as imagens de EDX que mostram que as espécies de VO_x estão bem dispersas na superfície dos suportes. Um ombro em 618 °C foi observado para a Meso-V-SBA-15, e pode estar relacionado às espécies de VO_x que estão confinadas dentro dos microporos da SBA-15 [37]. No catalisador Micro-V-MFI estão presentes pelo menos três espécies diferentes de vanádio devido aos três picos de redução. O pico em 445 °C está relacionado à redução das espécies de VO_x dispersas na superfície do cristal da MFI, o pico em 570 °C pode ser atribuído às espécies de VO_x polimerizadas confinadas nos microporos dos cristais de MFI, e o pico em 655 °C pode ser atribuído às espécies de VO_x ligadas à estrutura da MFI, que são mais difíceis de reduzir [19,37,106,113]. Este resultado confirma os de DRX onde as possíveis espécies de vanádio existentes nesta amostra estariam causando a diminuição na intensidade dos picos do difractograma. Sen et al. relataram que espécies estruturais de vanádio, indicadas pelo pico de RTP-H₂ a 655 °C, causam perda de cristalinidade na estrutura da silicalita-1. Isso explica a diminuição de 23% na cristalinidade do Micro-MFI após a impregnação [86].

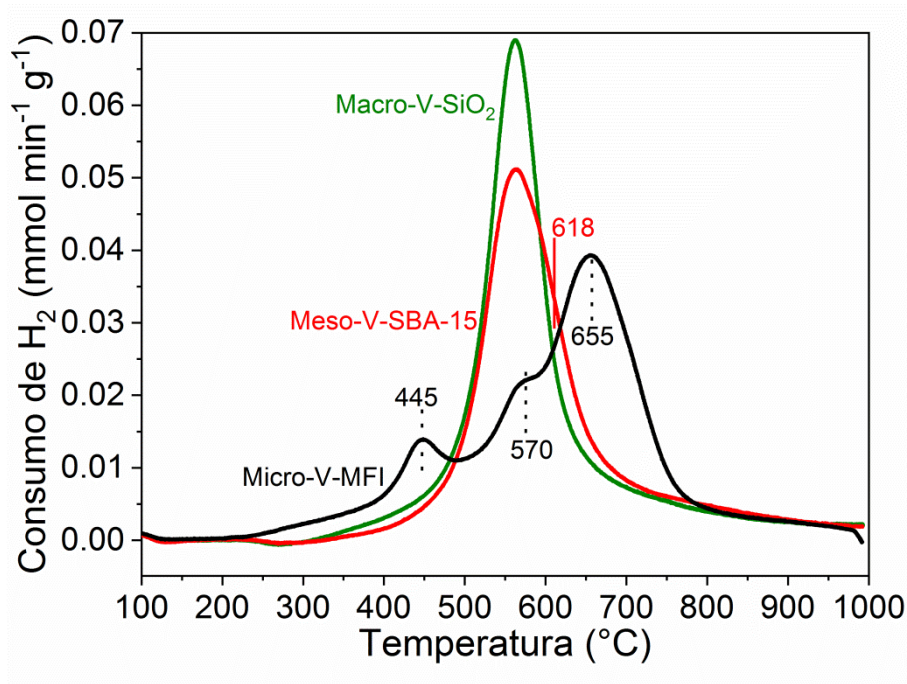


Figura 19: Medidas de RTP- H_2 para os catalisadores.

Fonte: A autora.

5.1.2. Teste catalítico

A desidrogenação do propano é um processo altamente endotérmico, portanto é necessário o uso de alta temperatura para romper a ligação C-H [114]. Sendo assim, este trabalho testou os catalisadores de silicatos suportados por vanádio na reação de PDH a 580 $^{\circ}C$ por 6 h. A porcentagem de conversão do propano, seletividade do propeno, balanço de carbono e distribuição dos produtos em 6 h de reação estão apresentados nas Figuras 20A, 20B e 20C. A conversão do propano no tempo zero (X_0) e o coeficiente de desativação (D) de cada catalisador testado na reação de PDH estão apresentados na Tabela 4.

Os resultados do teste catalítico da reação de PDH utilizando catalisador sem pré-tratamento mostram que a conversão do propano no tempo zero (X_0) para a Meso-V-SBA-15 e a Macro-V-SiO₂ foi de aproximadamente 30 % e 24 % respectivamente, (Tabela 4). Estes valores estão acima de 50 % do valor obtido para a conversão de equilíbrio, que é de 41 % de conversão, nesta temperatura de reação [115]. A taxa de conversão de propano diminuiu com o tempo de reação para os catalisadores Meso-V-SBA-15 e Macro-V-SiO₂, e a seletividade para o propeno no início da reação estava acima de 80 % para o Meso-V-SBA-15 e 60 % para o

Macro-V-SiO₂, estes resultados estão nas Figuras 20B e 20C. Em contraste, a Micro-V-MFI (Figura 20A) exibiu valores baixos para conversão de propano e seletividade para o propeno. Este comportamento está de acordo com a obstrução dos microporos da MFI causada pela entrada de espécies de vanádio, o que dificulta sua interação com os reagentes [37].

O alto desempenho catalítico da Meso-V-SBA-15 está relacionado à alta área específica do suporte e às espécies de vanádio quadrado piramidal 2D bem dispersas nos mesoporos, uma vez que estas são mais ativas do que as espécies tetraédricas VO_x isoladas [15]. Outro fator que contribui para a excelente seletividade de propeno e estabilidade catalítica do catalisador Meso-V-SBA-15 foi a ausência de espécies VO_x 3D octaédricamente coordenadas que apresentam menor atividade e seletividade nesta reação [15,20].

Embora o reator não tenha sido alimentado com oxigênio, espécies oxidadas são formadas a partir da redução dos óxidos de vanádio, que tendem a diminuir com o progresso e com tempos prolongados de reação. Os resultados da distribuição dos produtos mostram que durante a reação utilizando catalisadores sem pré-tratamento foi formado uma grande quantidade de H₂O. Segundo Xiong, et. al., a formação de água durante a reação indica a remoção do oxigênio terminal levando à formação de átomos de vanádio coordenativamente insaturados e, conseqüentemente, à redução de V⁵⁺ para V³⁺ (ilustrado pelo esquema da Figura 21b) [17]. Este tipo de reação pode contribuir para a produção de coproduto e maior desativação do catalisador, devido à deposição de coque na superfície, conforme mostrado pelos gráficos das Figuras 20A, 20B e 20C e os valores de coeficiente de desativação (D) na Tabela 4 [8].

Segundo Zhao, et. al. a redução do V⁵⁺ a V³⁺ pela remoção do oxigênio V=O durante a PDH foi evitada por meio de um pré-tratamento com H₂ onde foi observado a redução do V⁵⁺ para V⁴⁺ devido à formação de V-OH na superfície [8]. Neste trabalho os catalisadores foram submetidos ao mesmo pré-tratamento com H₂ e para determinar a porcentagem de redução das espécies de vanádio nos catalisadores durante o pré-tratamento com H₂, foram feitas análises de RTP-H₂ cujas medidas ocorreram nas mesmas condições do pré-tratamento de redução. Este resultado está na Tabela 4.

Pode-se notar que a Macro-V-SiO₂ teve 83 % das espécies de VO_x reduzidas por H₂ nas condições de pré-tratamento. Considerando que a Meso-V-SBA-15 teve 76 % de redução, pode-se dizer que, como já foi visto nos resultados de fisissorção de N₂ e RTP-H₂, parte das espécies de VO_x estão confinadas nos microporos da SBA-15. A Micro-V-MFI teve 70 % de redução devido às espécies de VO_x ocluídas nos microporos da MFI e fortemente ligadas à estrutura da MFI, que são mais difíceis de reduzir.

Os resultados do teste catalítico utilizando os catalisadores Micro-V-MFI, Meso-V-SBA-15 e Macro-V-SiO₂ pré-tratados com H₂ são mostrados nos gráficos das Figuras 20A, 20B e 20C, respectivamente. É possível notar, na tabela 4, uma diminuição na conversão do propano no tempo zero (X₀) para o Meso-V-SBA-15 e Macro-V-SiO₂, que foram de 24 e 18 %, respectivamente. Isso pode ser explicado pela existência de grupos hidroxila na superfície do catalisador, pois mesmo influenciando a atividade de desidrogenação, eles não participam diretamente da clivagem da ligação C-H [1]. Também houve uma diminuição no coeficiente de desativação (D) (Tabela 4), o que indica que a estabilidade do catalisador aumentou.

Ao fazer a comparação dos resultados obtidos para os testes catalíticos das amostras com e sem pré-tratamento de redução, que estão nas Figuras, 20A, 20B e 20C, observa-se que a diminuição na porcentagem de conversão do propano durante 6 h de reação é menor para o catalisador pré-tratado. Isto pode ser relacionado à menor deposição de coque ao longo do tempo de reação. Observa-se também nestes gráficos que o pré-tratamento com H₂ melhora a seletividade do propeno, que ao longo da reação foi crescente para a Meso-V-SBA-15, chegando em até quase 100% (Figura 20B), e para a Macro-V-SiO₂ a seletividade permaneceu constante, em valores próximos à 80% (figura 20C).

A Micro-V-MFI (Figura 20A) pré-tratada apresentou comportamento semelhante ao da amostra sem pré-tratamento quanto à conversão de propano e seletividade de propeno. Porém, quanto aos resultados de distribuição do produto, observou-se que a proporção de propeno e H₂ em relação aos demais produtos aumentou e a proporção de produção de H₂O diminuiu quando a amostra pré-tratada Micro-V-MFI foi utilizada como catalisador.

Este comportamento foi observado também para a distribuição de produtos das amostras Meso-V-SBA-15 e Macro-V-SiO₂ pré-tratadas, onde o propano e o H₂ são os principais produtos e a proporção de H₂O foi bem menor e foi produzida apenas no início da reação para a amostra Macro-V-SiO₂. Este resultado é um bom indicativo por que a produção de H₂O ocorre por meio da desidrogenação oxidativa do propano, que por sua vez, favorece a formação de co-produtos [17].

Tabela 4: Atividade em tempo zero, coeficiente de desativação (D in h^{-1}) e porcentagem de redução durante o pré-tratamento com H₂

Amostra	X_0^1 (%)	D^1 (h^{-1})	% de redução ²
Micro-V-MFI	10	0.03	---
Meso-V-SBA-15	30	0.06	---
Macro-V-SiO ₂	24	1.14	---
Micro-V-MFI (H ₂ pre-treated)	11	0.04	70
Meso-V-SBA-15 (H ₂ pre-treated)	24	0.04	76
Macro-V-SiO ₂ (H ₂ pre-treated)	18	0.05	83

¹Determinado pela função $X = X_0 e^{-Dt}$

²Determinado por RTP-H₂

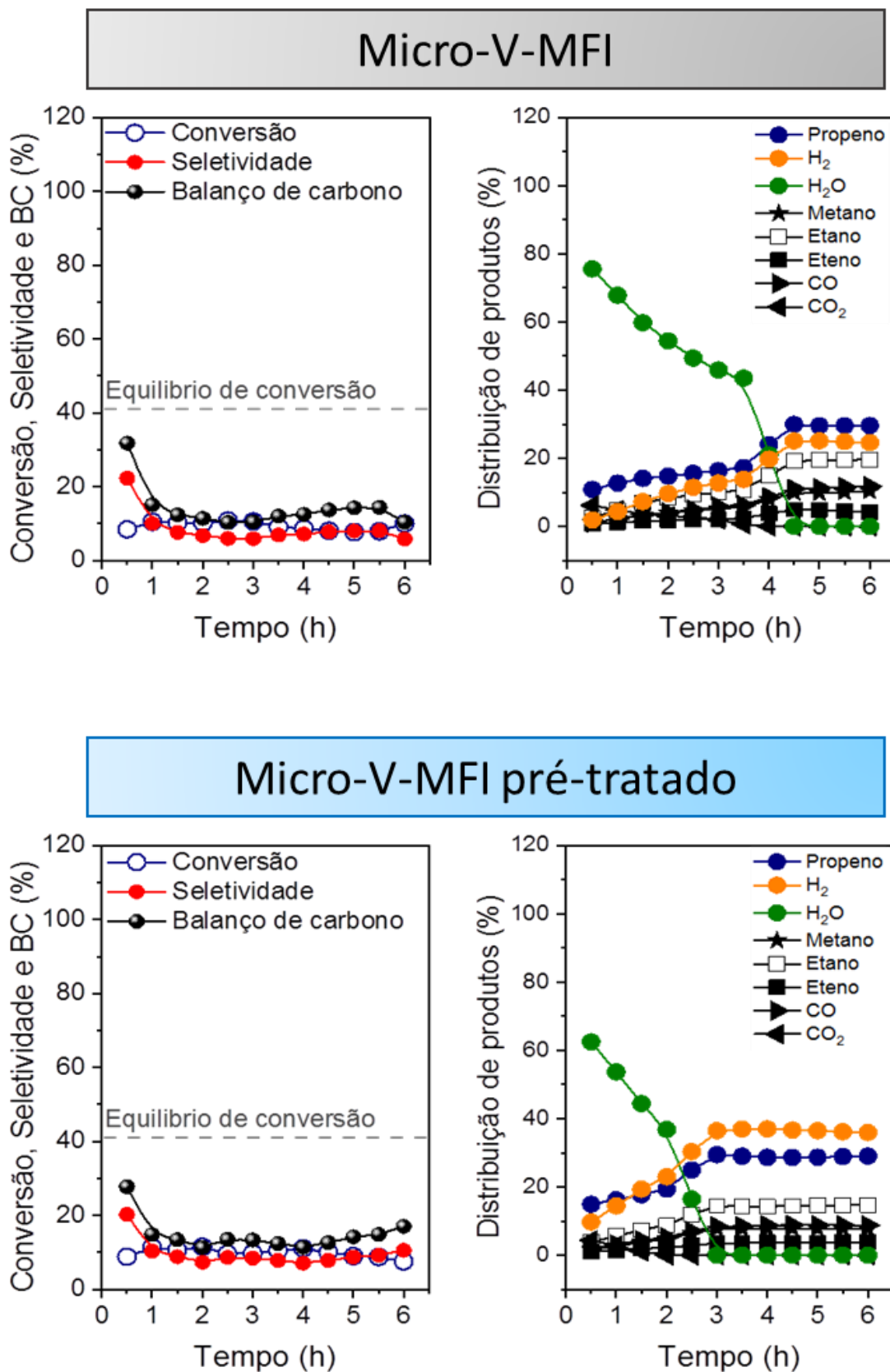


Figura 20A: Resultados dos testes catalíticos e distribuição de produtos do catalisador Micro-V-MFI sem pré-tratamento e pré-tratado com H₂ a 580 °C por 6 h.

Fonte: A autora

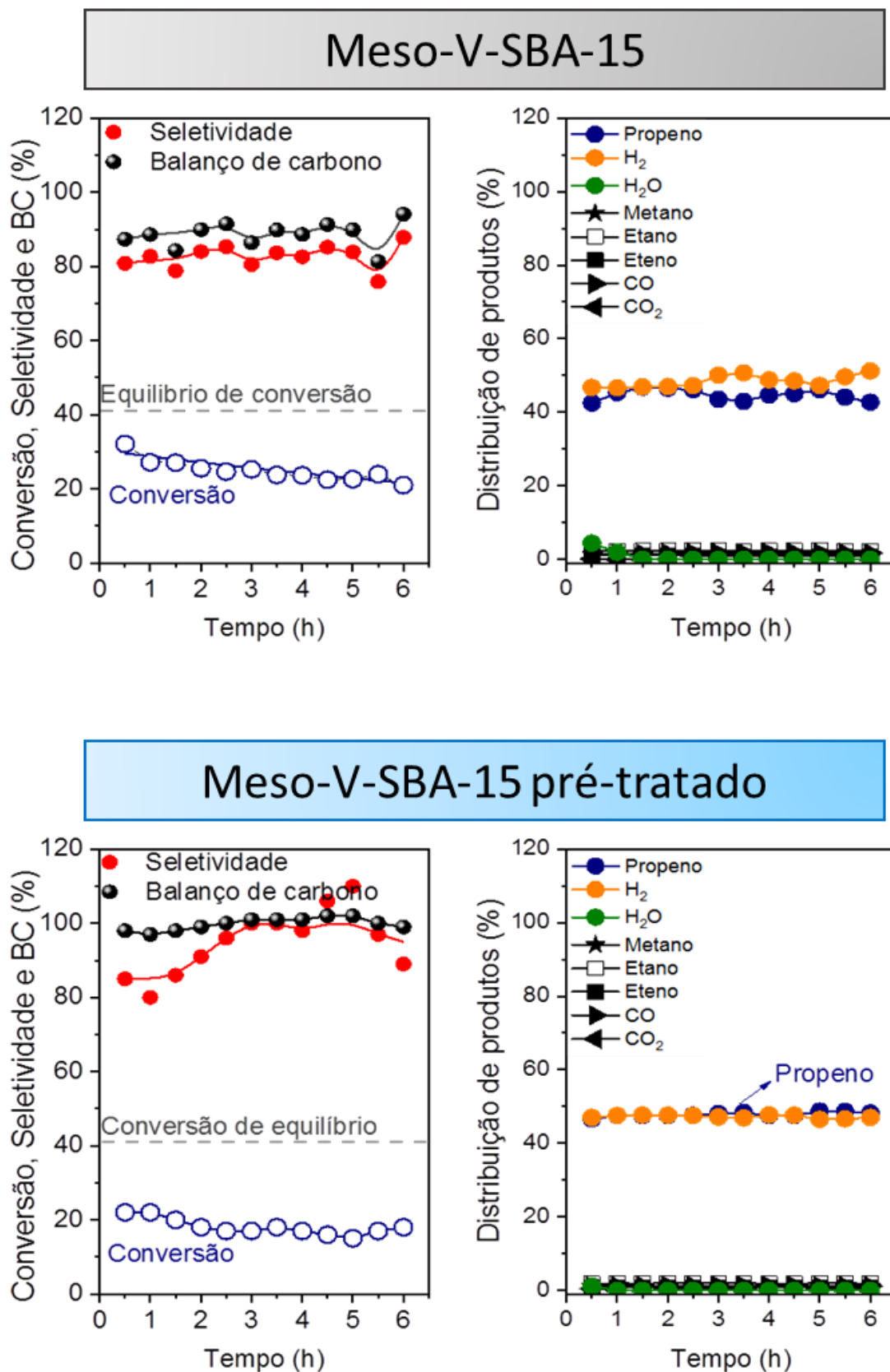
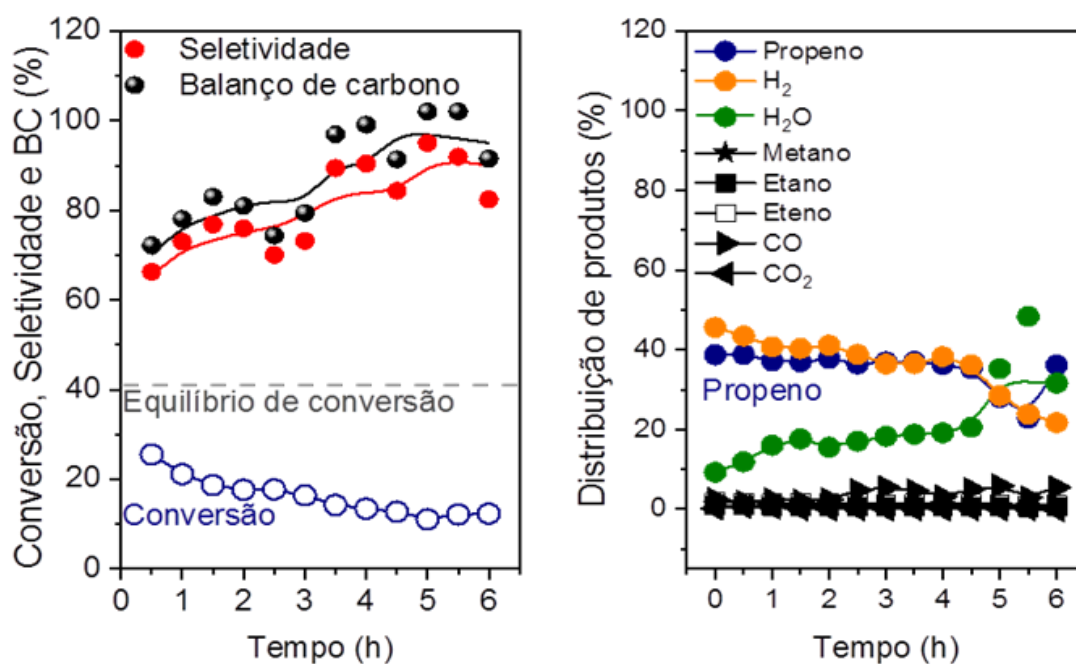


Figura 20B: Resultados dos testes catalíticos e distribuição de produtos do catalisador mesoporoso sem pré-tratamento e pré-tratados com H₂ a 580 °C por 6 h.

