

**- Relatório Científico -**

**Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara**

**Processo FAPESP: 2021/09394-8**

**Período de vigência: 01/05/2022 a 11/03/2026**

**Período relacionado a este relatório: 20/11/2024 a 11/03/2026**

**Título:** Modificação da textura de óxidos mistos de Mo-V como catalisadores para reações de oxidação: aplicação na desidrogenação oxidativa do propano a propileno

**Pós-doutoranda:** Dra. Letícia Fernanda Rasteiro

**Supervisor:** Prof. Dr. Leandro Pierroni Martins

Araraquara, maio de 2026

## 1. Resumo do projeto proposto

O propileno é uma importante matéria-prima e que há algum tempo vem sofrendo com alta demanda e a baixa oferta no mercado global. A produção de propileno pela desidrogenação do propano (DP) tem sido usada para tentar preencher essa lacuna, porém esta reação sofre severa desativação e é uma reação endotérmica, o que a torna muito custosa energeticamente. Uma alternativa promissora a DP foi encontrada na desidrogenação oxidativa do propano (DOP), que traz as vantagens de ser exotérmica, operando em temperaturas menores, e não sofrer desativação. Apesar das vantagens, essa reação sofre com o problema da superoxidação do produto a  $\text{CO}_x$ , sendo esse um dos grandes desafios a serem superados para esta reação. Uma alternativa para evitar a superoxidação é o uso de  $\text{CO}_2$  como oxidante. Os óxidos mistos de Mo-V vêm demonstrando serem ótimos catalisadores para reações de oxidação, porém são catalisadores de baixa área superficial. A preparação destes materiais em diferentes morfologias e sobre suportes de alta área são estratégias promissoras e ainda pouco ou não exploradas na literatura. A combinação desses materiais com a aplicação da reação DOP utilizando  $\text{CO}_2$  como agente oxidante pretende ser investigada como maneira de buscar superar os desafios que imperam sobre essa reação.

## 2. Realizações no período

Conforme proposto no relatório de renovação da bolsa, durante o período a que se refere este relatório, foi realizado o estudo da síntese de óxidos mistos de Mo-V pelo método mecanoquímico. Conduziu-se um estudo sistemático com o objetivo de determinar as condições ótimas de síntese para a formação do óxido misto, evitando a presença de fases segregadas de  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Os materiais obtidos foram caracterizados principalmente por fisssorção de nitrogênio e difração de raios X (DRX), sendo as frações de fases cristalinas quantificadas por refinamento estrutural pelo método de Rietveld. Amostras selecionadas foram adicionalmente caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A atividade catalítica dos materiais foi avaliada na reação de desidrogenação oxidativa do propano utilizando  $\text{N}_2\text{O}$  como agente oxidante. Para fins de comparação, também foram investigados óxidos mistos sintetizados pelo método hidrotérmico, bem como materiais hidrotérmicos posteriormente submetidos à moagem mecanoquímica.

O estudo da síntese por mecanoquímica mostrou-se altamente promissor. Nesse contexto, foi aprovada, em 2025, uma bolsa de iniciação científica, sob orientação da outorgada, com foco no aprofundamento da investigação da síntese e dos mecanismos envolvidos na formação de óxidos mistos do tipo  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  pelo método mecanoquímico (Processo FAPESP: 2025/06040-1). Com os dados coletados em ambos os projetos, estamos desenvolvendo um manuscrito sobre a síntese de  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  pelo método mecanoquímico intitulado “*Mechanochemical Synthesis of  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  from  $\text{MoO}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$ : Optimization and Mechanistic Insights*” (ver item 6 deste relatório).

Durante o período a que se refere este relatório houve a participação em dois congressos científicos importantes, sendo um internacional e um nacional, no qual estão descritos no item 9 deste relatório. Além disso, foi publicado o artigo intitulado “*Interplay*

Abaixo segue em detalhe a parte experimental e os resultados e discussão das realizações no período.