Fonte: A autora

Macro-V-SiO₂



Macro-V-SiO₂ pré-tratado

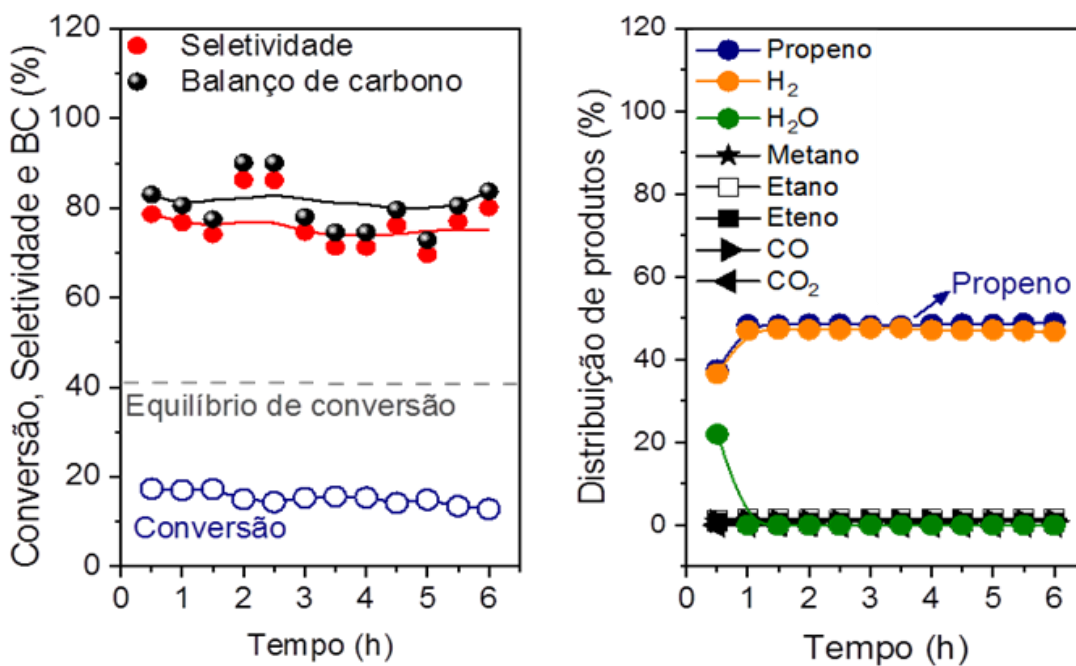


Figura 20C: Resultados dos testes catalíticos e distribuição de produtos do catalisador Macroporoso sem pré-tratamento e pré-tratado com H₂ a 580 °C por 6 h.

Fonte: A autora

Para melhor compreender o tipo de sítio que se forma durante o pré-tratamento de redução com H_2 , foi feita a análise de NH_3 -DTP para a Meso-V-SBA-15 com e sem o pré-tratamento. Zhao et. al. mostraram que amostras de VO_x tratadas com H_2 formam grupos hidroxila na superfície do catalisador. O resultado de NH_3 -DTP na Figura 21a mostrou que a dessorção de NH_3 aumentou consideravelmente após o pré-tratamento de redução o que está associado ao aumento de sítios de ácido de Brønsted devido à formação de grupo V-OH na superfície. Esse efeito é ilustrado no Esquema da Figura 21b. Embora ambas as amostras tenham a mesma porcentagem em massa de vanádio (m/m), a intensidade do pico de dessorção de amônia para a amostra reduzida foi muito maior devido a sua adsorção a um sítio ácido de Brønsted. Os íons de amônio são formados pela interação com o H^+ da hidroxila V-OH. Porém, a inserção de altas concentrações de amônia no meio, pode levar à formação de dímeros $N_2H_7^+$ e oligômeros $N_2H_7^+ \cdot nNH_3$, após a neutralização de todos os sítios. Portanto, não é possível quantificar os sítios ácidos na amostra reduzida, pois a razão 1: 1 de NH_3 : V-OH não é garantida. Mesmos assim fica confirmado o aumento nos sítios de ácido de Brønsted pela formação de V-OH na superfície do catalisador [116].

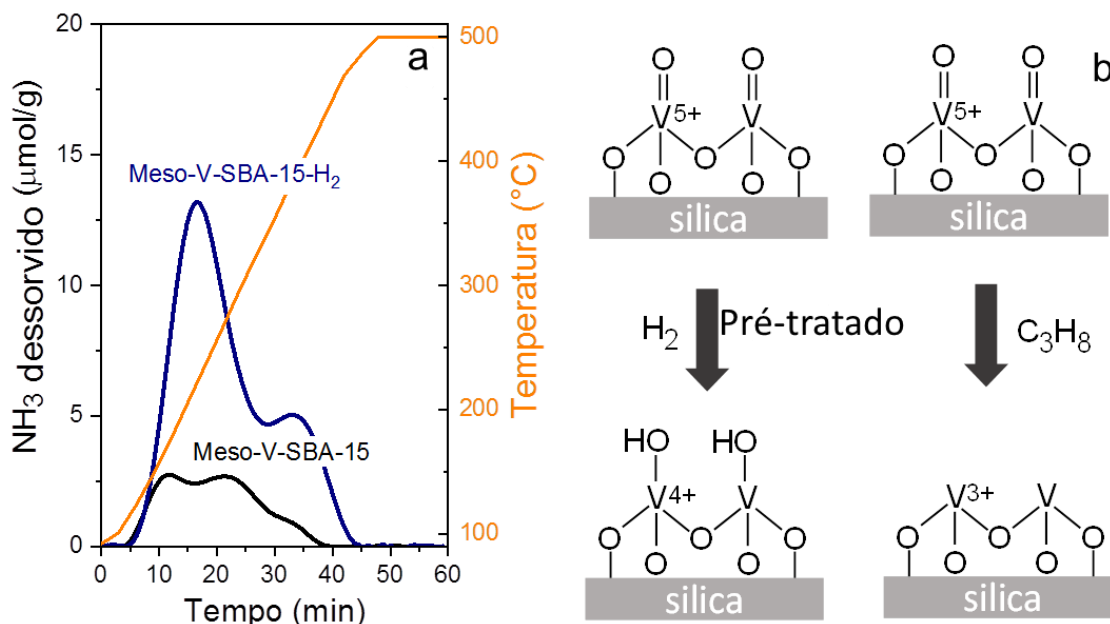


Figura 21: (a) DTP- NH_3 para a amostra Meso-SBA-15 pré-tratada e não pré-tratada (b) Esquema representativo mostrando a evolução do estado de oxidação e as espécies de superfície formadas durante o pré-tratamento e durante a reação com o propano sem o pré-tratamento.

Fonte: A autora

5.1.3. Características dos catalisadores usados:

A diminuição observada na atividade catalítica foi causada pela deposição de coque. Além disso, o pré-tratamento de redução diminuiu a formação de coque durante a reação, conforme observado nas análises termogravimétrica e elemental CHNS do catalisador usado, Figura 22. A análise termogravimétrica, na Figura 22a, permitiu medir a quantidade de coque no catalisador Meso-V-SBA-15 após 6 h de reação com e sem pré-tratamento de redução. Pode-se notar que a perda de peso para o catalisador pré-tratado com H_2 foi consideravelmente menor, indicando que a quantidade de coque depositado na superfície do catalisador sem pré-tratamento de redução após 6 h de reação foi maior. Isso explica a rápida desativação do catalisador sem pré-tratamento com H_2 . Além disso, este resultado explica o aumento da seletividade do propeno e da taxa de balanço de carbono durante o teste catalítico (Figura 20 d) do catalisador Meso-V-SBA-15 pré-tratado.

A proporção de carbono e hidrogênio presentes na Meso-V-SBA-15 após 2, 4 e 6 h de reação com e sem pré-tratamento de redução foi determinada por análise elemental CHNS (Figura 22b). Estes resultados mostram que para a Meso-V-SBA-15 não pré-tratada, a proporção de carbono oriundo da deposição de coque aumentou com o tempo de operação, o que está associado à presença de espécies V^{3+} que favorecem a formação de coque devido à forte ligação entre o propano e as espécies V^{3+} [17]. Além de o V^{3+} estar mais exposto devido à remoção do oxigênio da $V=O$, na superfície do V_2O_3 , tanto o vanádio quanto o oxigênio são considerados capazes de se ligar ao H do C-H e ao 2-propil formado pela desidrogenação do propano [8,79].

Além do aumento na deposição de coque, também foi observada uma mudança no tipo de coque formado com o tempo de reação, uma vez que a relação C/H aumenta com o passar do tempo, mostrando que menos alcanos e mais alcenos formam o coque depositado na superfície. do material não reduzido [8,17].

Já na amostra pré-tratada, a proporção de carbono foi quase constante durante as 6 h de reação. Neste caso a baixa formação de coque está relacionada à existência de grupo OH na superfície do catalisador, que faz com que os íons V^{4+} fiquem menos expostos e aumenta a dessorção de C_3H_6 , e conseqüentemente, favorece uma deposição mais lenta de coque melhorando a estabilidade catalítica

[6]. Estes resultados confirmam que a desativação da amostra não reduzida foi ocasionada pelo acúmulo de coque.

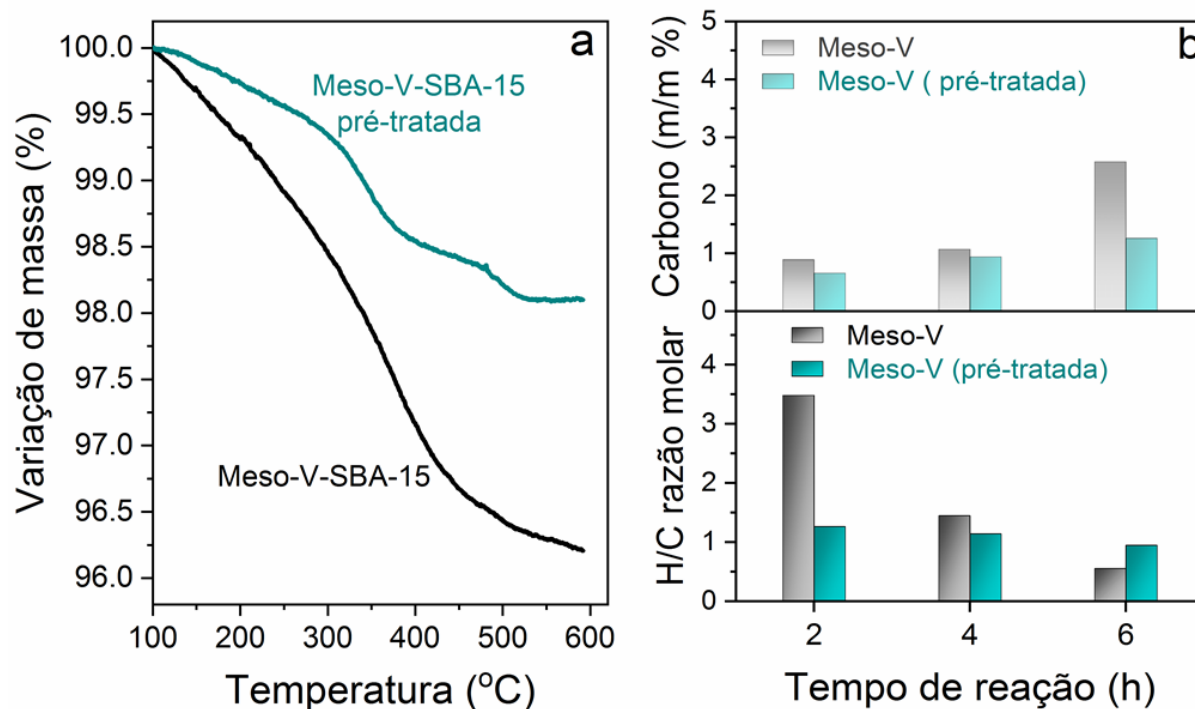


Figura 22. Análise termogravimétrica (a) e análise elementar de carbono e hidrogênio depositados a cada 2 h de reação na superfície do catalisador Meso-V-SBA-15 com e sem pré-tratamento de redução (b).

Fonte: A autora

5.1.4. Conclusões parciais

Neste estudo, foi mostrado que a impregnação dos suportes com 5% de vanádio levou à obstrução dos poros da Micro-V-MFI devido ao confinamento das espécies de VO_x nos microporos e também, pela ligação destas espécies na rede da MFI, causando perda de cristalinidade do suporte. Já a amostra Meso-V-SBA-15 teve a estrutura periódica dos mesoporos preservada após a impregnação com vanádio.

Os três catalisadores apresentaram boa dispersão do vanádio sobre a superfície do suporte e dentre as espécies de VO_x suportadas a majoritária foi a de coordenação quadrado piramidal (2D) que forma uma monocamada na superfície do suporte. Apenas na amostra Macro-V- SiO_2 foi detectado a formação de espécies octaédricamente coordenadas que formam partículas de V_2O_5 3D, que por sua vez, são menos ativas para a reação de PDH. Isto deve ter contribuído para a menor porcentagem de conversão do propano da amostra Macro-V- SiO_2 em comparação com a amostra Meso-V-SBA-15. Isso mostra que a polimerização do vanádio teve grande influência na atividade catalítica para a conversão do propano e seletividade do propeno.

A obstrução dos microporos provocou grande perda de atividade catalítica na amostra Micro-V-MFI, indicando que o acesso limitado ao vanádio prejudicou o catalisador. Já a boa acessibilidade das espécies de VO_x altamente polimerizadas nos catalisadores Meso-V-SBA-15 e Macro-V- SiO_2 favoreceram a atividade catalítica.

O pré-tratamento com H_2 suprimiu com sucesso a desativação do catalisador causada pela deposição de coque e melhorou a seletividade do propeno. Considerando que a redução das espécies de VO_x com H_2 levou à formação de V-OH na superfície do catalisador e a hidroxila ligada ao vanádio torna o V^{4+} menos exposto e também facilita a dessorção de propeno.

5.2. Silicato mesoporoso de estrutura SBA-15 impregnado com diferentes porcentagens de vanádio

Visto que o catalisador Meso-V-SBA-15 foi o que mostrou melhor desempenho catalítico, nesta etapa do trabalho foi feita a impregnação do suporte SBA-15 com diferentes porcentagens de vanádio para testar como a concentração do metal influencia o desempenho catalítico de uma amostra de SBA-15 impregnada com vanádio.

5.2.1. Características dos materiais

Aspectos relacionados a nanoestrutura das amostras (5V-SBA-15, 10V-SBA-15 e 20V-SBA-15) de SBA-15 impregnadas com 5, 10 e 20 % vanádio e a amostra composta por 5 % de óxido de vanádio fisicamente misturado com o suporte SBA-15 ((5%)-V₂O₅-SBA-15) foram avaliados por de espalhamento de raio X a baixo ângulo e as curvas estão apresentadas na Figura 23. Todas as amostras apresentaram um pico principal (d_{100}) referente ao plano [1 0 0] e dois picos menos intensos que correspondem à [1 1 0] e [2 0 0]. Estes três picos são associados com a simetria 2D hexagonal $p6mm$ típica de materiais SBA-15 com poros mesoestruturados de maneira periódica [52,117]

As curvas das amostras SBA-15, (5%)-V₂O₅-SBA-15 e 5V-SBA-15 apresentaram picos bem definidos e intensos, indicando a qualidade da estrutura periódica dos poros. Nas amostras impregnadas com 10 e 20 % de vanádio (10V-SBA-15 e 20V-SBA-15) foi observado o deslocamento da posição do pico [1 0 0] para maiores valores de q .

Com o aumento na porcentagem de vanádio impregnado é possível perceber diminuição na intensidade do pico [1 0 0], que pode ter sido provocado pela mudança de densidade eletrônica causada pelo óxido de vanádio que se encontra na superfície, e também pode indicar perda de organização na estrutura dos mesoporos [117,118]

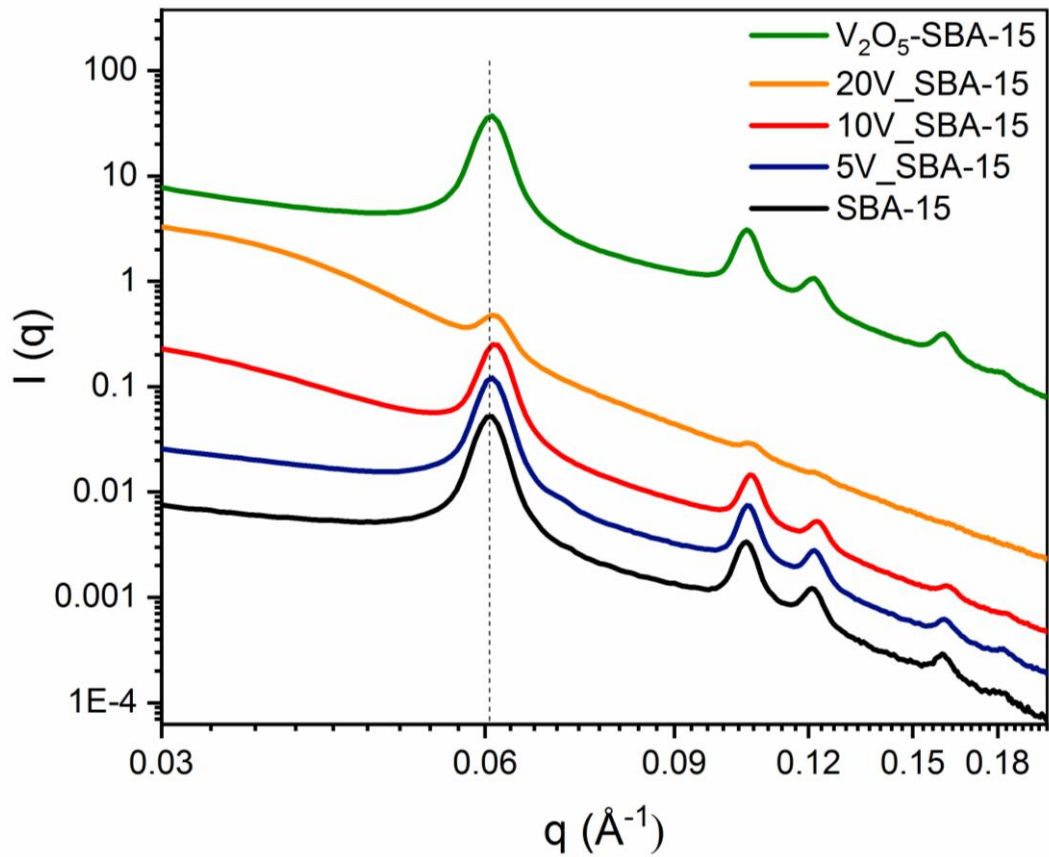


Figura 23: Espectros de raios X a baixo ângulo das amostras de vanádio suportado em SBA-15

Fonte: A autora.

O pico intenso [1 0 0] reflete um espaçamento d que corresponde ao parâmetro de célula unitária a_0 [52], os valores dos parâmetros estruturais estão apresentados na Tabela 5. Geralmente, a SBA-15 tem o diâmetro de poros variando de 8 à 10 nm e a espessura da parede entre os poros é de aproximadamente 2,4 nm [119]

A partir da posição q dos picos, ilustrados na Figura 23, é possível calcular os seguintes parâmetros [117].

- Distância entre os planos (d_{Bragg}), empregando a lei de Bragg:

$$d_{\text{Bragg}} = \frac{2\pi}{q_{\text{pico}}} \quad \text{Equação 13}$$

- Parâmetro de rede hexagonal (a_0):

$$a_0 = \frac{2d_{\text{Bragg}}}{\sqrt{3}} \quad \text{Equação 14}$$

- Espessura da parede dos poros (t):

$$t = a_0 - D_{poro}$$

Equação 15

Utilizando estas equações acima foram obtidos os seguintes valores para os parâmetros estruturais das amostras, que estão apresentados na Tabela 5. [117]

Nota-se que a espessura da parede que separa os mesoporos aumenta à medida que a porcentagem de vanádio impregnado na estrutura aumenta. No entanto, na amostra 20V-SBA-15 a parede entre os poros deixa de existir, devido ao alargamento do diâmetro dos mesoporos provocado pelo excesso de vanádio ocluído dentro destes poros. Este alargamento pode ser melhor observado nas curvas de diâmetro médio de poros (Figura 26), obtidas pela equação de BJH.

Tabela 5: Propriedades físicas e estruturais das amostras SBA-15 e 5V_SBA-15

Amostra	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	D_{BJH}^* (nm)	t (nm)
SBA-15	10,4	11,9	8,0	3,9
5V-SBA-15	10,3	11,9	7,9	4,0
10V-SBA-15	10,2	11,8	7,6	4,2
20V-SBA-15	10,2	11,8	13,7	-18

*Diâmetro médio de poro calculado por BJH dos dados obtidos pela análise de fisissorção de N₂

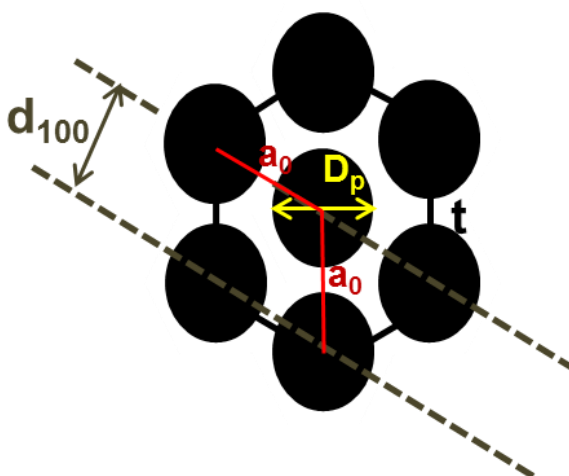


Figura 24: Esquema representativo dos parâmetros obtidos pelos cálculos mostrados acima.

Fonte: Adaptado de Abreu, 2019 [1].

As isotermas de fisissorção de N_2 apresentadas na Figura 25 fornecem informações sobre a textura porosa das amostras de SBA-15 impregnadas com diferentes porcentagens de vanádio. As amostras apresentaram isotermas do tipo IV com histerese H1, que é caracterizada pelo patamar formado na região de alta pressão relativa com um laço vertical entre as curvas de adsorção e dessorção. Este tipo de histerese é característica de materiais mesoporosos compostos por canais cilíndricos de secção transversal regular [99]. É possível perceber que com o aumento da porcentagem de vanádio na amostra a histerese se forma em valores de pressão relativa (p/p_0) maior, mas sem perder o formato da histerese H1, indicando que a textura porosa da SBA-15 foi preservada. O volume de N_2 adsorvido é menor nas amostras com maior porcentagem de vanádio devido à diminuição do volume dos canais cilíndricos, o que provoca também redução da área específica de superfície, cujos valores estão na Tabela 6. A considerável diminuição no volume total de poros à medida que aumenta a porcentagem de vanádio nas amostras, confirma o preenchimento dos poros da SBA-15 com espécies de VO_x durante a impregnação. Os valores apresentados para o volume de microporo das amostras, calculados pelo método de espessura estatística (t_{plot}), mostra que além dos mesoporos, as espécies de vanádio ocupam também os microporos da SBA-15 [120]. A amostra 20V-SBA-15 apresentou aumento no diâmetro médio de poros da SBA-15, que pode ter sido provocado pelo excesso de vanádio nos poros, levando estes à deformação, ou pela ligação de vanádio na rede da SBA-15 [1].