## **2.1. Parte experimental**

### **2.1.1. Síntese dos óxidos mistos Mo-V pelo método hidrotérmico e por mecanoquímica**

#### **(a) Método hidrotérmico**

Os materiais foram preparados pelo método hidrotérmico em atmosfera oxidante (excesso de O<sub>2</sub>) em um reator Parr. A razão molar Mo/V utilizada foi 4. As sínteses foram realizadas por 48 h a 175 °C. Em seguida, as amostras foram lavadas com água deionizada, centrifugadas e secas em estufa a 80 °C por 24 h. Em seguida, as amostras foram tratadas em uma solução de ácido oxálico 10 mmol.L<sup>-1</sup> em um béquer sob agitação por 30 min e 60 °C. As amostras foram lavadas, centrifugadas e secas em estufa a 80 °C por 24 h. Por fim, a calcinação foi realizada a 550 °C por 2 h em atmosfera oxidante com excesso de O<sub>2</sub>. A amostra foi nomeada como MoV-O<sub>2</sub>.

#### **(b) Método mecanoquímico**

Óxidos mistos de MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> foram preparados por moagem mecanoquímica de MoO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, ≥ 99,5 %) com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Sigma-Aldrich, ≥ 98%), utilizando um moinho vibratório Retsch MM200. Foi utilizado um jarro de moagem fechado em aço inoxidável com volume interno de 10 mL. Em cada experimento, foram empregados aproximadamente 326 mg da mistura precursora (razão molar MoO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1) e uma única esfera de moagem de aço inoxidável com diâmetro de 12 mm. A frequência de moagem foi fixada em 25 Hz, com base em testes preliminares de otimização, enquanto o tempo de moagem foi variado de 1 a 12 h. As amostras foram nomeadas como “MoV(m)-xh”, sendo x= tempo em horas.

O material preparado pelo método hidrotérmico, MoV-O<sub>2</sub>, foi submetido a moagem mecanoquímica por 0,5, 1 e 2 h e as amostras foram nomeadas como “MoV-O<sub>2</sub>(h)-(m)-xh”, sendo x=tempo em horas.

### **2.1.2. Caracterizações**

As fases cristalinas dos materiais foram identificadas por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro Rigaku Smartlab SE com radiação Cu K $\alpha$  de 0,154186 nm. A quantificação das fases cristalinas foi realizada por refinamento de Rietveld utilizando o software TOPAS® 5, considerando as seguintes fases: MoO<sub>3</sub> ortorrômbico (JCPDS PDF: 35-609), MoO<sub>3</sub> monoclinico (JCPDS PDF: 85-2405), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (JCPDS PDF: 85-601), MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (JCPDS PDF: 74-2366), MoO<sub>2</sub> (JCPDS PDF: 32-671), Mo<sub>0.67</sub>V<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> (JCPDS PDF: 30-849) e V<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (JCPDS PDF: 18-1452).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas utilizando um equipamento Thermo Fisher TALOS F200X, equipado com uma fonte de emissão de

campo frio (FEG), operando a 200 kV. Para os mapeamentos elementares, foi utilizado um sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) com quatro detectores acoplados ao equipamento.

As áreas superficiais específicas dos materiais foram determinadas por isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> à temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C), utilizando um equipamento Micromeritics ASAP 2010. Antes das medições, os catalisadores foram degaseificados a 200 °C por 4 h. O método BET foi utilizado para o cálculo da área superficial específica.

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) ex-situ foram realizadas utilizando um espectrômetro UNI-SPECS UHV com fonte Mg-Kα (λ = 1253,6 eV), energia de passagem de 10 eV e passo de energia de 0,2 eV. As energias de ligação dos elementos químicos foram determinadas por ajuste dos espectros medidos, utilizando como referência o pico de C1s (284,8 eV). O ajuste das curvas foi realizado com o software CasaXPS, empregando a função de linha de base de Shirley e perfil de Voigt (70% gaussiano e 30% lorentziano).

### 2.1.3. Testes catalíticos

As reações foram realizadas em fase gasosa, em um reator de quartzo tubular e à pressão atmosférica. Para cada reação foi utilizada uma massa de ~0,200 g de catalisador. As condições de reação utilizadas para a DOP utilizando N<sub>2</sub>O foram: temperatura de reação= 550 °C e vazão de reagentes= 35 ml.min<sup>-1</sup> (1N<sub>2</sub>O:1,5He:1C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>). Os produtos da reação foram analisados utilizando um cromatógrafo a gás Agilent 8860 GC System equipado com detectores TCD e FID. As injeções foram realizadas a cada 15 min. Os cálculos de seletividade a produtos de carbono, conversão de propano e N<sub>2</sub>O, rendimento e distribuição dos produtos foram calculados conforme as equações abaixo (Eq. 1-5).