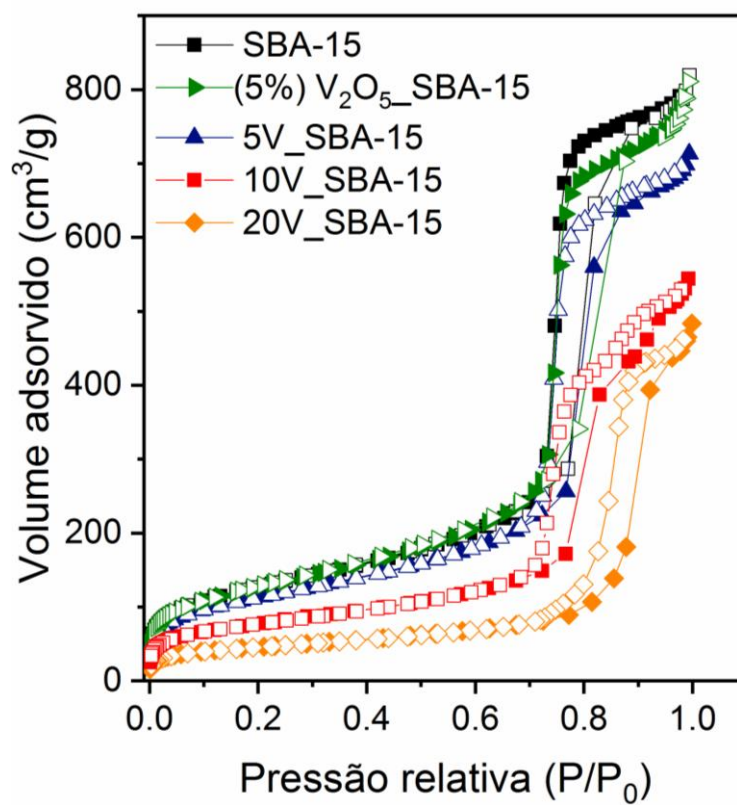


Figura 25: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e diâmetro médio de poros das amostras de vanádio suportado em SBA-15

Fonte: A autora

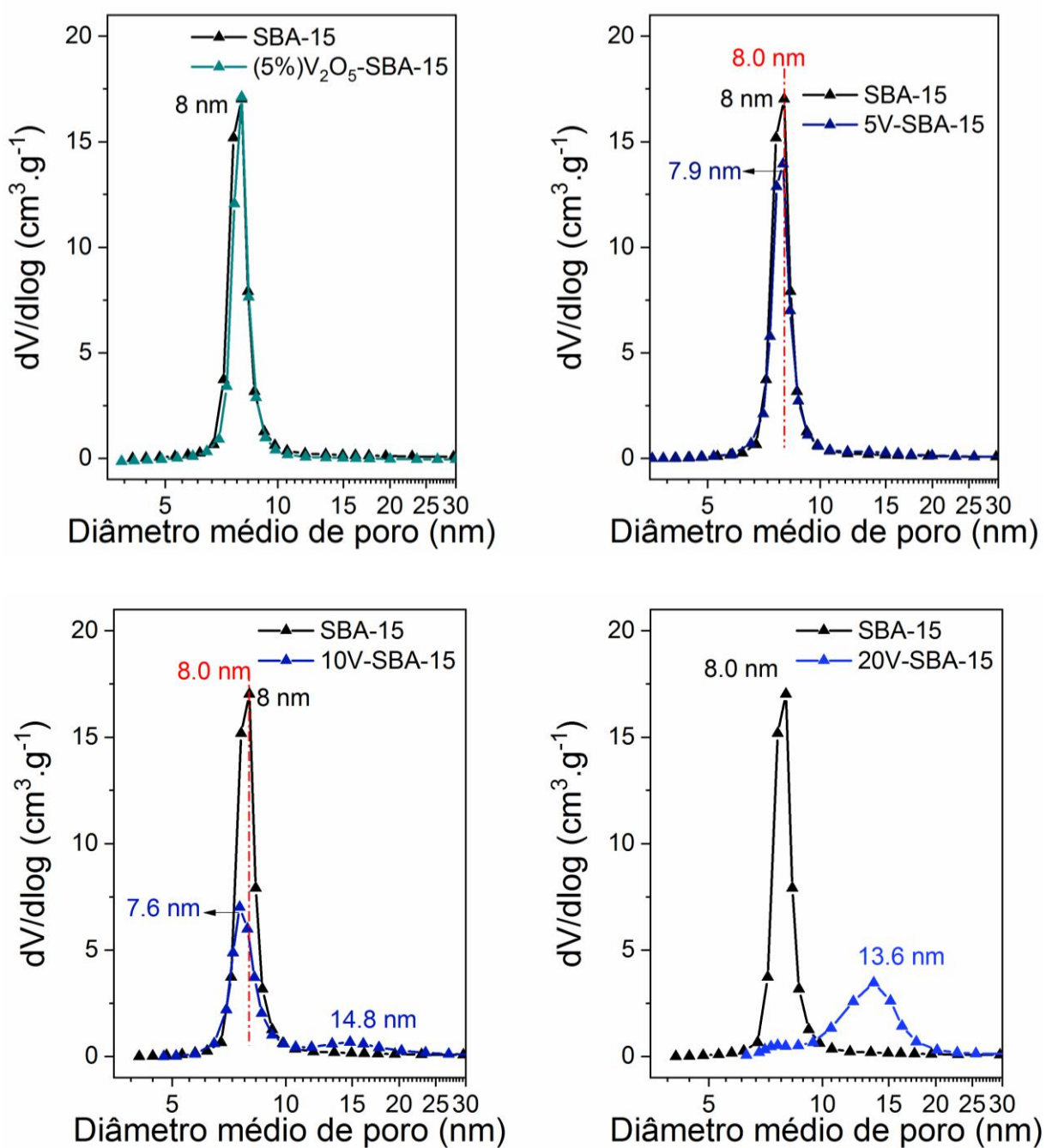


Figura 26: Diâmetro médio de mesoporos das amostras de SBA-15 impregnada com 5, 10 e 20 % de vanádio e da amostra de óxido de vanádio macerada com a SBA-15.

Fonte: a autora.

Table 6: Propriedades físicas e estruturais das amostras de SBA-15 impregnadas com diferentes porcentagens de vanádio

Amostra	S_{BET} (m^2/g) ^a	Volume de poro total (mL/g)	Volume de microporo (mL/g) ^b	Diâmetro médio de poro (nm) ^c
SBA-15	460	1,16	0,09	8,0
5V-SBA-15	406	0,98	0,08	7,9
10V-SBA-15	273	0,67	0,05	7,6 e 14,8
20V-SBA-15	162	0,21	0,03	13,7
(5%)- V_2O_5 -SBA-15	464	1,14	0,09	8,0

A difratometria de raios X foi usada para identificar fases cristalinas de V_2O_5 nas amostras. Pode ser observado nos difratogramas, que todas as amostras de SBA-15 possuem dois picos largos, um em 11° e outro em 22° de 2θ que são atribuídos à forma não cristalina da SBA-15.

Nos difratogramas das amostras de SBA-15 impregnadas com diferentes porcentagens de vanádio, apresentados na Figura 27, é possível perceber que na amostra 5V-SBA-15 o vanádio está bem disperso, pois não foram detectados picos referentes à cristais de V_2O_5 , já na amostra de 10V-SBA-15 é possível notar que pequenos picos de difração nas posições de 20° , 26° e 30° de 2θ , referentes aos três picos mais intensos de V_2O_5 cristalino. Isto indica que uma pequena quantidade de cristais de V_2O_5 começa a se formar quando a SBA-15 é impregnada com 10% de vanádio [21]. Já a amostra 20V-SBA-15 apresentou picos bem definidos de cristais de óxido de vanádio em seus difratogramas, indicando que uma quantidade significativa de V_2O_5 cristalino se formou na superfície do catalisador 20V-SBA-15.

Na (5%) V_2O_5 -SBA-15 é notável a presença de dois sólidos distintos, a SBA-15 e o óxido de vanádio puro. Como apenas 5 % de V_2O_5 foi misturado à SBA-15, os picos referentes os cristais de óxido de vanádio apresentam baixa intensidade, enquanto que os picos referentes à SBA-15, que é o sólido majoritário, estão bem definidos no difratograma desta amostra.

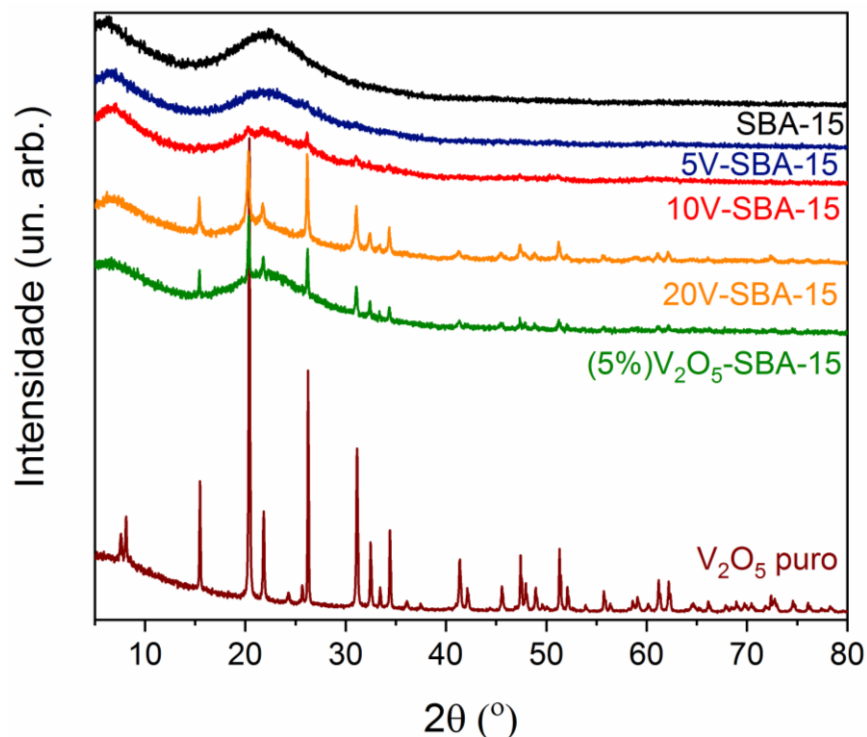


Figura 27: Difratogramas de raios X das amostras de SBA-15 impregnadas com diferentes porcentagens de vanádio e do padrão óxido de vanádio puro

Fonte: A autora

Analisando as imagens de mapeamento obtidas por EDX, apresentadas na Figura 28, nota-se que nas amostras impregnadas, além das espécies de vanádio alojadas nos poros, como foi visto nos resultados de fisissorção, existem espécies de vanádio espalhadas na superfície externa da SBA-15. À medida que a porcentagem de vanádio impregnado na amostra aumentou, notou-se maior quantidade de vanádio na parte externa do suporte. Na amostra (5%)V₂O₅-SBA-15, onde a SBA-15 foi fisicamente misturada ao óxido de vanádio puro, por meio de maceração, observa-se que, o V₂O₅ ficou bem espalhado entre a SBA-15, podendo ser favorável para o desempenho catalítico deste material.

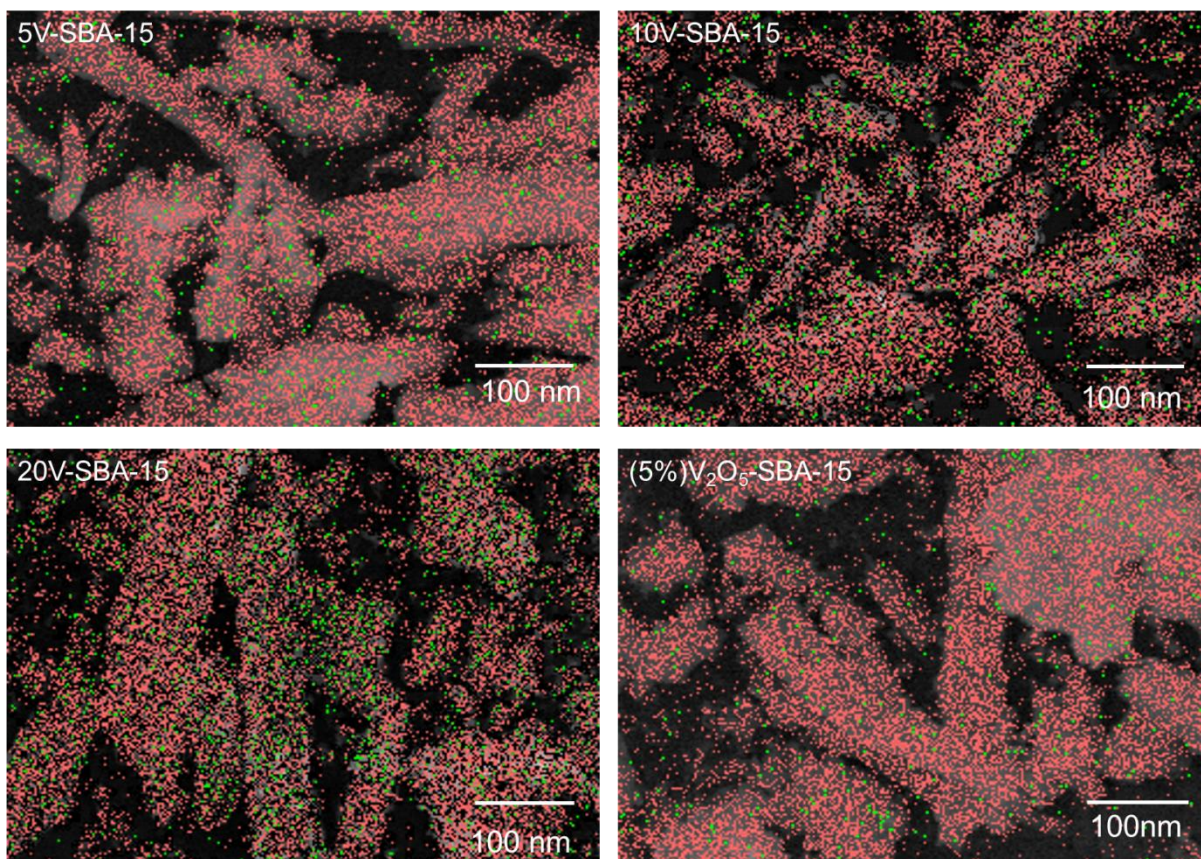


Figura 28: Análise elemental do Si (em vermelho) e do V (verde) na superfície das amostras de SBA-15 impregnadas com diferentes porcentagens de vanádio e na (5%)V₂O₅-SBA-15.

Fonte: A autora.

Os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis das amostras de SBA-15 impregnadas com diferentes porcentagens de vanádio e da amostra de referência (SBA-15 misturada com 5% de óxido de vanádio puro) estão apresentados na Figura 29. Os espectros foram divididos em 3 regiões sinalizadas por I, II e III, que são referentes às respectivas faixas de comprimento de onda do espectro, onde se encontram as espécies de vanádio tetraédricas pouco polimerizadas, as de estrutura piramidal de base quadrada que formam mono camada 2D na superfície do suporte e as espécies de V₂O₅ octaédricas 3D que formam os cristais de óxido de vanádio [21].

Nos espectros das amostras com 10 e 20 % de vanádio impregnados em SBA-15 é observado um perfil onde a absorbância das bandas na região que representa as espécies de VO_x tetraédricas foi consideravelmente menor que a região de espécies quadrado piramidal 2D altamente polimerizadas. Isto indica que as espécies altamente polimerizadas de VO_x são predominantes na superfície destes catalisadores e formam monocamadas de vanádio na superfície. Foi possível perceber, também, o surgimento de um ombro em 483 nm (região III), indicativo da presença das espécies de VO_x octaédricas tridimensionais que levam à formação de cristais de V_2O_5 na superfície dos catalisadores [21,89]. Este ombro ficou mais evidente na amostra contendo 20% de vanádio, indicando a presença de mais cristais de vanádio na superfície, como também foi observado nos difratogramas de raio X da Figura 27.

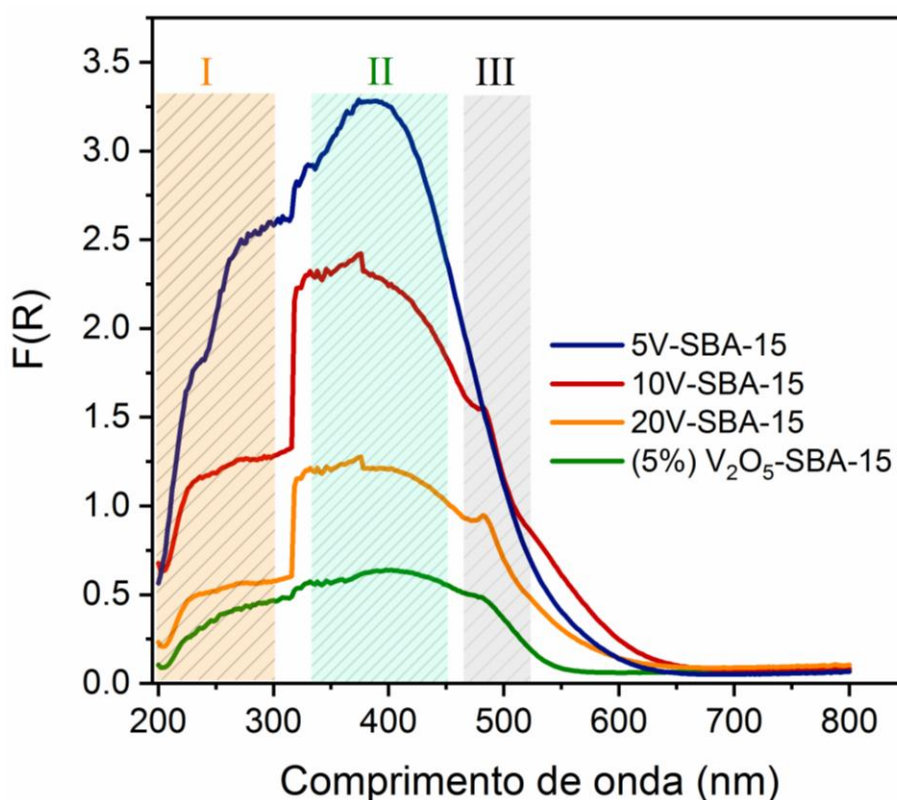
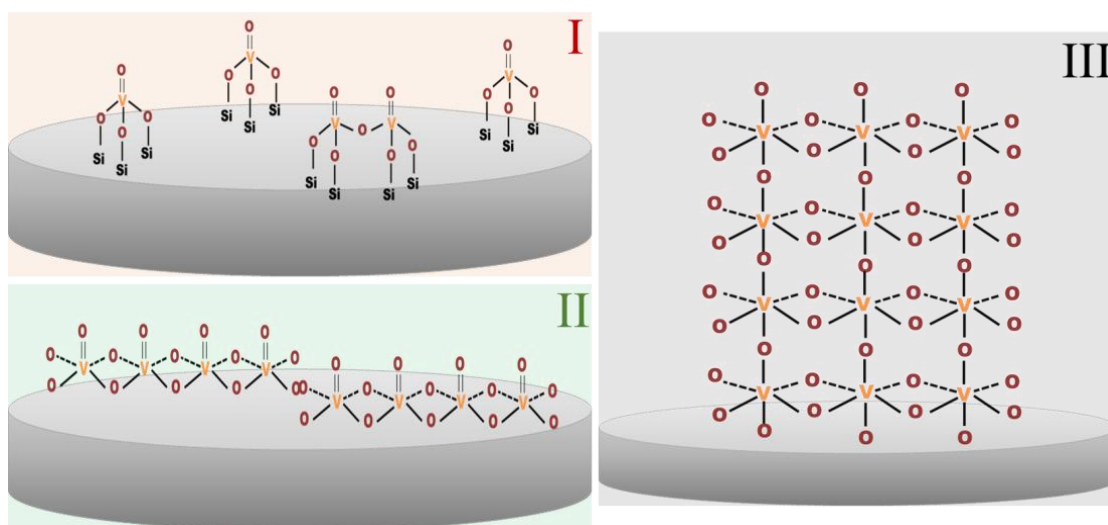


Figura 29: Espectro de reflectância difusa na região do UV-Vis das amostras de SBA-15 impregnadas com diferentes porcentagens de vanádio e da amostra de SBA-15 macerada com o óxido de vanádio puro.

Fonte: A autora.



Esquema 5: Espécies de vanádio presentes nas regiões I, II e III dos espectros de reflectância difusa de UV-Vis.

Fonte: A autora

Os espectros de transmitância na região do infravermelho das amostras de SBA-15 suportadas com vanádio apresentados na Figura 30 contém bandas em 1087, 797 e 430 cm^{-1} que são referentes à vibração de estiramento simétrico e assimétrico da ligação Si-O-Si e de deformação de ligação Si-O do silício tetraédrico, respectivamente [69]. O espectro de óxido de vanádio apresentou bandas em 800 e 1010 cm^{-1} que são referentes à vibração de estiramento da ligação O-V⁵⁺. A banda em 478 cm^{-1} representa a vibração da ligação V-O-V simétrica e vem acompanhada da banda localizada em 591 cm^{-1} associada à vibração assimétrica desta ligação [121,122]

É possível observar que no espectro da amostra 20V-SBA-15 o surgimento de um ombro em 1010 cm^{-1} que é referente à vibração da ligação V⁵⁺-O do óxido de vanádio. E nos espectros da 10V-SBA-15 e da 20V-SBA-15 é possível notar a presença da banda em 2361 cm^{-1} que evidencia a presença de óxido de vanádio. Outra mudança causada pelo óxido de vanádio, é o deslocamento da banda em 450 cm^{-1} , que é referente à vibração simétrica da ligação V-O-V.