$$X_{C_3H_8} (\%) = \frac{F_{C_3H_8}^{entra} - F_{C_3H_8}^{sai}}{F_{C_3H_8}^{entra}} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$X_{N_2O} (\%) = \frac{F_{N_2O}^{entra} - F_{N_2O}^{sai}}{F_{N_2O}^{entra}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

$$S_i (\%) = \frac{F_i^{sai}}{\sum z.F_i^{sai}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\text{Rendimento} (\%) = \frac{X_{C_3H_8} \times S_{C_3H_6}}{100} \quad (\text{Eq. 4})$$

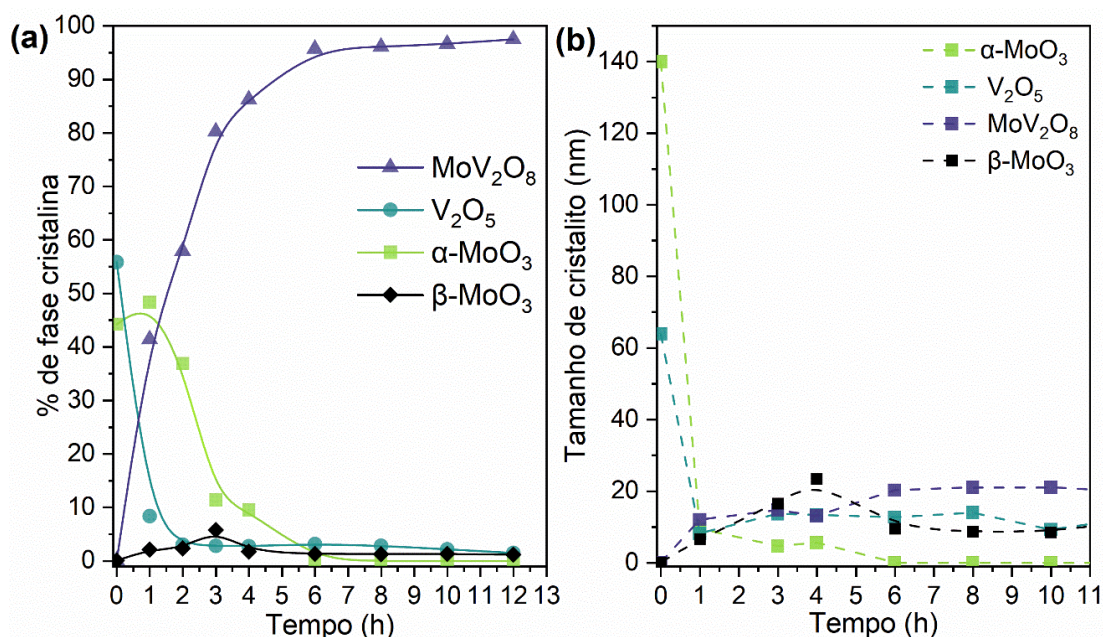
$$Di_p = \frac{F_i}{\sum F_{iTotal}} \times 100 \quad (\text{Eq. 5})$$

onde  $F_{C_3H_8}^{entra}$  e  $F_{C_3H_8}^{sai}$  são as vazões molares de propano na corrente de alimentação e na corrente de saída não convertida, respectivamente, e  $F_i^{sai}$  é a vazão molar do produto formado (i = CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>). O termo estequiométrico corrigido z corresponde à razão entre o número de carbonos no produto e o número de carbonos no produto i.

## 2.2. Resultados e discussão

Os catalisadores preparados pelo método mecanoquímico foram caracterizados principalmente por difração de raios X a fim de identificar e quantificar a formação das fases cristalinas e, a partir disso, determinar as melhores condições para que seja formada a maior quantidade do óxido misto desejado. Na Figura 1a tem-se a porcentagem de fase cristalina encontrada para cada amostra e na Figura 1b seus respectivos tamanhos de cristalito, ambos determinados através do refinamento pelo método de Rietveld. Observa-se uma evolução rápida na formação do óxido misto  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  com o tempo de moagem, indicando que o processo mecanoquímico promove eficientemente a interação entre os precursores e a subsequente formação da fase desejada já nas primeiras horas de moagem. Após 6 h, a fração de  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  atinge um valor máximo, com pouca variação nas horas subsequentes (95,65-97,47%) indicando que a reação em estado sólido induzida mecanicamente já se encontra próxima do equilíbrio, não sendo favorecida adicionalmente pelo aumento do tempo de moagem. Comportamento semelhante é observado para o tamanho de cristalito. Após 1 h de moagem, os cristalitos dos precursores  $\text{MoO}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  sofrem redução acentuada, indicando intensa fragmentação induzida mecanicamente. Em contraste, o óxido misto formado ( $\text{MoV}_2\text{O}_8$ ) apresenta tamanho de cristalito relativamente constante ao longo das etapas subsequentes de moagem (~10-20 nm), sugerindo um equilíbrio entre processos de fragmentação e reorganização estrutural.

Uma observação interessante a ser feita sobre as fases cristalinas presentes nas amostras submetidas a moagem em diferentes tempos é que se observa a presença, mesmo que em pequena quantidade, da fase cristalina  $\beta\text{-MoO}_3$  e o desaparecimento completo da fase  $\alpha\text{-MoO}_3$  após 6h. Esse comportamento indica uma possível transformação de fase induzida pelo processo mecanoquímico, na qual a estrutura ortorrômbica metaestável  $\beta\text{-MoO}_3$  é favorecida em detrimento da fase  $\alpha\text{-MoO}_3$  sob as condições de alta energia empregadas durante a moagem e que essa transformação de fase pode ser uma etapa essencial para a formação do óxido misto  $\text{MoV}_2\text{O}_8$ . A formação de fases metaestáveis de óxido de molibdênio já foi observada anteriormente em um estudo recente publicado por Yu e colaboradores,<sup>1</sup> no qual a outorgada colaborou durante seu estágio BEPE. Nesse trabalho, os autores observaram que tratamentos mecânicos e condições fora do equilíbrio termodinâmico favoreceram a formação de fases metaestáveis de  $\text{MoO}_3$ , atribuídas às elevadas tensões estruturais e à reorganização da rede cristalina induzidas pelo processamento. Esses resultados corroboram a hipótese de que a moagem mecanoquímica empregada neste trabalho também seja capaz de promover transformações estruturais semelhantes, levando à formação da fase  $\beta\text{-MoO}_3$  observada nas amostras moídas.



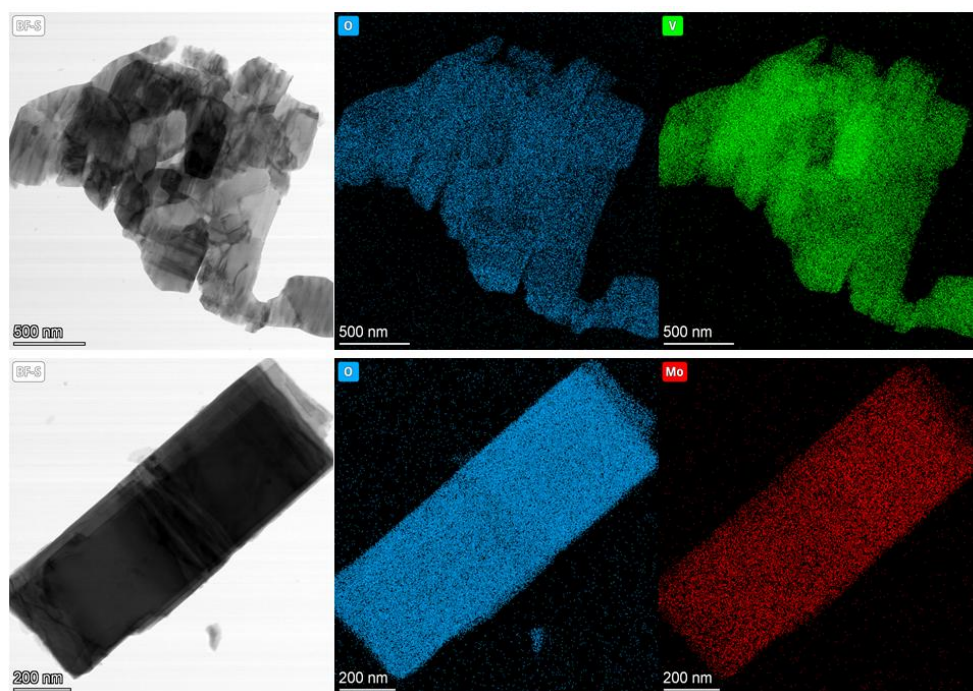
**Figura 1. (a)** Porcentagem das fases cristalinas e **(b)** tamanho de cristalito em função do tempo de moagem para os materiais, determinados por refinamento de Rietveld.