Além de todas essas mudanças ocorridas no espectro da amostra 20V-SBA-15, é também, observada a formação de uma banda em 940 cm^{-1} que está relacionada à vibração do modo de estiramento de uma unidade do grupo SiO₄

ligada ao íon de vanádio levando à ligação V-O-Si. A existência desta banda indica a integração do vanádio na rede da SBA-15 [123].

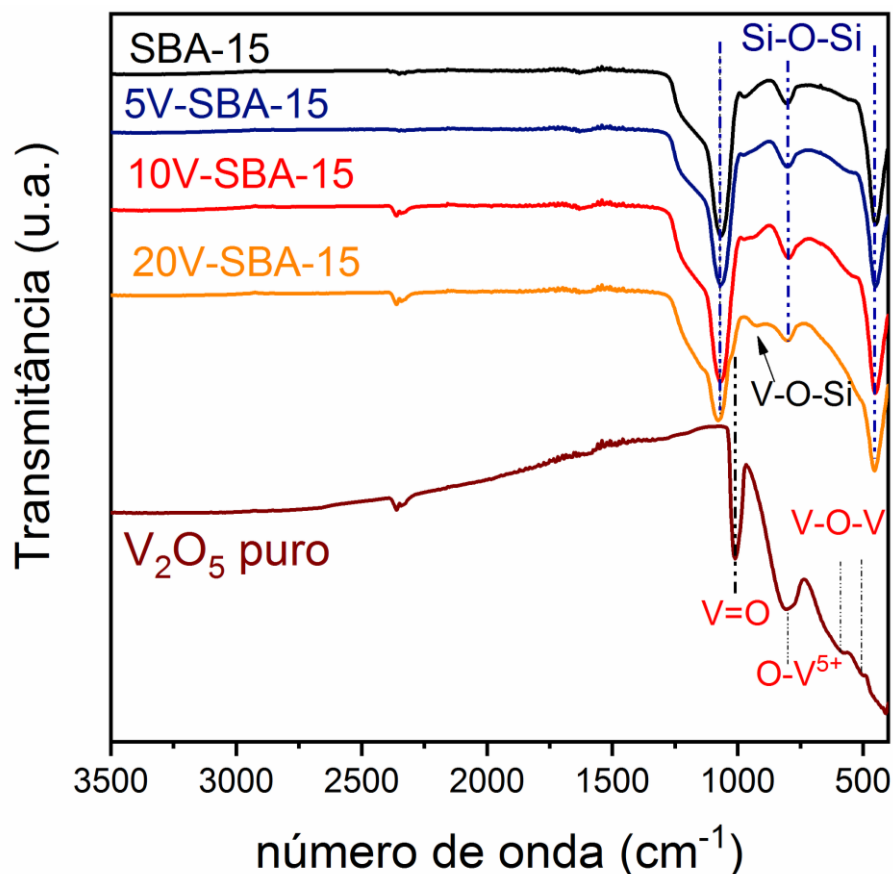


Figura 30: espectros de transmissão no infravermelho com transformada de Fourier

Fonte: A autora

Os espectros de RMN das amostras de SBA-15 impregnadas com diferentes porcentagens de vanádio são apresentados na Figura 31. Nas amostras impregnadas com 10% e 20% de vanádio, quando comparadas com a amostra de SBA-15 pura, verifica-se o mesmo padrão observado anteriormente para as amostras Micro-MFI e Micro-V-MFI, onde a ressonância principal se deslocou para valores menores, isto é, para a região de Q4, que representa as espécies (Si(OSi)₄) [111]. Este deslocamento pode ser relacionado ao aumento do pico em -107 ppm referente à ligação das espécies de vanádio na rede da SBA-15, e a diminuição do pico existente em -102 ppm, referente às espécies de (Si(SiO)₃(OH)) [104]. Este

fenômeno pode ser melhor observado quando é feita a deconvolução das ressonâncias observadas experimentalmente [124].

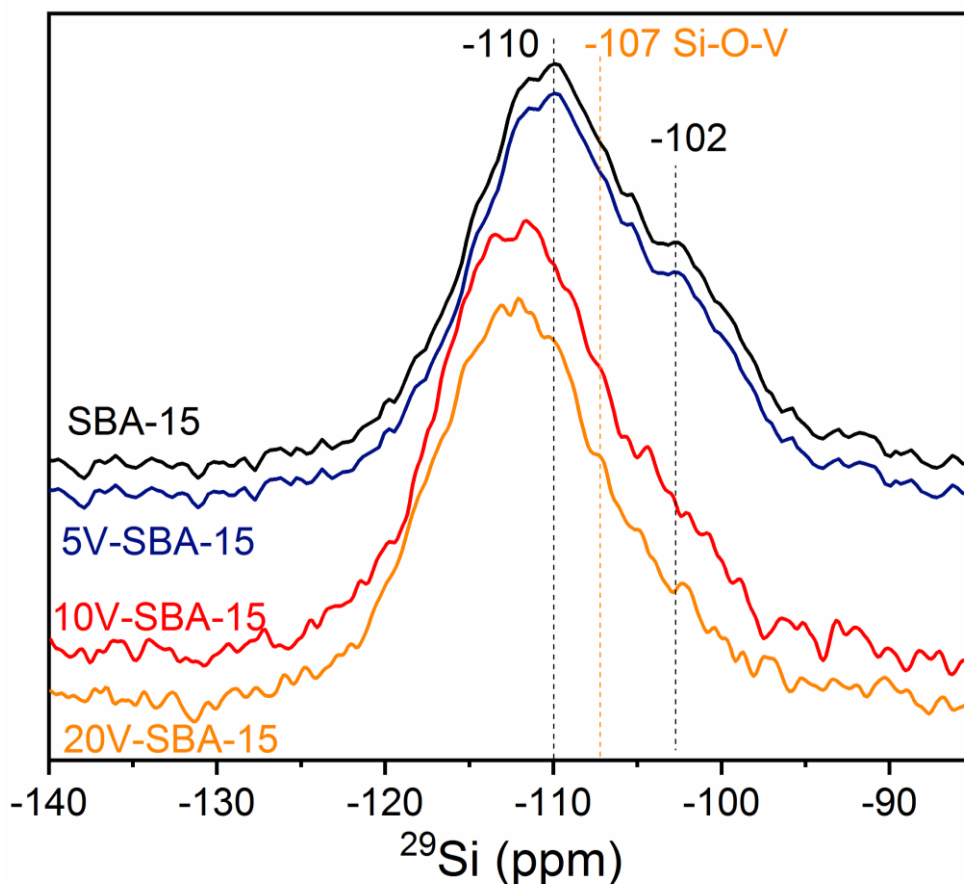


Figura 31: Espectros de ressonância magnética nuclear de Si das amostras de SBA-15 impregnadas com vanádio

Fonte: A autora.

Analisando a Figura 32 e a Tabela 7, fica notável a diminuição das áreas das ressonâncias referentes às espécies Q3 ($\text{Si}(\text{SiO})_3\text{OH}$) e Q2 ($\text{Si}(\text{SiO})_2(\text{OH})_2$) [111]. Assim como foi observado anteriormente nas amostras microporosas, o excesso de vanádio na SBA-15 provocou além do deslocamento do pico de RMN, aumento na quantidade das espécies Q4 e diminuição das espécies Q3, que pode estar relacionado à ligação do vanádio ao silício da rede através dos grupos silanóis da superfície [13,36].

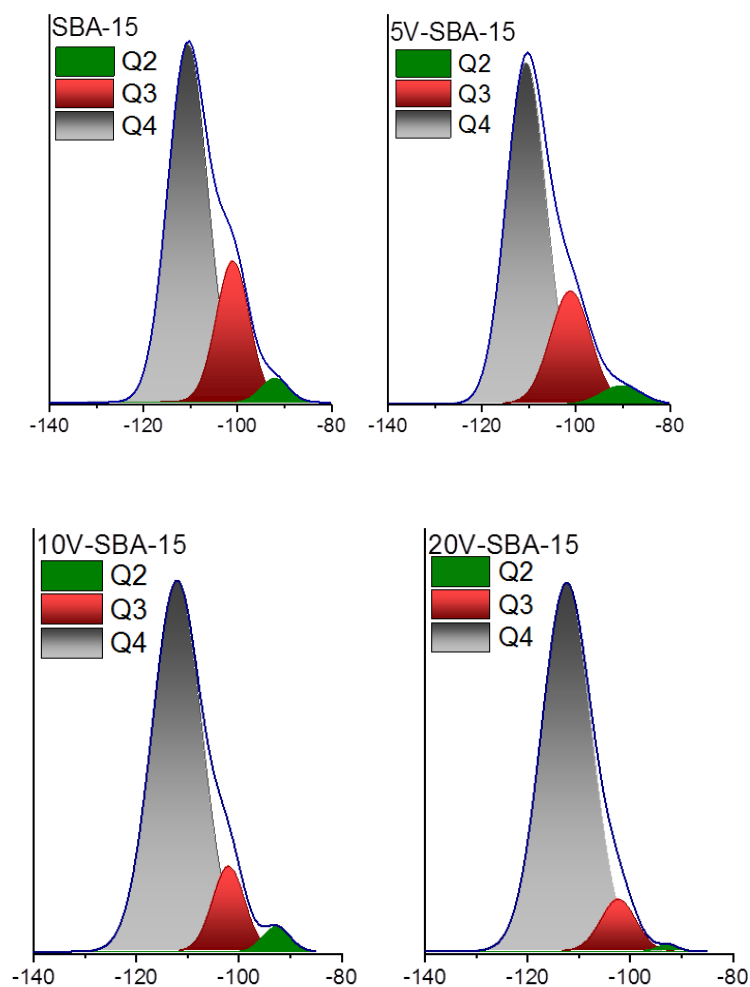


Figura 32: Deconvolução dos picos das espécies Qn presentes nos espectros de RMN de Si das amostras de SBA-15 impregnadas com vanádio

Fonte: A autora

Tabela 7: porcentagem das espécie Qn nas amostras de SBA-15 impregnadas com vanádio

Amostra	Q4 (%)	Q3 (%)	Q2 (%)
SBA-15	73	24	3
5V-SBA-15	72	24	4
10V-SBA-15	84	17	2
20V-SBA-15	90	9	1

5.2.2. Testes catalíticos:

Já foi observado na seção anterior, que a amostra mesoporosa (Meso-V-SBA-15), que aqui recebeu o nome de 5V-SBA-15, apresentou desempenho catalítico bem melhor que as demais amostras. Na intenção de explorar melhor o desempenho catalítico da SBA-15 suportada com vanádio, amostras impregnadas com 10 e 20 % de vanádio e uma amostra de referência contendo 5% de V_2O_5 macerados com SBA-15, foram testadas nas mesmas condições catalíticas da seção anterior.

Os catalisadores foram testados com e sem pré-tratamento de redução, na reação de PDH a 580 °C. Os resultados da conversão do propano, seletividade para o propeno, balanço de carbono e distribuição dos produtos da reação, obtidos durante 6 h de reação com os catalisadores 5V-SBA-15, 10V-SBA-15, 20V-SBA-15 e (5%) V_2O_5 -SBA-15 estão apresentados nos gráficos das Figuras 33A, 33B, 33C e 33D, respectivamente, e os valores obtidos para a conversão de propano no tempo zero (X_0) e para o coeficiente de desativação (D) do catalisador ao longo de 6 h de reação estão apresentados na Tabela 8.

Para todas as amostras sem o pré-tratamento, foi observado uma queda na taxa de atividade catalítica ao longo da reação, indicando que os catalisadores sofreram desativação durante a reação. Este fenômeno já foi visto em diversos trabalhos, onde foi observado que a reação de desidrogenação do propano leva à formação de coque, que fica depositado na superfície do material provocando a desativação deste [8,11,17,19,88].

O aumento de 5 para 10 % em massa de vanádio na superfície da SBA-15 fez com que a conversão inicial do propano aumentasse 10 %, no entanto a seletividade para o propeno durante o tempo de reação caiu mais de 30 %, o que é desfavorável para a reação catalítica, estes resultados estão apresentados nos gráficos de teste catalítico das amostras 5V-SBA-15 e 10V-SBA-15 sem pré-tratamento, nas Figuras 33A e 33B. Este resultado vai de acordo com o que foi observado por Mitran et. al., segundo este estudo o aumento na porcentagem de vanádio causou o aumento da proporção de espécies piramidais de base quadrada, que é mais ativa para a reação de ODHP, enquanto as espécies tetraédricas pouco polimerizadas são mais seletivas para o propeno [21].

O aumento da quantidade de vanádio para 20 % em massa provocou a diminuição da conversão catalítica do propano para abaixo de 20 %, e embora a seletividade para o propeno tenha sido acima de 80 % o coeficiente de desativação (D) deste material foi de 0,2, que é um valor muito acima do observado para os demais catalisadores, Tabela 8. Por isso, a desativação deste catalisador ocorreu rapidamente logo nas primeiras horas de reação, como pode ser visto no gráfico de teste catalítico da amostra 20V-SBA-15 sem pré-tratamento na Figura 33C. Neste caso, como a textura porosa da SBA-15 foi modificada, causando considerável diminuição na área específica de superfície (Tabela 6), e consequentemente, a capacidade de adsorção do material diminuiu e a sua atividade catalítica acabou sendo prejudicada. Além disso, nos resultados de caracterização da amostra 20V-SBA-15 foi detectada a formação de uma quantidade considerável cristais de V_2O_5 na superfície do suporte, estas espécies são menos ativas e uma das grandes desvantagens em usá-las como catalisador é que apenas os átomos de vanádio da superfície do cristal atuam como sítio ativo [11,15,20].

Na Tabela 8 e Figura 33D foi observado que para a amostra (5%) V_2O_5 -SBA-15, onde existe exclusivamente cristais de V_2O_5 misturados fisicamente com a SBA-15, a atividade catalítica desta amostra sem pré-tratamento no tempo zero teve valor próximo ao obtido para a 20V-SBA-15, no entanto a (5%) V_2O_5 -SBA-15 apresenta alta estabilidade catalítica ao longo da reação, com coeficiente de desativação de 0,04 e a seletividade para o propeno se manteve próxima a 70 %, já a seletividade para o propeno na amostra 20V-SBA-15 aumentou com o tempo de reação, o que pode estar relacionado à baixa porcentagem de conversão do propano [19]. A estabilidade catalítica da (5%) V_2O_5 -SBA-15 pode estar relacionada ao alojamento do coque formado dentro dos mesoporos da SBA-15, deixando livre a superfície do óxido de vanádio que está atuando como catalisador [4]. Vale a pena informar que o óxido de vanádio puro foi testado nas condições desta reação e apresentou atividade catalítica nula. Entretanto, os resultados de fisissorção de N_2 da amostra (5%) V_2O_5 -SBA-15 (Tabela 6) mostra que a área específica de superfície do óxido de vanádio representa apenas 4 m²/g. Isso mostra que além da espécie de vanádio, o espalhamento desta espécie em um material de alta área de superfície, como a SBA-15 também interferiu no comportamento do catalisador.

Nas amostras (5%)V₂O₅-SBA-15 e 10V-SBA-15 sem pré-tratamento com H₂, foi observado por meio da análise de distribuição dos produtos nas Figuras 33 B e 33 D, a formação de H₂O no início da reação, que segundo Xiong, et. al., indica a ocorrência de reação oxidativa (ODHP) associada à remoção de átomos de oxigênio das espécies de VO_x presentes na superfície do catalisador prioritária [17]. Isso leva à redução do V⁵⁺ para V³⁺, que por sua vez, aumenta a formação de coque devido à forte interação entre as espécies de V³⁺ e o C₃H₆, dificultando a dessorção [8]. Nota-se também, que a proporção de propeno e H₂ em relação aos demais produtos, aumenta à medida que a de H₂O diminui e isso ocorre por que a reação de ODHP forma mais coque do que a de DHP. Consequentemente a porcentagem de balanço de carbono para de cair à medida que a ODHP vai deixando de ser a reação prioritária[8].

Analizando os valores da Tabela 8 nota-se que quando submetidas ao pré-tratamento de redução, as amostras 5V-SBA-15, 10V-SBA-15 e (5%)V₂O₅-SBA-15 apresentaram diminuição na porcentagem de conversão inicial de propano (X₀) e no coeficiente de desativação (D), indicando queda de atividade catalítica e aumento da estabilidade catalítica ao longo da reação. Já a amostra 20V-SBA-15 pré-tratada apresentou valor de X₀ muito próximo da amostra sem pré-tratamento, enquanto que o valor de D diminuiu pela metade, isto mostra que o pré-tratamento foi bastante favorável para esta amostra.

Nos gráficos da Figura 33B pode-se observar que a seletividade para o propeno aumentou aproximadamente 20 % para a 10V-SBA-15 pré-tratada com H₂. Já nas amostras 5V-SBA-15 e 20V-SBA-15 pré-tratadas (Figuras 33A e 33C, respectivamente) a seletividade diminuiu. No caso da amostra (5%)V₂O₅-SBA-15 (Figura 33D) a seletividade para o propeno no início da reação foi de 80 %, no entanto esta seletividade, assim como a porcentagem de balanço de carbono, diminuíram drasticamente para aproximadamente 50% na primeira hora de reação e em seguida se manteve estável até o final da reação. Isto pode ser explicado pela predominância da reação ODHP, que leva à maior formação de coque, nas primeiras horas de reação, seguida da predominância da reação de PDH no restante da reação.

Observou-se apenas para a amostra (5%)V₂O₅-SBA-15 pré-tratada com H₂ a formação de água no início da reação (Figura 33D), que por sua vez foi maior do que para a amostra não pré-tratada. Este comportamento pode estar relacionado à não redução de parte das espécies de vanádio V₂O₅ cristalinas, uma vez que estas são reduzidas à temperaturas mais altas. Ou então, a formação de H₂O pode ser atribuída à reação do C₃H₈ com o sítio V-O-V, uma vez que, na estrutura cristalina de V₂O₅ a quebra da ligação C-H do propano adsorvido (C₃H₈^{*}) pode ocorrer tanto no sítio V=O quanto no sítio V-O-V [17].

Tabela 7: Porcentagem de atividade em tempo zero e coeficiente de desativação dos catalisadores testados com e sem pré-tratamento de redução

Amostra	X ₀ ¹ (%)	D ¹ (h ⁻¹)
5V-SBA-15	29,9	0,06
10V-SBA-15	40,7	0,06
20V-SBA-15	19,7	0,2
(5%)V ₂ O ₅ -SBA-15	20,3	0,04
5V-SBA-15 (H ₂ pré-tratado)	23,7	0,04
10V-SBA-15 (H ₂ pré-tratado)	26,1	0,05
20V-SBA-15 (H ₂ pré-tratado)	19,3	0,1
(5%)V ₂ O ₅ -SBA-15 (H ₂ pré-tratado)	10,9	0,01

¹Determinado pela função $X = X_0 e^{-Dt}$

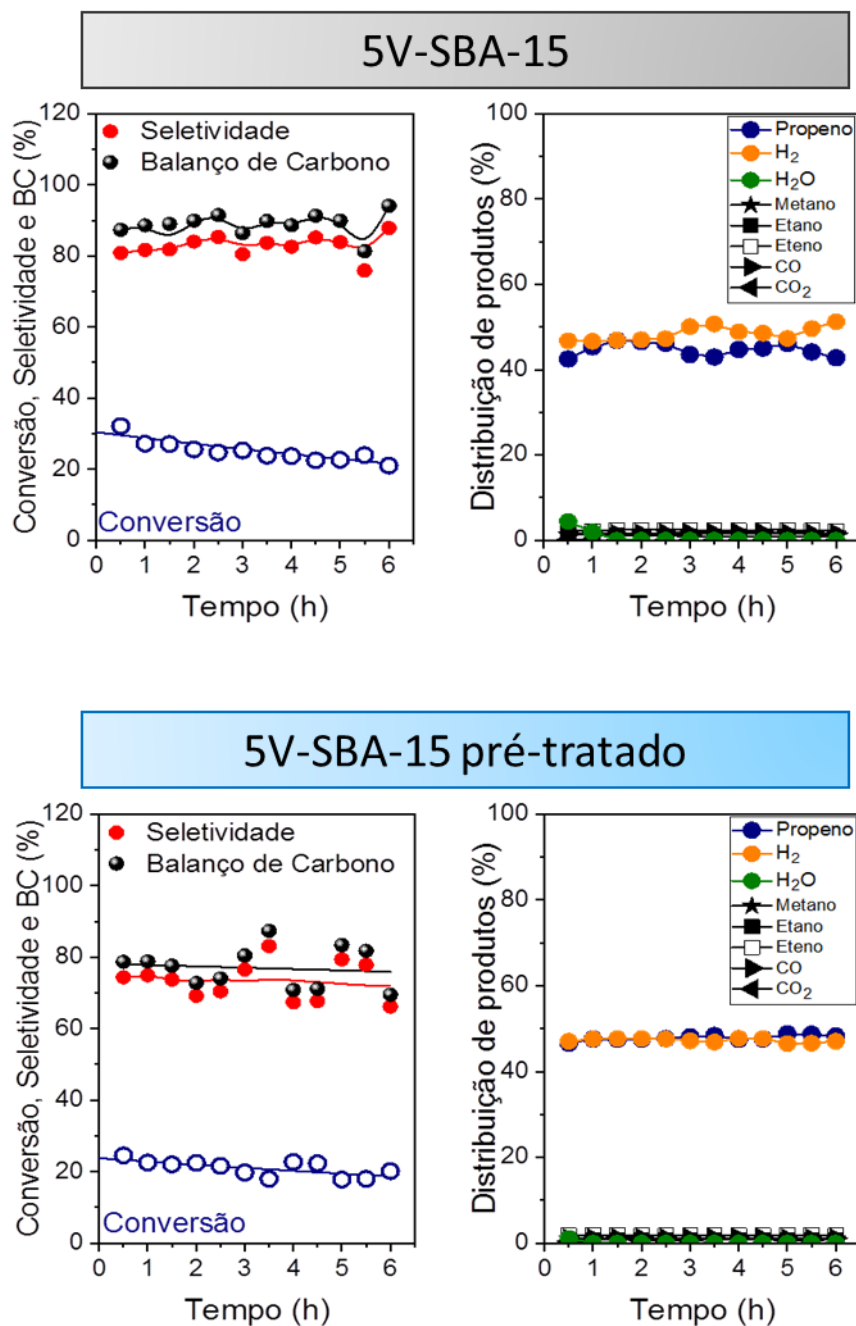


Figura 33A: Resultados do teste catalítico do catalisador 5V-SBA-15 sem pré-tratamento e pré-tratado com H₂

Fonte: A autora.