A Tabela 1 apresenta os valores de área de superfície específica BET medidas para os materiais. Observa-se que a mistura física dos precursores (MF) apresenta a maior área superficial ( $9,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), enquanto as amostras submetidas à moagem exibem, de maneira geral, uma redução significativa nesses valores. Após 1 h de moagem, a área BET diminuiu para  $7,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , atingindo valores mínimos entre 2 e 4 h de moagem ( $\sim 2,3\text{-}3,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Esse comportamento pode estar associado à aglomeração das partículas e/ou à formação do óxido misto durante a moagem, favorecendo a diminuição da área acessível. Para tempos superiores, observa-se um aumento gradual da área superficial, alcançando  $6,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  após 8 h de moagem. Esse aumento pode estar relacionado à contínua fragmentação das partículas e à reorganização estrutural promovida pela moagem prolongada, resultando em materiais com maior exposição superficial. Entretanto, após 10 e 12 h, os valores permanecem relativamente estáveis, sugerindo que o sistema atinge um regime próximo ao equilíbrio entre processos de fratura e aglomeração das partículas. Através dessa análise conclui-se que a moagem mecanoquímica não traz nenhum efeito benéfico sobre a área de superfície específica, apesar de levar a menores tamanhos de cristalitos.

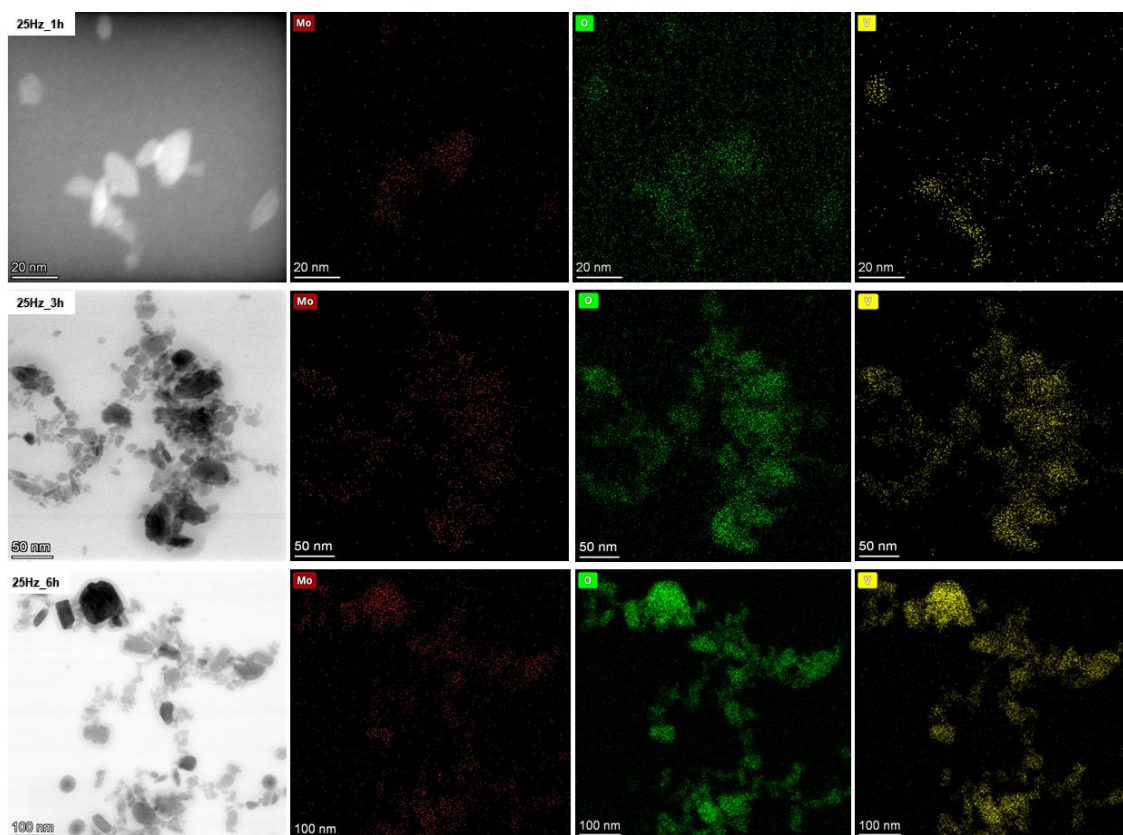
**Tabela 1.** Área específica de superfície BET para os catalisadores após a síntese mecanoquímica.

| Amostras   | Área BET (m <sup>2</sup> /g) |
|------------|------------------------------|
| MF         | 9,4                          |
| MoV(m)-1h  | 7,6                          |
| MoV(m)-2h  | 2,4                          |
| MoV(m)-3h  | 3,5                          |
| MoV(m)-4h  | 2,3                          |
| MoV(m)-6h  | 4,8                          |
| MoV(m)-8h  | 6,6                          |
| MoV(m)-10h | 5,3                          |
| MoV(m)-12h | 5,8                          |

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão e respectivos mapas elementares para as amostras MF, MoV(m)-1h, MoV(m)-3h e MoV(m)-6h estão apresentadas nas Figuras 2 e 3, respectivamente. Nota-se na mistura física dos óxidos MoO<sub>3</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Figura 2) a presença de partículas morfologicamente distintas e quimicamente segregadas, indicando ausência de interação significativa entre os óxidos. Na Figura 3, onde temos as amostras submetidas a moagem mecanoquímica, nota-se uma redução significativa do tamanho das partículas em comparação com a mistura física inicial, passando de partículas submicrométricas segregadas na mistura física para aglomerados constituídos por nanopartículas. Além da diminuição do tamanho, observa-se uma forte co-localização espacial entre Mo e V em todas as amostras moídas, diferentemente da mistura física, na qual os elementos estavam distribuídos em partículas distintas. Esses resultados indicam que a moagem mecanoquímica promove intensa dispersão e contato entre os óxidos, favorecendo a formação de regiões quimicamente homogêneas e formação do óxido misto MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, assim com observado pela difração de raios X. A tendência de aglomeração observada pela MET devido a moagem comprova os resultados da medida de área específica BET, sugerindo que a energia mecânica elevada do choque mecanoquímico entre as nanopartículas promove a formação de agregados que entram em um equilíbrio dinâmico entre os processos de quebra e aglomeração, como discutido anteriormente, favorecendo a formação de MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> e ao mesmo tempo diminuindo a área específica.



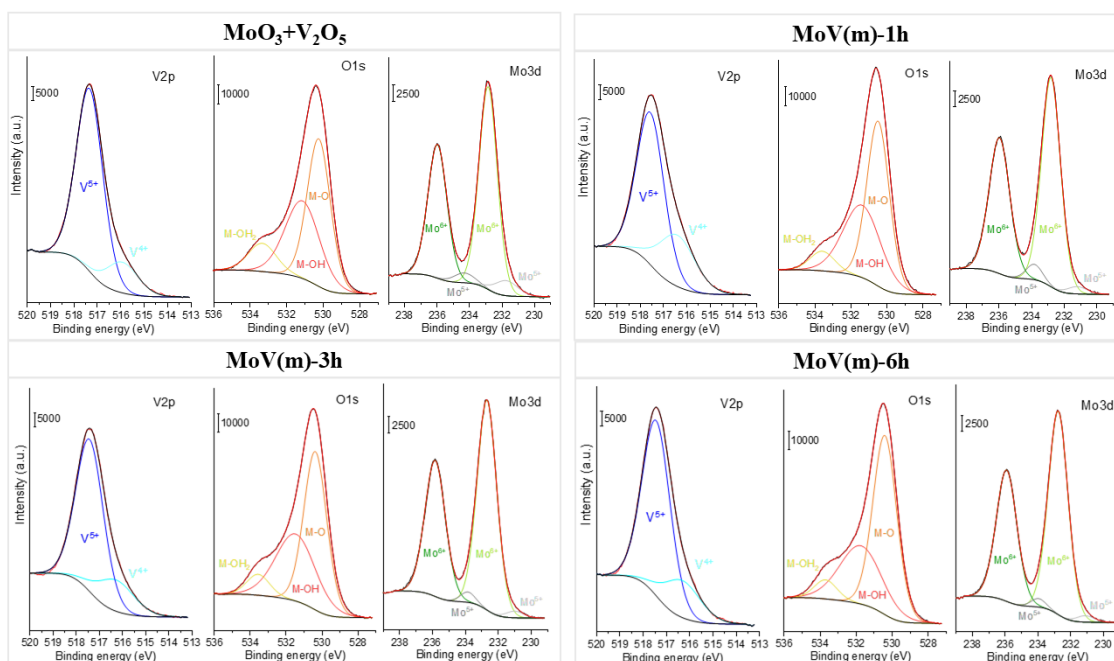
**Figura 2.** Imagens de STEM da amostra MF ( $\text{MoO}_3+\text{V}_2\text{O}_5$ ) e respectivos mapas elementares obtidos por EDS, mostrando a distribuição de Mo, V e O. As imagens mostram duas regiões distintas da mesma amostra.