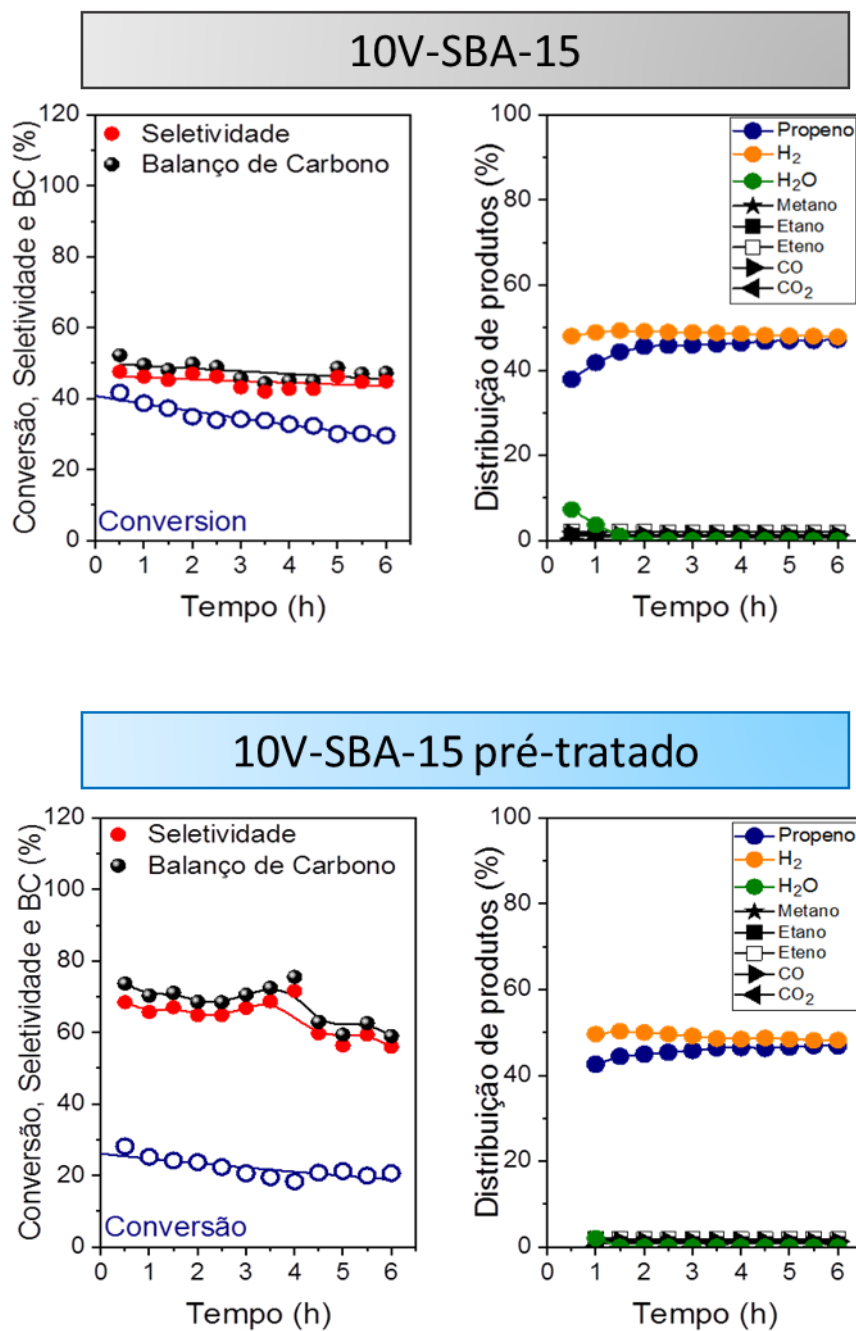


Figura 33B: Resultados do teste catalítico do catalisador 10V-SBA-15 sem pré-tratamento e pré-tratado com H₂

Fonte: A autora.

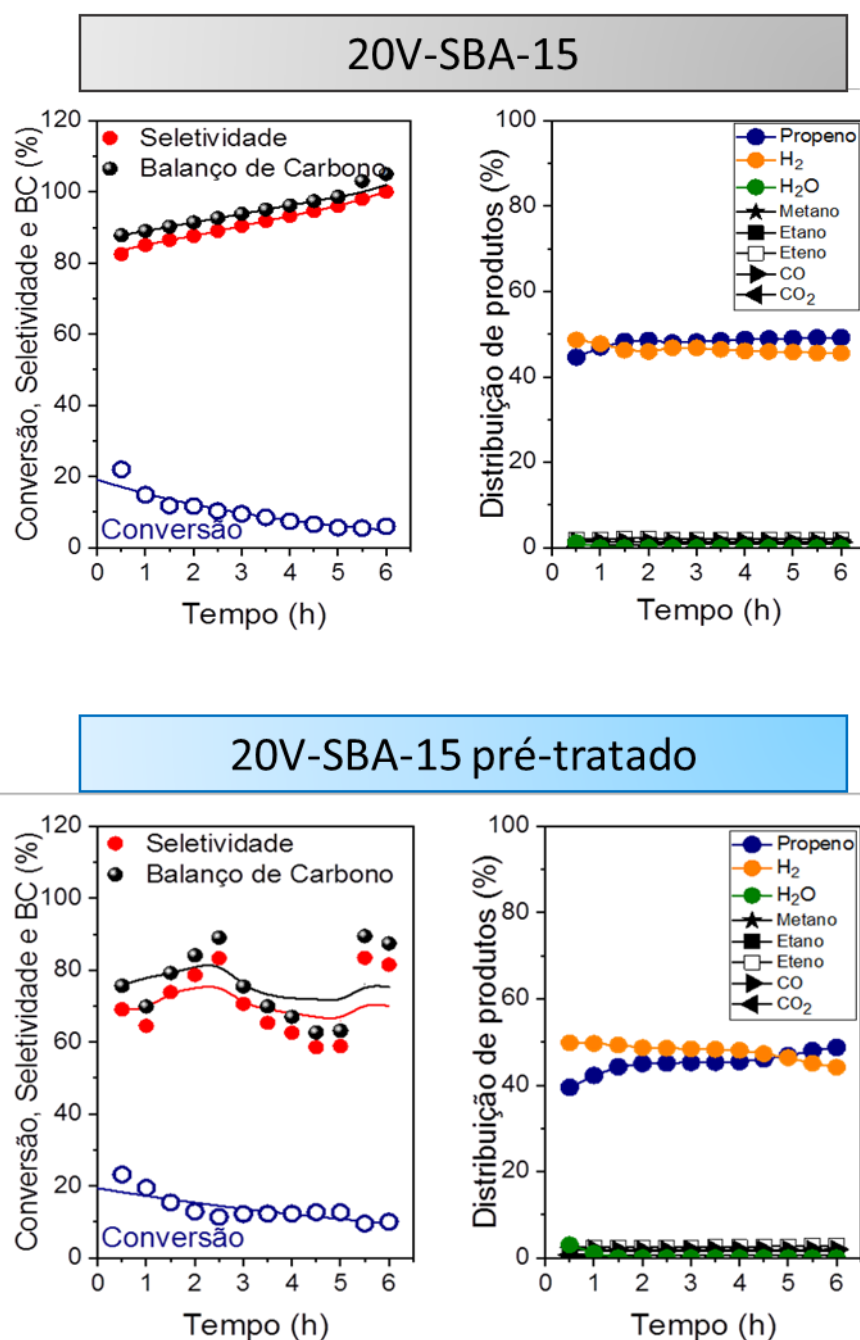


Figura 33C: Resultados do teste catalítico do catalisador 20V-SBA-15 sem pré-tratamento e pré-tratado com H₂

Fonte: A autora.

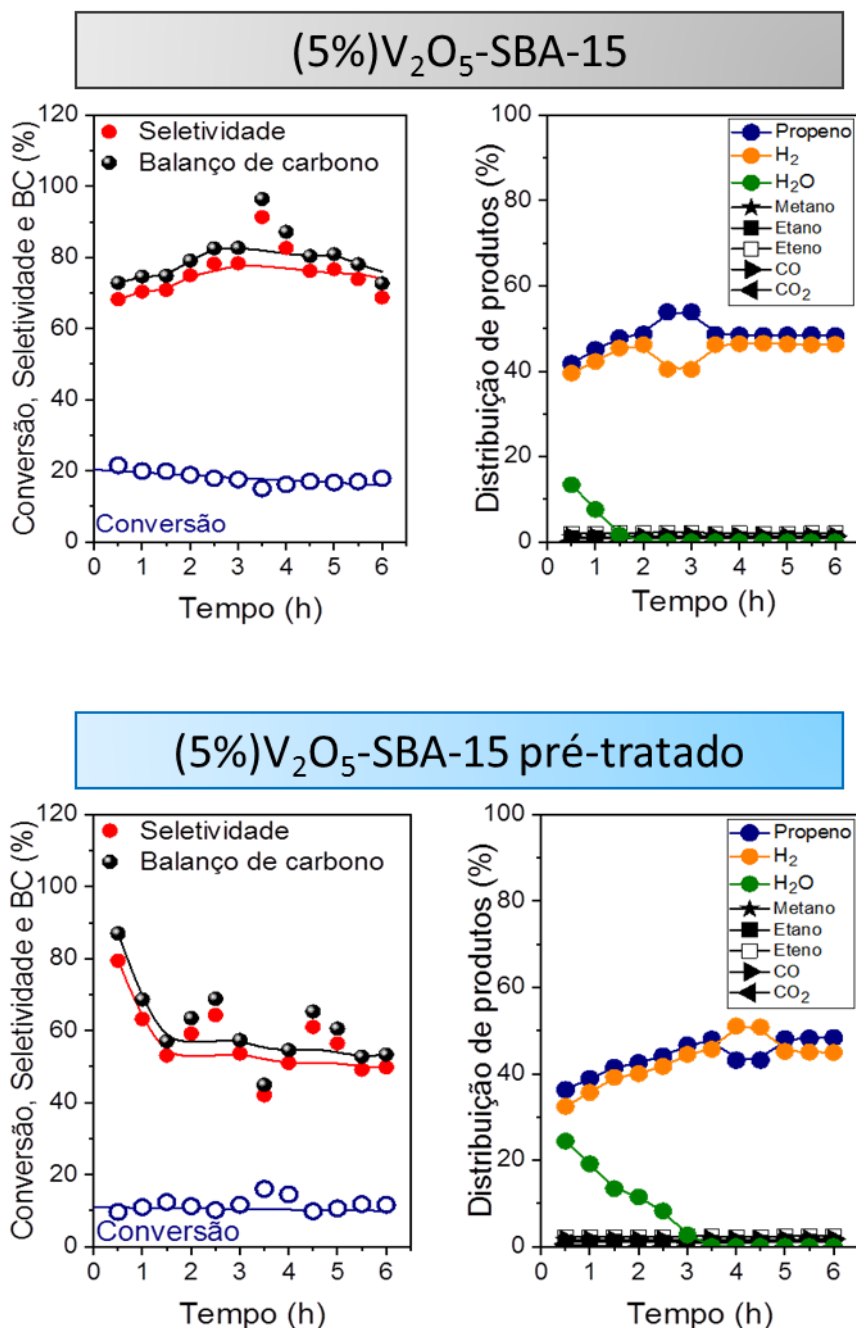


Figura 33D: Resultados do teste catalítico do catalisador (5%)V₂O₅-SBA-15 sem pré-tratamento e pré-tratado com H₂

Fonte: A autora.

Foi feito o cálculo de rendimento catalítico das amostras com e sem pré-tratamento de redução, ao longo da reação. Comparando os resultados de rendimento apresentados na Figura 33, é notável que o pré-tratamento de redução diminuiu consideravelmente o rendimento catalítico para as amostras contendo 5% de vanádio (Figura 34). Por outro lado, nas amostras impregnadas com 10 e 20 % o

rendimento catalítico mostra que o pré-tratamento de redução foi favorável para o desempenho catalítico. Na amostra 10V-SBA-15 a seletividade para o propeno aumentou aproximadamente 20 % após o pré-tratamento, e na amostra 20V-SBA-15 o coeficiente de desativação (Tabela 8) caiu pela metade na amostra pré-tratada. Além disso, na Figura 34c nota-se que curva de rendimento catalítico da 20V-SBA-15 pré-tratada apresenta maiores valores de porcentagem de rendimento ao longo da reação. As curvas de rendimento da 10V-SBA-15 com e sem pré-tratamento foram bem próximas, mas ainda assim a amostra pré-tratada apresentou porcentagem de rendimento levemente menor ao longo da reação. Nas amostras 5V-SBA-15 e (5%)V₂O₅-SBA-15 o pré-tratamento de redução com H₂ foi desfavorável para o rendimento catalítico da reação, pois além de diminuir bastante a atividade catalítica do material não apresentou aumento na seletividade catalítica e nem grande decaimento no coeficiente de desativação da reação (D).

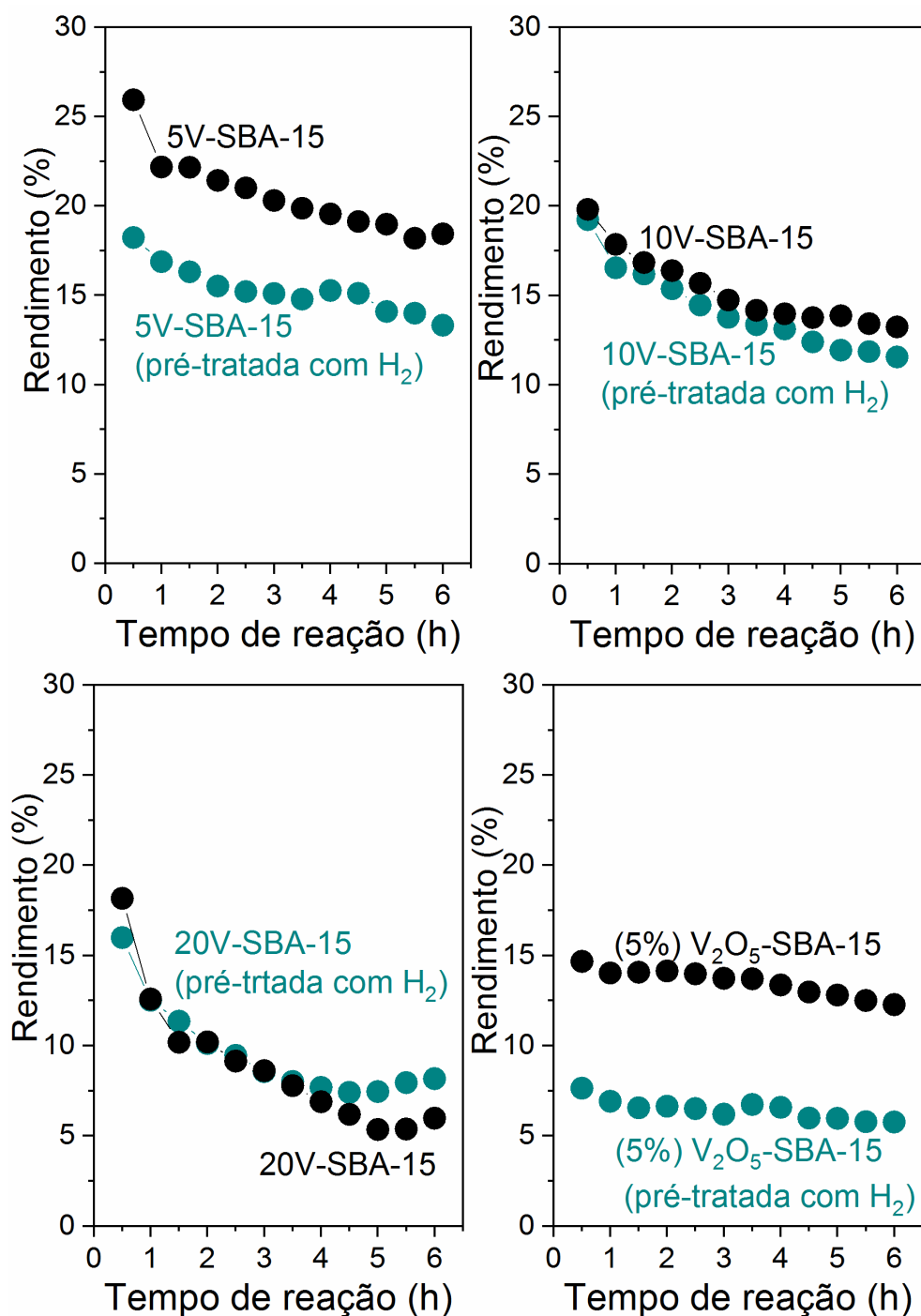


Figura 34: Rendimento da produção de porpeno ao longo da reação de PDH para as amostras de SBA-15 impregnadas com diferente quantidade de vanádio e misturada com 5% de V₂O₅ sem e com pré-tratamento com H₂.

Fonte: A autora.

Os resultados catalíticos de PDH mostram que a amostra de SBA-15 impregnada com 5% de vanádio se destaca diante das demais amostras uma vez que ela apresentou maior rendimento durante as 6 h de reação. Além disso, esta

amostra possui um comportamento estável até mesmo quando usada sem o pré-tratamento de redução. Sendo assim, foi feito um novo teste catalítico usando a 5V-SBA-15 sem pré-tratamento, por 24 h ininterruptamente. Os resultados de conversão seletividade e balanço de carbono estão mostrados da Figura 35. Nota-se que ao longo da reação a atividade catalítica decresce, como já foi visto para o teste de 6 h, no entanto a seletividade para o propeno aumenta, fazendo com que o rendimento catalítico diminua de 26 %, para 13 % ao longo da reação. Por outro lado, a atividade catalítica caiu cerca de 17 % neste intervalo.

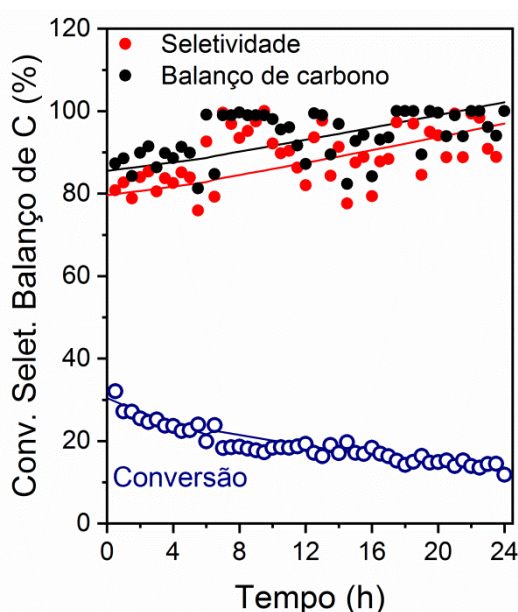


Figura 35: Evolução de conversão seletividade e balanço de carbono durante o teste catalítico de PDH por 24 h ininterruptas, usando a 5V-SBA-15 sem pré-tratamento de redução.

Fonte: A autora.

5.2.3. Características dos catalisadores usados:

Como já foi visto nos resultados dos testes catalíticos, os catalisadores usados sofreram desativação devido à formação de coque na sua superfície. A análise termogravimétrica (TGA) efetuada entre 100 e 600 °C para os catalisadores testados sem pré-tratamento de redução (Figura 36) fornece informação da quantidade de coque depositada na superfície dos catalisadores durante as 6 h de reação.

Embora o coeficiente de desativação da amostra 20V-SBA-15 testada na reação de PDH sem pré-tratamento seja alto, a quantidade de coque depositada na superfície desta amostra é menor do que para as demais amostras. Sendo assim, essa desativação acelerada que a 20V-SBA-15 sofre, pode estar relacionada à sua área específica de superfície (Tabela 6) que é consideravelmente baixa, portanto, a probabilidade do coque ser depositado sobre do sítio ativo é maior.

O teste catalítico usando a amostra 10V-SBA-15 mostra que apesar da alta taxa de conversão do propano, as taxas de seletividade para o propeno e balanço de carbono (apresentados na Figura 33b) são relativamente baixas, indicando que parte do carbono que compõe o propano que alimenta o sistema, está ficando retido na amostra. A curva de TGA da 10 V-SBA-15 confirma que ela produziu mais coque que as demais, mas como sua área específica de superfície é alta, o coeficiente de desativação para ela foi o mesmo que para 5V-SBA-15.