**Figura 3.** Imagens de MET-HAADF das amostras MoV(m)-1h, MoV(m)-3h e MoV(m)-6h e respectivos mapas elementares obtidos por EDS, mostrando a distribuição espacial de Mo, V e O.

A fim de avaliar o efeito do tempo de moagem sobre a composição e os estados de oxidação superficiais, foram realizadas análises *ex-situ* de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Os espectros para o V 2p, Mo 3d e O 1s são apresentados na Figura 5 e a composição atômica superficial e distribuição dos estados de oxidação de Mo e V são apresentados na Tabela 2. Os espectros V 2p<sub>2/3</sub> exibiram energias de ligação centradas em 517,4 e 516,4 eV, correspondentes às espécies V<sup>5+</sup> e V<sup>4+</sup>, respectivamente.<sup>2,3</sup> Os espectros Mo 3d revelaram a predominância de espécies Mo<sup>6+</sup> em todas as amostras, com picos característicos em 235,9 e 232,7 eV (Mo 3d<sub>3/2</sub> e 3d<sub>5/2</sub>), juntamente com contribuições menores em 234,0 e 231,0 eV atribuídas a Mo<sup>5+</sup>.<sup>2,4</sup> Os espectros de O1s revelam a contribuição de três componentes distintos, relacionados ao oxigênio da rede (M-O) em ~ 530.4 eV, à água adsorvida na superfície (M-OH<sub>2</sub>) em ~ 533.7 eV à presença de grupos hidroxila na superfície devido à adsorção dissociativa de H<sub>2</sub>O (M-OH) em ~ 531.8 eV.<sup>5,6</sup>

Os resultados de XPS revelam uma clara evolução da composição superficial e dos estados de oxidação com o tempo de moagem. A amostra MoO<sub>3</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtida por mistura física apresenta menor concentração de oxigênio (68,37 at.%) em relação ao valor teórico para MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (72,73 at.%), além da presença de espécies reduzidas (Mo<sup>5+</sup> e V<sup>4+</sup>), indicando uma superfície heterogênea e rica em defeitos. Com o tratamento mecanoquímico, observa-se um aumento progressivo do teor de oxigênio, atingindo 72,67 at.% após 6 h, em excelente concordância com a estequiometria esperada de MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, o que sugere crescente homogeneização superficial. Os espectros de Mo 3d mostram que o molibdênio permanece predominantemente no estado Mo<sup>6+</sup> em todas as amostras, com apenas uma pequena contribuição de Mo<sup>5+</sup> que diminui com o tempo de moagem, indicando a estabilização do ambiente oxidado do Mo. Em contraste, os espectros de V 2p revelam uma fração significativa de V<sup>4+</sup> em todas as amostras moídas, com um máximo em 1 h (6,25 at.%), seguido de leve diminuição, sugerindo que o vanádio acomoda a maior parte da redução superficial durante a formação do óxido misto. A região O 1s é dominada por oxigênio de rede (M-O), com contribuições menores de grupos hidroxila superficiais (M-OH), que se tornam menos pronunciadas com o avanço da moagem. De modo geral, esses resultados indicam que a moagem promove a formação de uma composição superficial próxima à de MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, ao mesmo tempo em que preserva espécies de vanádio redox-ativas associadas a defeitos residuais e vacâncias de oxigênio.