As curvas de termogravimetria mostram que os catalisadores com mais espécies piramidais de base quadrada que formam monocamada, 5V-SBA-15 e 10V-SBA-15, são os que apresentam maior quantidade de coque. Com isso pode-se dizer que estas espécies são as principais responsáveis pelo coque formado na superfície do catalisador. Por outro lado, os cristais de V_2O_5 , que são as espécies de vanádio menos ativas, produzem menos coque. Isso pode ser melhor observado nas amostras (5%) V_2O_5 -SBA-15 e 20V-SBA-15 que apresentam grande quantidade de cristais de V_2O_5 em superfície, de acordo com os resultados de DRX (Figura 27).

Na 20V-SBA-15 a superfície é formada por monocamada de óxido de vanádio e cristais de V_2O_5 , como sugerem os resultados de DRX e espectroscopia RD-UV-Vis. Após o teste catalítico este catalisador apresentou maior formação de coque com relação à (5%) V_2O_5 -SBA-15 que possui apenas cristais de V_2O_5 misturados com a SBA-15.

Nota-se nas curvas de TGA aumento na porcentagem de massa em temperaturas acima de 400 °C, indicando que o catalisador testado está sofrendo reoxidação das espécies de vanádio que foram reduzidas ao longo da reação.

A diminuição da área específica de superfície, observada nos resultados de Fisissorção de N_2 (Tabela 6), pode favorecer a desativação, pois aumenta a probabilidade de deposição do coque na superfície do sítio ativo do catalisador [125].

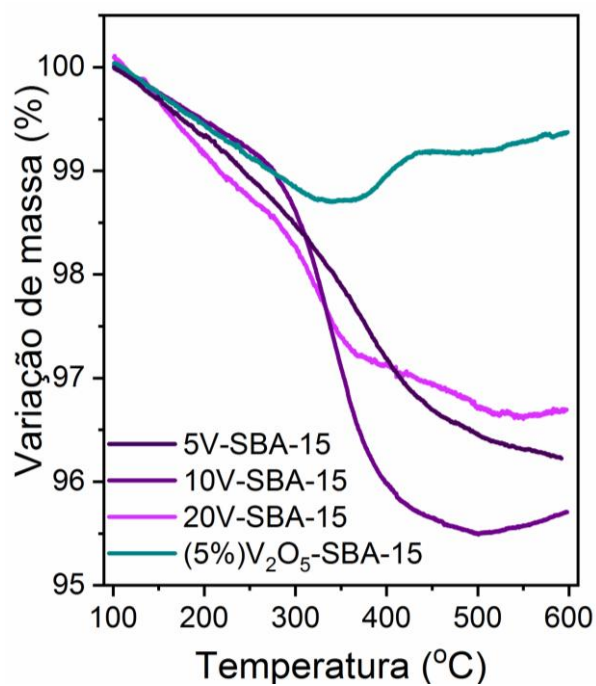


Figura 36: Curava de análise termogravimétrica das amostras com diferentes quantidades de vanádio sem pré-tratamento de redução, que foram testadas na reação de PDH por 6 h,

Fonte: A autora

5.2.4. Conclusões Parciais:

O aumento na porcentagem de vanádio impregnado na SBA-15 provocou aumento seguido de diminuição na atividade catalítica dos catalisadores. Isto se deve ao aumento na quantidade espécies piramidais de base quadrada 2D, que são mais ativas. À medida que a porcentagem de vanádio impregnado aumenta, essa monocamada evolui para a formação de espécies octaédricas que dão origem aos cristais de V_2O_5 , que por sua vez desfavorecem a conversão do propano e seletividade do propeno.

A desativação catalítica durante 6 h de reação foi consideravelmente maior para a amostra 20V-SBA-15, e este aumento está relacionado à área específica de superfície desta amostra que foi consideravelmente menor, fazendo com que a probabilidade de deposição de coque sobre os sítios ativos do catalisador seja maior. Já a amostra (5%) V_2O_5 -SBA-15 apresentou maior estabilidade que as demais, isso se deve à ausência de espécies piramidais de base quadrada que são altamente ativas, no entanto formam mais coque.

5.3. Aplicação de silicatos porosos impregnados com vanádio na reação de acetalização do glicerol:

Os mesmos catalisadores da seção 5.1 foram testados também na reação de acetalização do glicerol com acetona para obter o solketal. Como as caracterizações já foram apresentadas, nesta seção serão mostrados apenas os resultados catalíticos.

5.3.1. Testes catalíticos:

Para a reação de acetalização do glicerol a amostra Micro-V-MFI apresentou atividade catalítica próxima de zero, este resultado está relacionado ao difícil acesso aos sítios catalíticos, uma vez que já foi mostrado nos resultados de caracterização deste material, apresentados na Seção 5.1. Grande parte das espécies de vanádio na amostra Micro-V-MFI estão oclusas dentro dos microporos, causando a obstrução destes e, portanto dificultando o acesso aos sítios catalíticos. Sendo assim, apenas os resultados catalíticos obtidos para as amostras Meso-V-SBA-15 e Macro-V-SiO₂, serão apresentados nesta seção.

Ao longo da reação foi observada a lixiviação das espécies de vanádio, um problema recorrente em reações catalíticas em meio líquido envolvendo catalisadores a base de vanádio suportado [75]. Sendo assim, foi necessário analisar a taxa de lixiviação e o quanto os catalisadores perdem em atividade catalítica a cada reuso. Os resultados estão apresentados na Figura 37b e 37c

Na Figura 37a estão representadas as curvas de conversão de glicerol e seletividade para o *solketal* durante a reação. Na amostra Meso-V-SBA-15 a porcentagem de conversão do glicerol se mostrou crescente até o fim da reação, chegando à 84 % em 120 min. Já na amostra Macro-V-SiO₂ a porcentagem de conversão de glicerol cresceu bastante no início da reação e apresentou um perfil mais estável, próximo à 55 % após 40 min de reação. A seletividade para o *solketal* em ambas as amostras, foi acima de 80 % durante toda a reação. Na Figura 37b estão representadas as porcentagens de conversão de glicerol das amostras Meso-V-SBA-15 e Macro-V-SiO₂ durante 120 min de reação em três ciclos de reuso. Nota-se que do primeiro para o segundo e do segundo para o terceiro ciclo catalítico a porcentagem de conversão do glicerol caiu 46,7 e 17,6 % para a Meso-V-SBA-15 e 25,3 % e 31,1 % para a Macro-V-SiO₂, respectivamente.

A lixiviação das espécies de vanádio foi percebida devido à mudança de coloração da solução que passou de incolor para esverdeada ao longo da reação. Sendo assim, pode-se associar a perda de atividade catalítica das amostras, entre os ciclos, à lixiviação das espécies de vanádio. No 3^o reuso dos catalisadores não foi observado mudança na coloração da solução, sugerindo que não houve grande lixiviação nesta etapa. A porcentagem de lixiviação das espécies de vanádio no primeiro ciclo catalítico das amostras Meso-V-SBA-15 e Macro-V-SiO₂ foi obtida por análise química de ICP-OES e os resultados estão apresentados na Figura 37c.

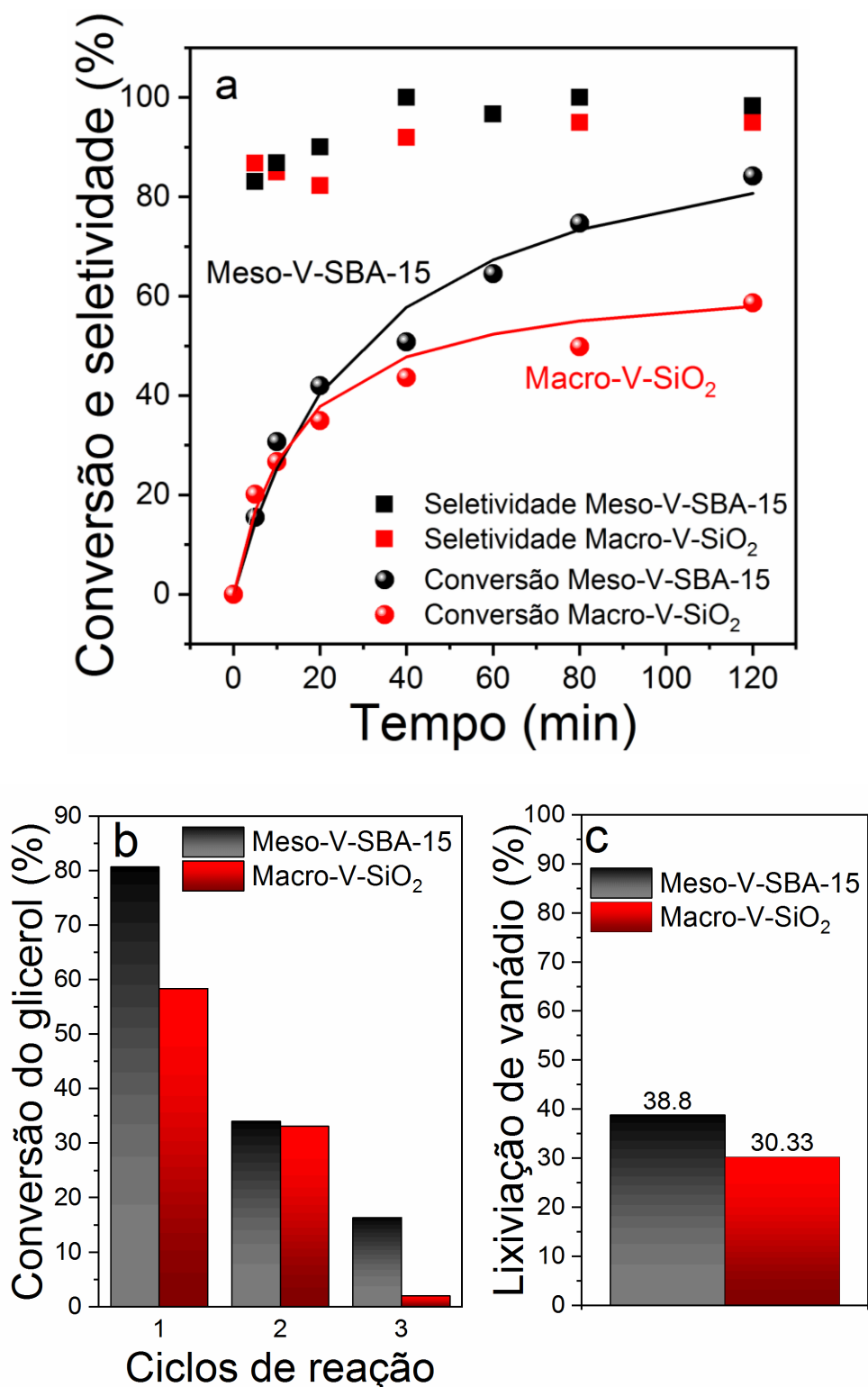


Figura 37: Evolução da conversão e seletividade para o *solketal* durante os teste catalíticos das amostras Meso-V-SBA-15 e Macro-V-SiO₂: (b) Conversão do glicerol em três ciclos de reação (c) Porcentagem de lixiviação das espécies de vanádio no primeiro ciclo de reação.

Fonte: A autora.

5.3.2. Testes de lixiviação:

Nota-se que a taxa de lixiviação foi maior para a amostra Meso-V-SBA-15, que foi o catalisador de maior atividade catalítica. Sendo assim, pode-se propor que a atividade catalítica diminuiu entre um ciclo e outro devido a uma desativação do catalisador causada pela lixiviação do vanádio da estrutura. Para descobrir se esta lixiviação é causada pela acetona, usada como reagente e solvente da reação, ou pela água formada como produto da reação, foi feito um teste qualitativo deixando as amostras em contato apenas com água ou acetona por 120 min, nas mesmas condições em que ocorreu a reação catalítica.

Quando se usa catalisadores suportados ou de fase mista em reações de fase líquida é comum verificar a desativação por lixiviação. Isto pode ocorrer por diferentes mecanismos, tal como a solubilização direta em meio líquido, que ocorre quando a espécie suportada, como os óxidos metálicos, são solúveis em água, ou devido à transformação química, que é quando o solvente ou alguns ácidos ou bases presentes no meio reagem com os componentes do catalisador sólido [93]. Para saber qual mecanismo de lixiviação ocorre com as espécies de vanádio suportadas foram feitos testes de lixiviação em água e em acetona (solvente da reação).

Na Figura 38 está apresentada uma fotografia dos líquidos obtidos após 120 min de contato dos catalisadores Macro-V-SiO₂ e Meso-V-SBA-15 com água ou acetona à 60 °C. A partir da coloração da fase líquida é possível perceber que a lixiviação das espécies de vanádio (que possuem coloração esverdeadas) é causada pela água formada durante a reação. Isso mostra que a lixiviação ocorreu pelo mecanismo de solubilização direta em meio líquido.

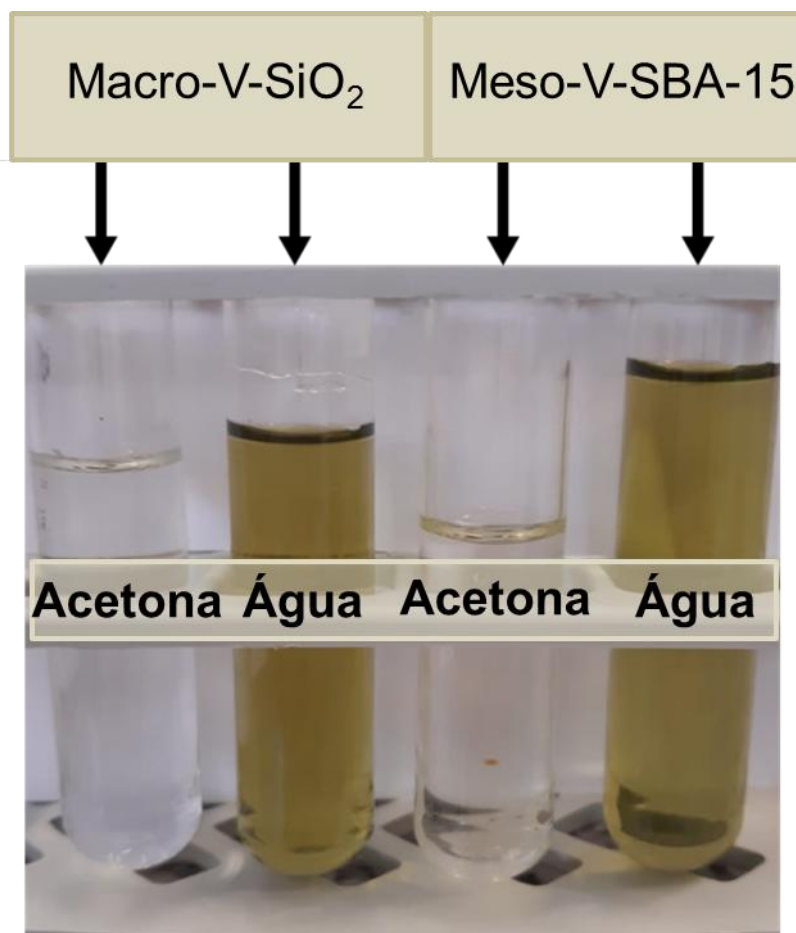


Figura 38: Fotografia ilustrativa da coloração causada pela lixiviação do vanádio dos catalisadores Macro-V-SiO₂ e Meso-V-SBA-15 mantidos por 120 min em água ou acetona a 60 °C. .

Fonte: A autora

Para conferir se a reação estava sendo catalisada somente pelas espécies de vanádio suportadas ou se as espécies lixiviadas contribuíam como catalisadores homogêneos para o progresso da reação foi feito um teste catalítico usando apenas as espécies de vanádio que sofreram lixiviação nos primeiros 20 min de reação usando como catalisador o Macro-V-SiO₂ (Figura 39). Notou-se que quando a mistura de glicerol e acetona está em contato com o catalisador sólido Macro-V-SiO₂ a conversão do glicerol é crescente, no entanto, quando esta mistura é separada do catalisador sólido e a única espécie de vanádio presente no meio são as espécies lixiviadas da superfície do suporte, a conversão de glicerol se mantém constante. Isto mostra que toda a conversão do glicerol nos pontos de 40, 60 e 80 min de reação ocorreu enquanto este estava em contato com o catalisador sólido, e portanto, as espécies lixiviadas não são capazes de catalisar esta reação.

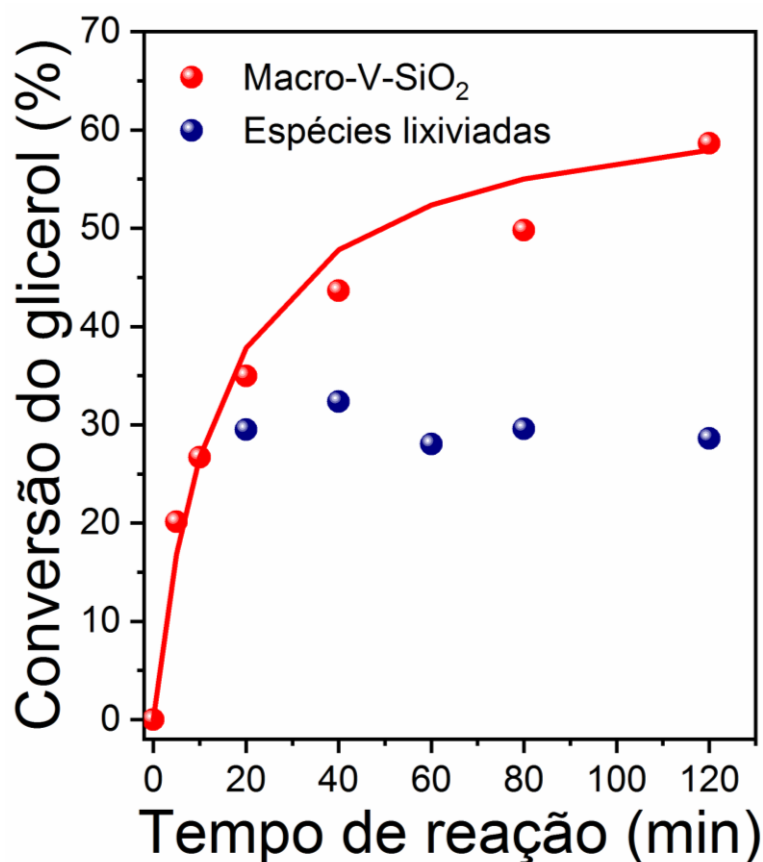


Figura 39: Teste catalítico usando o catalisador Macro-V-SiO₂ e a solução contendo as espécies lixiviadas de vanádio

Fonte: A autora

5.3.3. Características dos catalisadores usados

Ao analisar a imagem dos catalisadores sólidos, separados por centrifugação, após cada ponto da reação (Figura 40), é possível notar que a coloração do pó fica mais clara com o passar do tempo e após 40 min começa a ficar mais escura. Esta perda de coloração pode ser relacionada à diminuição das espécies de vanádio suportadas na superfície do catalisador devido à lixiviação. No entanto com o tempo de reação o meio reacional começa a ficar saturado de espécies de vanádio e então estas espécies voltam a se depositar na superfície do sólido. Para melhor compreender este fenômeno, o pó obtido foi analisado por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis.

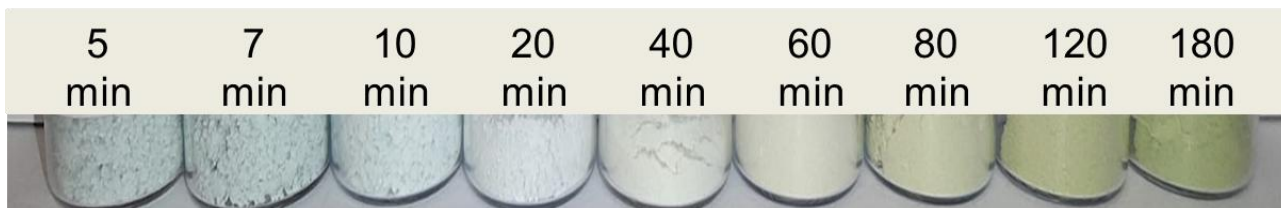


Figura 40: Imagem fotográfica dos catalisadores sólidos obtidos a cada ponto da reação.

Fonte: A autora.

Nos espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis dos catalisadores após 5, 20, 40, 80 e 120 min de reação (Figura 41) é possível perceber que a concentração das espécies de vanádio diminui bastante nos primeiros 20 min da reação com o passar do tempo de reação é possível notar o aumento na absorbância dos espectros de 80 e 120 minutos. Isto indica que as espécies lixiviadas que estão no meio líquido voltam a se depositar na superfície do suporte Meso-SBA-15.

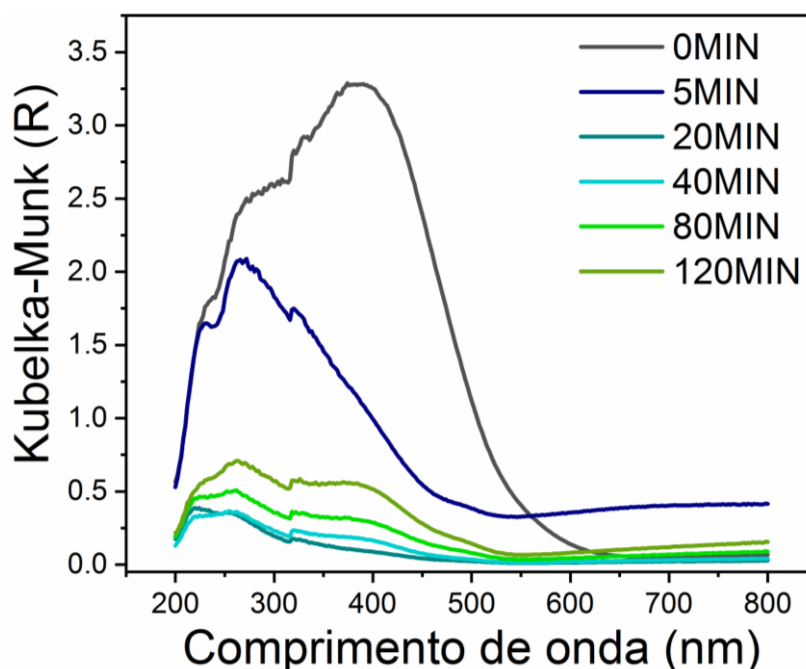


Figura 41: Evolução dos espectros de reflectância difusa do catalisador extraído do meio reacional após diferentes tempo de reação

Fonte: A autora

Com auxílio da deconvolução dos espectros fica mais fácil perceber que nos primeiros 20 min da reação a banda referente às espécies piramidais de base

quadrada 2D diminui até quase desaparecer, indicando que esta é a principal espécie de VO_x que sofre lixiviação ao longo da reação. Isso explica porque a porcentagem de espécies lixiviadas após 120 min de reação é maior para a Meso-V-SBA-15 (Figura 37c), uma vez que esta possui maior concentração de espécies piramidais de base quadrada, segundo os resultados de reflectância difusa na região do UV-Vis apresentados na Figura 18

A partir de 40 min de reação é possível perceber que a banda referente à esta espécie volta a aparecer nos espectros, indicando que as espécies de vanádio lixiviadas no meio aquoso voltam a se depositar na superfície do suporte na forma piramidal de base quadrada formando monocamada 2D de vanádio. Após 80 min as espécies de VO_x octaédricas 3D começam a aparecer na superfície do suporte [89]. Com este resultado, pode-se dizer que a espécie piramidal de base quadrada não é a principal espécie ativa da reação, uma vez que mesmo diminuindo bastante a porcentagem destas espécies na superfície do suporte, como é o caso da amostra de 20 min de reação, a conversão do glicerol (Figura 37a) é crescente nos primeiros 20 min. Quando estas espécies voltam a se depositar na superfície do suporte, após 40 min de reação, o aumento na taxa de conversão do glicerol se torna mais lento.

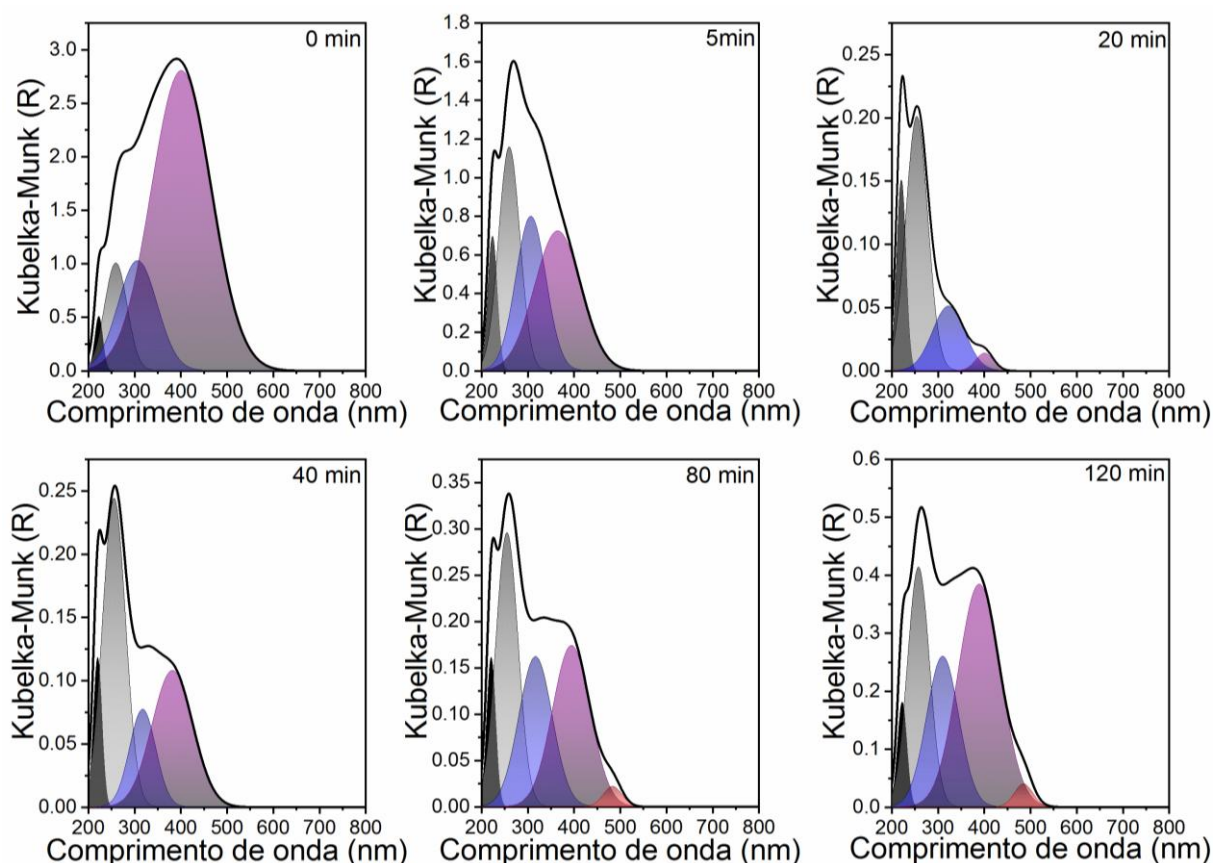


Figura 42: Deconvolução dos espectros de reflectância difusa das amostras de catalisador após diferentes tempos da reação de cetalização do glicerol.

Fonte: A autora.

5.3.4. . Conclusões parciais:

Os catalisadores Meso-V-SBA-15 e Macro-V-SiO₂ se mostraram promissores para a reação de acetalização do glicerol, enquanto que a Micro-V-MFI não apresentou atividade catalítica. Isso pode estar relacionado com a maneira que o vanádio se incorporou na estrutura durante a impregnação, que interfere na acidez desta espécie.

Apesar de apresentarem boa atividade catalítica no primeiro uso dos catalisadores Meso-V-SBA-15 e Macro-V-SiO₂, houve uma queda significativa da atividade nos outros ciclos. Isso ocorreu devido a perda de espécies de vanádio por lixiviação, causada pela água produzida durante a reação.

As espécies de VO_x piramidais de base quadrada sofreram lixiviação ao longo da reação mas se redepositaram na superfície do suporte após 40 min de reação. A conversão do glicerol continuou crescente mesmo com a lixiviação da maior parte destas espécies do suporte, indicando que estas não apresentam grande atividade catalítica para a reação de cetalização do glicerol.

6. CONCLUSÃO:

Este estudo mostrou que silicatos porosos impregnados com espécies de vanádio são promissores catalisadores heterogêneos nas reações de desidrogenação do propano e acetalização do glicerol. No entanto diversos fatores influenciam na atividade catalítica desses materiais. Neste trabalho foram destacados dois destes fatores, a textura do suporte, que variou entre microporoso, mesoporoso e macroporoso, impregnados com 5% de vanádio, e a quantidade de vanádio usada para impregnar o suporte mesoporoso, que foi o suporte que apresentou o melhor desempenho catalítico quando impregnado com 5% de vanádio.

Notou-se que a impregnação com 5 % de vanádio foi suficiente para modificar fortemente a estrutura do silicato microporoso de estrutura MFI, levando à perda de cristalinidade e obstrução dos poros do suporte que, por sua vez, prejudicou a atividade catalítica. Já os suportes meso e macroporosos não sofreram grandes alterações estruturais com a impregnação de 5 % de vanádio.

A textura do suporte e a quantidade de vanádio impregnado também influenciam diretamente o tipo de espécies de VO_x que se formam na superfície do suporte durante o processo de impregnação. Quando impregnadas com 5 % de vanádio os três suportes apresentaram majoritariamente espécies de VO_x piramidais de base quadrada que formam monocamadas 2D na superfície dos suportes e apenas a amostra macroporosa apresentou espécies de VO_x octaédricas 3D formadoras de partículas de V_2O_5 .

A alta área específica da SBA-15 teve grande influência para o bom desempenho catalítico da Meso-V-SBA-15. Uma vez que além de aumentar a capacidade de adsorção da amostra, a área específica favoreceu a formação de espécies de VO_x quadrado piramidal bem dispersas na superfície formando monocamada 2D, que foi a espécie mais ativa para a reação de PDH.

Quando a porcentagem em massa de vanádio usada para impregnar o suporte mesoporoso SBA-15 foi aumentada de 5 % para 10 e 20 %, aumentou também a quantidade de cristais de V_2O_5 na superfície dos suportes. Além disso, a impregnação com 20 % de vanádio foi suficiente para danificar a estrutura dos mesoporos organizados da SBA-15.

As espécies de VO_x octaédricas prejudicam a atividade catalítica. Enquanto as espécies piramidais de base quadrada são as mais ativas na reação de PDH as espécies de V_2O_5 octaédricas 3D, sendo estas cristalinas ou não, apresentam menor atividade catalítica e seletividade para o propeno. No entanto a espécie mais ativa é a que mais influencia na produção de coque, problema este que foi minimizado empregando um pré-tratamento de redução com H_2 nos catalisadores.

Embora o pré-tratamento com H_2 tenha aumentado a seletividade para o propeno e a estabilidade do catalisador por meio da diminuição da formação de coque, este tratamento diminuiu bastante a atividade catalítica das amostras, se mostrando desfavorável para alguns catalisadores.

Na reação de acetalização do glicerol as amostras Meso-V-SBA-15 e Macro-V- SiO_2 apresentaram atividade catalítica de aproximadamente 80 e 50 %, respectivamente, e seletividade para o *solketal* acima de 80 %. Embora este seja um bom desempenho catalítico, os catalisadores foram desativados devido à lixiviação das espécies de vanádio da superfície do suporte.

A caracterização dos catalisadores por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis após a reação, mostrou que a principal espécie de VO_x que sofreu lixiviação foi a piramidal de base quadrada, e que após 40 min de reação as espécies lixiviadas voltam a se depositar na superfície do suporte com esta mesma estrutura. No entanto esta não é a principal espécie ativa dos catalisadores para esta reação, uma vez que durante a lixiviação destas espécies a atividade catalítica foi crescente.

7. PERSPECTIVAS:

Para certificar as possíveis mudanças nos mesoporos da SBA-15 e na estrutura da sílica pirolisada seria interessante fazer análise de microscopia eletrônica de transmissão das amostras.

Análise de espectroscopia de absorção de raio X *in situ* para a reação de desidrogenação de porpano poderia ser feita para obter mais informações da geometria de coordenação e estado de oxidação das espécies de vanádio ao longo da reação e confirmar a redução do V^{5+} para V^{3+} durante a reação sem pré-tratamento e a preservação do estado de oxidação das espécies de vanádio quando a amostra foi pré-tratada.

Para a reação de acetalização do glicerol, testar amostras impregnadas com menor porcentagem de vanádio. No intuito de prevenir a formação de espécies altamente polimerizadas que são as mais sofrem lixiviação e não são muito ativas para este tipo de reação.

8. REFERÊNCIAS:

- [1] T.H. de Abreu, Reação de valorização do glicerol utilizando sílica mesoporosa modificada com vanádio, Universidade Estadual Paulista, 2019.
- [2] P. Hu, W.Z. Lang, X. Yan, L.F. Chu, Y.J. Guo, Influence of gelation and calcination temperature on the structure-performance of porous VOX-SiO₂ solids in non-oxidative propane dehydrogenation, *J. Catal.* 358 (2018) 108–117. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.12.004>.
- [3] L.H. Vieira, L.G. Possato, T.F. Chaves, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, L. Martins, Studies on dispersion and reactivity of vanadium oxides deposited on lamellar ferrierite zeolites for condensation of glycerol into bulky products, *Mol. Catal.* 458 (2018) 161–170. <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2017.11.027>.
- [4] L.G. Possato, T.F. Chaves, W.H. Cassinelli, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, L. Martins, The multiple benefits of glycerol conversion to acrolein and acrylic acid catalyzed by vanadium oxides supported on micro-mesoporous MFI zeolites, *Catal. Today.* 289 (2017) 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.08.005>.
- [5] T.H. Abreu, C.I. Meyer, C. Padró, L. Martins, Acidic V-MCM-41 catalysts for the liquid-phase ketalization of glycerol with acetone, *Microporous Mesoporous Mater.* 273 (2019) 219–225. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2018.07.006>.
- [6] J. Zhao, Y. Zhang, F. Tian, Y. Zuo, Y. Mu, C. Meng, High pH promoting the synthesis of V-Silicalite-1 with high vanadium content in the framework and its catalytic performance in selective oxidation of styrene, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 11375–11385. <https://doi.org/10.1039/c8dt02042f>.
- [7] Y. Xie, R. Luo, G. Sun, S. Chen, Z.J. Zhao, R. Mu, J. Gong, Facilitating the reduction of V-O bonds on VO_x/ZrO₂ catalysts for non-oxidative propane dehydrogenation, *Chem. Sci.* 11 (2020) 3845–3851. <https://doi.org/10.1039/d0sc00690d>.
- [8] Z.J. Zhao, T. Wu, C. Xiong, G. Sun, R. Mu, L. Zeng, J. Gong, Hydroxyl-Mediated Non-oxidative Propane Dehydrogenation over VO_x/γ-Al₂O₃ Catalysts with Improved Stability, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 57 (2018) 6791–6795. <https://doi.org/10.1002/anie.201800123>.
- [9] X. Chen, W. Zhao, F. Wang, J. Xu, Preparation and characterization of vanadium(IV) oxide supported on SBA-15 and its catalytic performance in

- benzene hydroxylation to phenol using molecular oxygen, *J. Nat. Gas Chem.* 21 (2012) 481–487. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60394-0](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60394-0).
- [10] U. Rodemerck, M. Stoyanova, E. V. Kondratenko, D. Linke, Influence of the kind of VO_x structures in VO_x/MCM-41 on activity, selectivity and stability in dehydrogenation of propane and isobutane, *J. Catal.* 352 (2017) 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.05.022>.
- [11] G. Liu, Z.J. Zhao, T. Wu, L. Zeng, J. Gong, Nature of the Active Sites of VO_x/Al₂O₃ Catalysts for Propane Dehydrogenation, *ACS Catal.* 6 (2016) 5207–5214. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00893>.
- [12] L. Gan, F. Guo, J. Yu, G. Xu, Improved low-temperature activity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ for denitration using different vanadium precursors, *Catalysts*. 6 (2016). <https://doi.org/10.3390/catal6020025>.
- [13] S. Barman, N. Maity, K. Bhatte, S. Ould-Chikh, O. Dachwald, C. Haeßner, Y. Saih, E. Abou-Hamad, I. Llorens, J.L. Hazemann, K. Köhler, V. D'Elia, J.M. Basset, Single-Site VO_x Moieties Generated on Silica by Surface Organometallic Chemistry: A Way to Enhance the Catalytic Activity in the Oxidative Dehydrogenation of Propane, *ACS Catal.* 6 (2016) 5908–5921. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01263>.
- [14] Z.P. Hu, D. Yang, Z. Wang, Z.Y. Yuan, State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene, *Chinese J. Catal.* 40 (2019) 1233–1254. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63360-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63360-7).
- [15] P. Hu, W.Z. Lang, X. Yan, X.F. Chen, Y.J. Guo, Vanadium-doped porous silica materials with high catalytic activity and stability for propane dehydrogenation reaction, *Appl. Catal. A Gen.* 553 (2018) 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.014>.
- [16] Q. Liu, Z. Yang, M. Luo, Z. Zhao, J. Wang, Z. Xie, L. Guo, Vanadium-containing dendritic mesoporous silica nanoparticles: Multifunctional catalysts for the oxidative and non-oxidative dehydrogenation of propane to propylene, *Microporous Mesoporous Mater.* 282 (2019) 133–145. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.03.036>.
- [17] C. Xiong, S. Chen, P. Yang, S. Zha, Z.J. Zhao, J. Gong, Structure-Performance Relationships for Propane Dehydrogenation over Aluminum Supported Vanadium Oxide, *ACS Catal.* 9 (2019) 5816–5827. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04701>.

- [18] A. Brune, A. Seidel-Morgenstern, C. Hamel, Analysis and model-based description of the total process of periodic deactivation and regeneration of a VOx catalyst for selective dehydrogenation of propane, *Catalysts*. 10 (2020) 1–28. <https://doi.org/10.3390/catal10121374>.
- [19] C. Chen, M. Sun, Z. Hu, Y. Liu, S. Zhang, Z.Y. Yuan, Nature of active phase of VOx catalysts supported on SiBeta for direct dehydrogenation of propane to propylene, *Chinese J. Catal.* 41 (2020) 276–285. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63444-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63444-3).
- [20] N. Jeon, H. Choe, B. Jeong, Y. Yun, Propane dehydrogenation over vanadium-doped zirconium oxide catalysts, *Catal. Today*. 352 (2020) 337–344. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.12.012>.
- [21] G. Mitran, R. Ahmed, E. Iro, S. Hajimirzaee, S. Hodgson, A. Urdă, M. Olea, I.-C. Marcu, Propane oxidative dehydrogenation over VOx/SBA-15 catalysts, *Catal. Today*. 306 (2018) 260–267. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2016.12.014>.
- [22] O. Ovsitser, R. Schomaecker, E. V. Kondratenko, T. Wolfram, A. Trunschke, Highly selective and stable propane dehydrogenation to propene over dispersed VO_x -species under oxygen-free and oxygen-lean conditions, *Catal. Today*. 192 (2012) 16–19. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.01.034>.
- [23] S. Dźwigaj, I. Gressel, B. Grzybowska, K. Samson, Oxidative dehydrogenation of propane on $\text{VSi}\beta$ catalysts, *Catal. Today*. 114 (2006) 237–241. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2006.02.022>.
- [24] A.R. Trifoi, P.Ş. Agachi, T. Pap, Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 62 (2016) 804–814. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.05.013>.
- [25] L.H. Vieira, L.G. Possato, T.F. Chaves, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, L. Martins, Studies on dispersion and reactivity of vanadium oxides deposited on lamellar ferrierite zeolites for condensation of glycerol into bulky products, *Mol. Catal.* 458 (2018) 161–170. <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2017.11.027>.
- [26] A. Corma, From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373–2419.
- [27] V.L. Zholobenko, A.Y. Khodakov, M. Impérator-clerc, D. Durand, I. Grillo, Initial stages of SBA-15 synthesis : An overview ☆, 142 (2008) 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.05.003>.

- [28] K. Zhang, M.L. Ostraat, Innovations in hierarchical zeolite synthesis, *Catal. Today*. 264 (2016) 3–15. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2015.08.012>.
- [29] Z. Wang, R. Sun, P. Wang, W. Wang, Unit-cell wide SBA-15 type mesoporous silica nanoparticles, *Microporous Mesoporous Mater.* 328 (2021) 111491. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111491>.
- [30] E. Da'na, Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review, *Microporous Mesoporous Mater.* 247 (2017) 145–157. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.050>.
- [31] E. Da'na, Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review, *Microporous Mesoporous Mater.* 247 (2017) 145–157. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.050>.
- [32] K.J. Chao, C.N. Wu, H. Chang, L.J. Lee, S. Hu, Incorporation of Vanadium in Mesoporous MCM-41 and Microporous AFI Zeolites, *J. Phys. Chem. B*. 101 (1997) 6341–6349. <https://doi.org/10.1021/jp970609v>.
- [33] E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J. V. Smith, Sil1. Flanigen, E. M. et al. Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve. *Nature* 271, 512–516 (1978).
- [34] R. Mohammad, A. Soubaihi, K.M. Saoud, J. Dutta, Comparative investigation of structure and operating parameters on the performance and reaction dynamic of CO conversion on silica aerogel and fumed- silica-supported Pd catalysts, *Surfaces and Interfaces*. (2022) 101776. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101776>.
- [35] M. Mathieu, P. Van Der Voort, B.M. Weckhuysen, R.R. Rao, G. Catana, R.A. Schoonheydt, E.F. Vansant, Vanadium-incorporated MCM-48 materials: Optimization of the synthesis procedure and an in situ spectroscopic study of the vanadium species, *J. Phys. Chem. B*. 105 (2001) 3393–3399. <https://doi.org/10.1021/jp003126r>.
- [36] P. Van Der Voort, M.G. White, E.F. Vansant, Thermal decomposition of VO(acac)₂ deposited on the surfaces of silica and alumina, *Langmuir*. 14 (1998) 106–112. <https://doi.org/10.1021/la970248a>.
- [37] A. Kumar, A.A.A. Mohammed, M.A.H.S. Saad, M.J. Al-Marri, Effect of nickel on combustion synthesized copper/fumed-SiO₂ catalyst for selective reduction of CO₂ to CO, *Int. J. Energy Res.* (2021) 1–11. <https://doi.org/10.1002/er.6586>.
- [38] A. Mulderig, G. Beaucage, K. Vogtt, H. Jiang, V. Kuppa, Quantification of

- branching in fumed silica, *J. Aerosol Sci.* 109 (2017) 28–37.
<https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2017.04.001>.
- [39] E.T.C. Vogt, G.T. Whiting, A. Dutta Chowdhury, B.M. Weckhuysen, Zeolites and Zeotypes for Oil and Gas Conversion, *Adv. Catal.* 58 (2015) 143–314.
<https://doi.org/10.1016/BS.ACAT.2015.10.001>.
- [40] V. Moshoeshoe, M. Nadiye-Tabbiruka, M. S. and Obuseng, Properties and applications of zeolites: A Review, *Am. J. Mater. Sci.* (2017) 191–221.
<https://doi.org/10.5923/j.materials.20170705.12>.
- [41] L. Nemeth, S.R. Bare, Science and Technology of Framework Metal-Containing Zeotype Catalysts, 1st ed., Elsevier Inc., 2014.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800127-1.00001-1>.
- [42] L.G. Possato, M.D. Acevedo, C.L. Padró, V. Briois, A.R. Passos, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, L. Martins, 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, *Mol. Catal.* (2018).
<https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2018.07.029>.
- [43] S. Suganuma, T. Hisazumi, K. Taruya, E. Tsuji, N. Katada, Keggin-type molybdovanadophosphoric acids loaded on ZSM-5 zeolite as a bifunctional catalyst for oxidehydration of glycerol, *Mol. Catal.* 449 (2018) 85–92.
<https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2018.02.015>.
- [44] T.Q. Silva, M.B. dos Santos, A.A.C. Santiago, D.O. Santana, F.T. Cruz, H.M.C. Andrade, A.J.S. Mascarenhas, Gas phase glycerol oxidative dehydration over bifunctional V/H-zeolite catalysts with different zeolite topologies, *Catal. Today.* 289 (2017) 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.08.011>.
- [45] E.M. Flanigen, Chapter 2 Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 58 (1991) 13–34.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63599-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63599-5).
- [46] Y. He, S.E. Barnes, D.W. Crunkleton, G.L. Price, Comparison of ginger oil conversion over MFI, BEA, and FAU, *Fuel.* 96 (2012) 469–475.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2012.01.033>.
- [47] I. Díaz, E. Kokkoli, O. Terasaki, M. Tsapatsis, Surface structure of zeolite (MFI) crystals, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5226–5232.
<https://doi.org/10.1021/cm0488534>.
- [48] A.F. Masters, T. Maschmeyer, Zeolites – From curiosity to cornerstone,

- Microporous Mesoporous Mater. 142 (2011) 423–438.
<https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2010.12.026>.
- [49] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 988–992.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.63.988>.
- [50] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834–10843.
<https://doi.org/10.1021/ja00053a020>.
- [51] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves Author (s): Peter T . Tanev and Thomas J . Pinnavaia
 Published by : American Association for the Advancement of Science Stable URL : <http://www.jstor.org/stable/2886150>, 267 (1995) 865–867.
- [52] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science* (80-.). 279 (1998) 548–552.
<https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.
- [53] A.C. de Abreu Rosa, C.M. Correa, R. Faez, M.A. Bizeto, T. da Silva Martins, F.F. Camilo, Direct synthesis of SILVER nanoparticles and polyaniline into the MESOPORES of SBA-15, *J. Polym. Res.* 25 (2018).
<https://doi.org/10.1007/s10965-018-1557-8>.
- [54] R. Ojeda-López, I.J. Pérez-Hermosillo, J. Marcos Esparza-Schulz, A. Cervantes-Urbe, A. Domínguez-Ortiz, SBA-15 materials: calcination temperature influence on textural properties and total silanol ratio, *Adsorption*. 21 (2015) 659–669. <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9716-2>.
- [55] R. Camposeco, S. Castillo, M. Hinojosa-Reyes, I. Mejía-Centeno, R. Zanella, Effect of incorporating vanadium oxide to TiO₂, Zeolite-ZM5, SBA and P25 supports on the photocatalytic activity under visible light, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 367 (2018) 178–187.
<https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2018.08.011>.
- [56] F. Gao, Y. Zhang, H. Wan, Y. Kong, X. Wu, L. Dong, B. Li, Y. Chen, The states of vanadium species in V-SBA-15 synthesized under different pH values,

- Microporous Mesoporous Mater. 110 (2008) 508–516.
<https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2007.06.041>.
- [57] D. Aiello, N. Folliet, G. Laurent, F. Testa, C. Gervais, F. Babonneau, T. Azaïs, Solid state NMR characterization of phenylphosphonic acid encapsulated in SBA-15 and aminopropyl-modified SBA-15, *Microporous Mesoporous Mater.* 166 (2013) 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.028>.
- [58] W. Yang, H. Liu, Y. Li, H. Wu, D. He, CO₂ reforming of methane to syngas over highly-stable Ni/SBA-15 catalysts prepared by P123-assisted method, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 1513–1523.
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2015.11.044>.
- [59] M.S. Kumar, J. Pérez-Ramírez, M.N. Debbagh, B. Smarsly, U. Bentrup, A. Brückner, Evidence of the vital role of the pore network on various catalytic conversions of N₂O over Fe-silicalite and Fe-SBA-15 with the same iron constitution, *Appl. Catal. B Environ.* 62 (2006) 244–254.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2005.07.012>.
- [60] W. Yang, D. He, Role of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) in Ni dispersion for highly-dispersed Ni/SBA-15 catalyst and its catalytic performance in carbon dioxide reforming of methane, *Appl. Catal. A Gen.* (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.06.026>.
- [61] J. Tian, S. Shafi, H. Tan, Y. Zhao, Mechanical and thermal-insulating performance of silica aerogel enhanced jointly with glass fiber and fumed silica by a facile compressing technique, *Chem. Phys. Lett.* 739 (2020) 136950.
<https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2019.136950>.
- [62] H. Barthel, L. Rösch, J. Weis, Fumed silica - Production, properties, and applications, *Organosilicon Chem. II From Mol. to Mater.* (1996) 761–778.
<https://doi.org/10.1002/9783527619894.ch91>.
- [63] P. Gholamzadeh, G. Mohammadi Ziarani, F. Zandi, A. Abolhasani Soorki, A. Badiei, F. Yazdian, Modification of fumed silica surface with different sulfonamides via a postsynthesis method and their application as antibacterial agents, *Comptes Rendus Chim.* 20 (2017) 833–840.
<https://doi.org/10.1016/J.CRCI.2017.03.009>.
- [64] H.E. Bergna, DuPont, Wilmington, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, *Soil Sci.* 80 (1955) 86. <https://doi.org/10.1097/00010694-195507000-00014>.

- [65] H. Peng, A literature review on leaching and recovery of vanadium, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103313.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103313>.
- [66] R. Yuan, S. Li, Y. Che, J. He, J. Song, B. Yang, A critical review on extraction and refining of vanadium metal, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 101 (2021) 105696. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105696>.
- [67] V.M. Vaschetti, G.A. Eimer, A.L. Cánepa, S.G. Casuscelli, Catalytic performance of V-MCM-41 nanocomposites in liquid phase limonene oxidation: Vanadium leaching mitigation, *Microporous Mesoporous Mater.* 311 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110678>.
- [68] L.H. Vieira, A. Lopez-Castillo, C.W. Jones, L. Martins, Exploring the multifunctionality and accessibility of vanadosilicates to produce acrylic acid in one-pot glycerol oxydehydration, *Appl. Catal. A Gen.* 602 (2020) 117687.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117687>.
- [69] V. Udayakumar, A. Pandurangan, Catalytic activity of mesoporous V/SBA-15 in the transesterification and esterification of fatty acids, *J. Porous Mater.* 21 (2014) 921–931. <https://doi.org/10.1007/s10934-014-9839-y>.
- [70] Y. Osorio Pérez, L.A.P. Forero, D.V.C. Torres, C.A. Trujillo, Brønsted acid site number evaluation using isopropylamine decomposition on Y-zeolite contaminated with vanadium in a simultaneous DSC–TGA analyzer, *Thermochim. Acta.* 470 (2008) 36–39.
<https://doi.org/10.1016/J.TCA.2008.01.016>.
- [71] R.Z. Khaliullin, A.T. Bell, A Density Functional Theory Study of the Oxidation of Methanol to Formaldehyde over Vanadia Supported on Silica, Titania, and Zirconia, (2002) 7832–7838. <https://doi.org/10.1021/jp014695h>.
- [72] G. Bellussi, M.S. Rigutto, Chapter 19 Metal Ions Associated to Molecular Sieve Frameworks as Catalytic Sites for Selective Oxidation Reactions I. I. Oxidation catalysis by transition metal ion-exchanged and impregnated zeolites N20, (2001) 911–955.
- [73] S.A. Karakoulia, K.S. Triantafyllidis, G. Tsilomelekis, S. Boghosian, A.A. Lemonidou, Propane oxidative dehydrogenation over vanadia catalysts supported on mesoporous silicas with varying pore structure and size, *Catal. Today.* 141 (2009) 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.05.024>.
- [74] H. Zhao, S. Bennici, J. Shen, A. Auroux, Nature of surface sites of V₂O₅ TiO₂

- 2/SO₄²⁻ catalysts and reactivity in selective oxidation of methanol to dimethoxymethane, *J. Catal.* 272 (2010) 176–189.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.02.028>.
- [75] P. Selvam, S.E. Dapurkar, The effect of vanadium sources on the synthesis and catalytic activity of VMCM-41, *J. Catal.* 229 (2005) 64–71.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.10.005>.
- [76] M. Trejda, M. Ziolek, Y. Millot, K. Chalupka, M. Che, S. Dzwigaj, Methanol oxidation on VSiBEA zeolites: Influence of V content on the catalytic properties, *J. Catal.* 281 (2011) 169–176. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2011.04.013>.
- [77] A.S. Paula, L.G. Possato, D.R. Ratero, J. Contro, K. Keinan-Adamsky, R.R. Soares, G. Goobes, L. Martins, J.G. Nery, One-step oxidehydration of glycerol to acrylic acid using ETS-10-like vanadosilicates, *Microporous Mesoporous Mater.* 232 (2016) 151–160.
<https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2016.05.014>.
- [78] Brasken, Setor petroquímico. Disponível em <http://www.braskem-ri.com.br/o-setor-petroquimico>. Acesso em: 20 dez. 2021.
- [79] J. Zhang, R.J. Zhou, Q.Y. Chang, Z.J. Sui, X.G. Zhou, D. Chen, Y.A. Zhu, Tailoring catalytic properties of V₂O₃ to propane dehydrogenation through single-atom doping: A DFT study, *Catal. Today.* (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.023>.
- [80] J. Liu, W. Luo, Y. Yin, X.Z. Fu, J.L. Luo, Understanding the origin for propane non-oxidative dehydrogenation catalysed by d²-d⁸ transition metals, *J. Catal.* 396 (2021) 333–341. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.02.033>.
- [81] B. Katryniok, S. Paul, F. Dumeignil, Recent developments in the field of catalytic dehydration of glycerol to acrolein, *ACS Catal.* 3 (2013) 1819–1834.
<https://doi.org/10.1021/cs400354p>.
- [82] L.G. Possato, W.H. Cassinelli, T. Garetto, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, L. Martins, One-step glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional zeolite catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 492 (2015) 243–251.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.049>.
- [83] K. Stawicka, A.E. Díaz-Álvarez, V. Calvino-Casilda, M. Trejda, M.A. Bañares, M. Ziolek, The role of Brønsted and Lewis acid sites in acetalization of glycerol over modified mesoporous cellular foams, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 16699–16711. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04229>.

- [84] R. Deng, Z. Xie, Z. Liu, C. Tao, Leaching kinetics of vanadium catalyzed by electric field coupling with sodium persulfate, *J. Electroanal. Chem.* 854 (2019) 113542. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113542>.
- [85] Y. Deng, C. Lettmann, W.F. Maier, Leaching of amorphous V- and Ti-containing porous silica catalysts in liquid phase oxidation reactions, *Appl. Catal. A Gen.* 214 (2001) 31–45. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00471-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00471-9).
- [86] T. Sen, P.R. Rajamohanan, S. Ganapathy, S. Sivasanker, The nature of vanadium in vanado-silicate (MFI) molecular sieves: Influence of synthesis methods, *J. Catal.* 163 (1996) 354–364. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0337>.
- [87] S. Storck, H. Bretinger, W.F. Maier, Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis, *Appl. Catal. A Gen.* 174 (1998) 137–146. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00164-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00164-1).
- [88] S. Sokolov, M. Stoyanova, U. Rodemerck, D. Linke, E. V. Kondratenko, Effect of support on selectivity and on-stream stability of surface VO_x species in non-oxidative propane dehydrogenation, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 1323–1332. <https://doi.org/10.1039/c3cy01083j>.
- [89] R. Bulánek, L. Čapek, M. Setnička, P. Čičmanec, DR UV-vis study of the supported vanadium oxide catalysts, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 12430–12438. <https://doi.org/10.1021/jp112206c>.
- [90] M. Schraml-Marth, A. Wokaun, M. Pohl, H.L. Krauss, Spectroscopic investigation of the structure of silica-supported vanadium oxide catalysts at submonolayer coverages, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 2635–2646. <https://doi.org/10.1039/FT9918702635>.
- [91] B.L. Caetano, C. V. Santilli, F. Meneau, V. Briois, S.H. Pulcinelli, In situ and simultaneous UV-vis/SAXS and UV-vis/XAFS time-resolved monitoring of ZnO quantum dots formation and growth, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 4404–4412. <https://doi.org/10.1021/jp109585t>.
- [92] P. Deshmukh, D. Peshwe, S. Pathak, FTIR and TGA analysis in relation with the % crystallinity of the SiO₂ obtained by burning rice husk at various temperatures, *Adv. Mater. Res.* 585 (2012) 77–81. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.585.77>.
- [93] I. Sádaba, M. López Granados, A. Riisager, E. Taarning, Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass

- conversion reactions, *Green Chem.* 17 (2015) 4133–4145.
<https://doi.org/10.1039/c5gc00804b>.
- [94] F. Ying, J. Li, C. Huang, W. Weng, H. Wan, Direct synthesis and superior catalytic performance of V-containing SBA-15 mesoporous materials for oxidative dehydrogenation of propane, *Catal. Letters*. 115 (2007) 137–142.
<https://doi.org/10.1007/s10562-007-9079-8>.
- [95] Y. Chen, J. Zhang, Y. Li, Y.-F. Zhang, S.-P. Huang, W. Lin, W.-K. Chen, Effects of doping high-valence transition metal (V , Nb and Zr) ions on the structure and electrochemical performance of LIB cathode, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 11528–11537. <https://doi.org/10.1039/d1cp00426c>.
- [96] Y. Chen, J. Cheng, Z. He, Y. Wang, C. Wang, L. Guo, Silicon substituted Na₃V₂(PO₄)₃/C nanocomposites enwrapped on conducting graphene for high-rate and long-lifespan sodium ion batteries, *Ceram. Int.* 46 (2020) 27660–27669. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.262>.
- [97] A. Julbe, D. Farrusseng, J.. Jalibert, C. Mirodatos, C. Guizard, Characteristics and performance in the oxidative dehydrogenation of propane of MFI and V-MFI zeolite membranes, *Catal. Today*. 56 (2000) 199–209.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00277-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00277-1).
- [98] A.B. Khadilkar, P.L. Rozelle, S. V Pisupati, Investigation of fluidized bed agglomerate growth process using simulations and SEM-EDX characterization of laboratory-generated agglomerates, *Chem. Eng. Sci.* 184 (2018) 172–185.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.03.035>.
- [99] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- [100] Y. Lei, X. Chen, H. Song, Z. Hu, B. Cao, The influence of thermal treatment on the microstructure and thermal insulation performance of silica aerogels, *J. Non. Cryst. Solids*. 470 (2017) 178–183.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.020>.
- [101] P. Fejes, J.B. Nagy, J. Halász, A. Oszkó, Heat-treatment of isomorphously substituted ZSM-5 zeolites and its structural consequences: An X-ray diffraction, ²⁹Si MAS-NMR, XPS and FT-IR spectroscopy study, *Appl. Catal. A Gen.* 175 (1998) 89–104. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00212-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00212-9).

- [102] H. Yu, Y. Cao, Y. Liu, H. Fan, X. Yu, Solid state NMR studies of silicalite-1 obtained under the non-classic growth pathways, *J. Alloys Compd.* 747 (2018) 465–470. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.02.315>.
- [103] L.L. Silva, D. Cardoso, C. Sievers, L. Martins, Evolution of Structure and Active Sites during the Synthesis of ZSM-5: From Amorphous to Fully Grown Structure, *J. Phys. Chem. C.* 124 (2020) 2439–2449. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09438>.
- [104] P. Lanzafame, G. Papanikolaou, S. Perathoner, G. Centi, M. Migliori, E. Catizzzone, G. Giordano, Reassembly mechanism in Fe-Silicalite during NH₄OH post-treatment and relation with the acidity and catalytic reactivity, *Appl. Catal. A Gen.* 580 (2019) 186–196. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.015>.
- [105] J. Wang, Q. Liu, Structural change and characterization in nitrogen-incorporated SBA15 oxynitride mesoporous materials via different thermal history, *Microporous Mesoporous Mater.* 83 (2005) 225–232. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2005.04.012>.
- [106] A. Held, J. Kowalska-kus, Y. Millot, F. Averseng, C. Calers, L. Valentin, S. Dzwigaj, Influence of the Preparation Procedure of Vanadium-Containing SiBEA Zeolites on Their Catalytic Activity in Propene Epoxidation, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 18570–18582. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05731>.
- [107] H. Pérez, P. Navarro, J.J. Delgado, M. Montes, Mn-SBA15 catalysts prepared by impregnation: Influence of the manganese precursor, *Appl. Catal. A Gen.* 400 (2011) 238–248. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2011.05.002>.
- [108] C. Gautam, A.K. Yadav, A.K. Singh, A Review on Infrared Spectroscopy of Borate Glasses with Effects of Different Additives, *ISRN Ceram.* 2012 (2012) 1–17. <https://doi.org/10.5402/2012/428497>.
- [109] R.M.M. Morsi, M.A.F. Basha, M.M. Morsi, Synthesis and physical characterization of amorphous silicates in the system SiO₂-Na₂O- RO (R = Zn, Pb or Cd), *J. Non. Cryst. Solids.* 439 (2016) 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.02.018>.
- [110] W. Zhang, B. Wang, J. Yang, P. Rui, N. Fan, W. Liao, X. Shu, Zeolite Fe-MFI as catalysts in the selective liquid-phase dehydration of 1-phenylethanol, *Catal. Commun.* 110 (2018) 97–101. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2018.03.018>.
- [111] E. Janiszewska, J. Kowalska-Kuś, K. Góra-Marek, A. Szymocha, K. Nowińska,

- S. Kowalak, Modification of silicalite-1 with ammonium compounds aimed at preparation of acidic catalyst for acetalization of glycerol with acetone, *Appl. Catal. A Gen.* 581 (2019) 1–10.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2019.05.012>.
- [112] T.F. Chaves, A.R. Passos, V. Briois, L. Martins, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, J. Pérez-Pariente, Vanadosilicate with MWW zeolite structure synthesized from VCl₃ by cooperative assembly of organic templates, *Microporous Mesoporous Mater.* 279 (2019) 252–261.
<https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2018.12.030>.
- [113] S. Shylesh, S.P. Mirajkar, A.P. Singh, Influence of silica source in the catalytic activity and heterogeneity of mesoporous vanadosilicates, 239 (2005) 57–63.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.05.029>.
- [114] H. Kazerooni, J. Towfighi Darian, Y. Mortazavi, A.A. Khadadadi, R. Asadi, Titania-Supported Vanadium Oxide Synthesis by Atomic Layer Deposition and Its Application for Low-Temperature Oxidative Dehydrogenation of Propane, *Catal. Letters.* 150 (2020) 2807–2822. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03189-w>.
- [115] S. Gómez-Quero, T. Tsoufis, P. Rudolf, M. Makkee, F. Kapteijn, R. Gadi, Catalysis Science & Technology Kinetics of propane dehydrogenation over, (2013) 962–971. <https://doi.org/10.1039/c2cy20488f>.
- [116] G.V.A. Martins, G. Berlier, C. Bisio, S. Coluccia, H.O. Pastore, L. Marchese, Quantification of Brønsted Acid Sites in Microporous Catalysts by a Combined FTIR and NH₃-TPD Study, *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 7193–7200.
- [117] M. Piumetti, B. Bonelli, P. Massiani, S. Dzwigaj, I. Rossetti, S. Casale, L. Gaberova, M. Armandi, E. Garrone, Effect of vanadium dispersion and support properties on the catalytic activity of V-SBA-15 and V-MCF mesoporous materials prepared by direct synthesis, *Catal. Today.* 176 (2011) 458–464.
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2010.10.066>.
- [118] F. Chang, J. Wang, J. Luo, J. Sun, X. Hu, Synthesis, characterization, and visible-light-driven photocatalytic performance of W-SBA15, *J. Colloid Interface Sci.* 468 (2016) 284–291. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2016.01.077>.
- [119] S.A. Kozlova, S.D. Kirik, Post-synthetic activation of silanol covering in the mesostructured silicate materials MCM-41 and SBA-15, *Microporous Mesoporous Mater.* 133 (2010) 124–133.

- <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2010.04.024>.
- [120] G.E. de Souza Brito, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, Evolution of the fractal structure during sintering of SnO₂ compacted sol-gel powder, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 97 (1995) 217–225.
[https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03084-Q](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03084-Q).
- [121] V. Rajesh, K. Veeramuthu, C. Shiyamala, Investigation of the morphological, optical and electrochemical capabilities of V₂O₅/MWCNT nanoparticles synthesized using a microwave autoclave technique, *JCIS Open.* 4 (2021) 100032. <https://doi.org/10.1016/j.jciso.2021.100032>.
- [122] Y. Zhang, Y. Huang, Facile synthesis and characterization of rough surface V₂O₅ nanomaterials for pseudo-supercapacitor electrode material with high capacitance, *Bull. Mater. Sci.* 40 (2017) 1137–1149.
<https://doi.org/10.1007/s12034-017-1470-5>.
- [123] C. Autthanit, P. Praserttham, B. Jongsomjit, Oxidative and non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde over different VO_x/SBA-15 catalysts, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 6516–6529.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.015>.
- [124] T.F. Chaves, L.G. Possato, C. V. Santilli, J. Pérez-Pariente, A new synthetic smectite-like vanadosilicate containing V³⁺ in the framework, *Appl. Clay Sci.* 186 (2020) 105452. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105452>.
- [125] X. Li, Y. Shao, S. Zhang, Y. Wang, J. Xiang, S. Hu, L.L. Xu, X. Hu, Pore diameters of Ni/ZrO₂ catalysts affect properties of the coke in steam reforming of acetic acid, *Int. J. Hydrogen Energy.* 46 (2021) 23642–23657.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.180>.