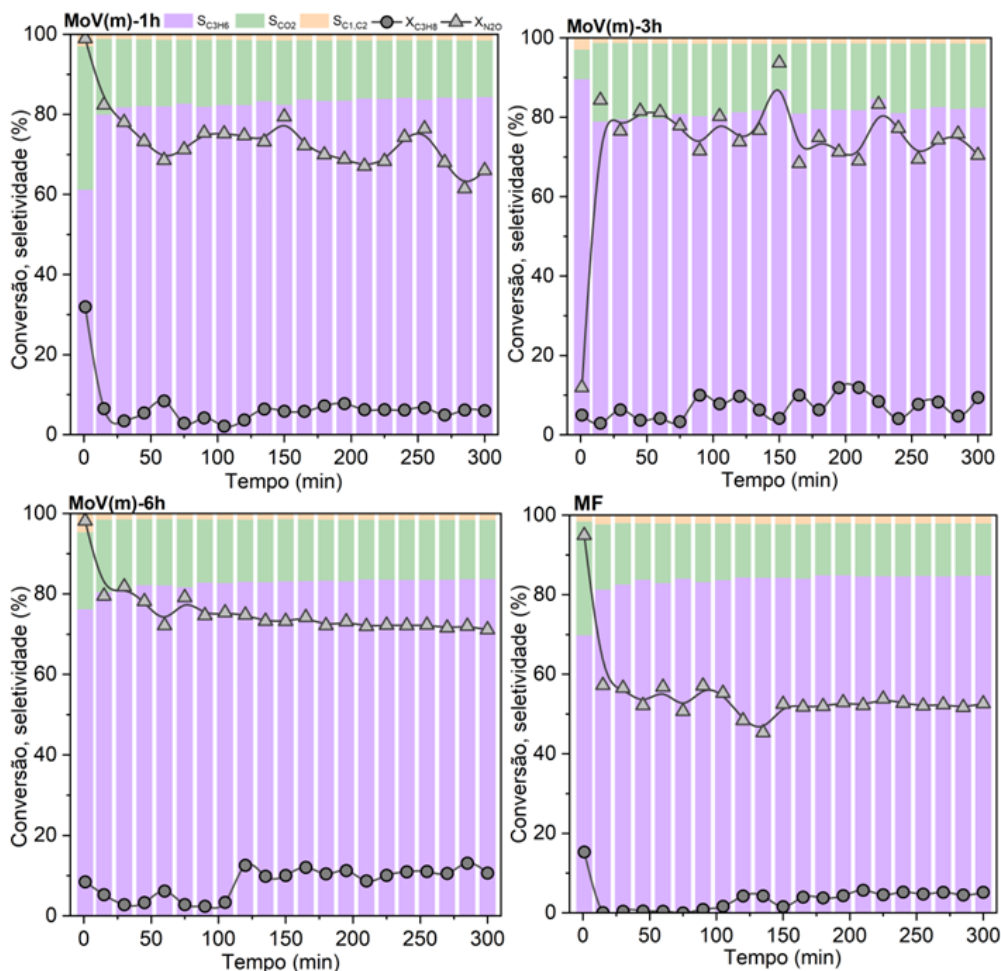
**Figura 4.** Análise de XPS para as amostras após 1, 3 e 6h de moagem e para a mistura física ( $\text{MoO}_3+\text{V}_2\text{O}_5$ ).

**Tabela 2.** Composição atômica superficial e distribuição dos estados de oxidação de Mo e V, determinados por XPS, em função do tempo de moagem.

|                                                 | Concentração atômica relativa (%) |                  |                  |                 |                 |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
|                                                 | O                                 | Mo <sup>6+</sup> | Mo <sup>5+</sup> | V <sup>5+</sup> | V <sup>4+</sup> |
| <b>Teórico</b>                                  | <b>72,73</b>                      | <b>9,09</b>      | <b>0</b>         | <b>18,18</b>    | <b>0</b>        |
| MoO <sub>3</sub> +V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 68,37                             | 9,34             | 0,82             | 17,89           | 3,57            |
| MoV(m)-1h                                       | 69,39                             | 9,64             | 0,56             | 14,17           | 6,25            |
| MoV(m)-3h                                       | 70,42                             | 11,18            | 0,43             | 14,11           | 3,85            |
| MoV(m)-6h                                       | 72,67                             | 10,17            | 0,36             | 13,18           | 3,63            |

Os resultados catalíticos na reação de desidrogenação oxidativa do propano assistida por  $\text{N}_2\text{O}$  em termos de seletividade à produtos de carbono, conversão do propano e conversão do  $\text{N}_2\text{O}$  para as amostras preparadas por moagem mecanoquímica e para a mistura física são apresentadas na Figura 5. Os dados de seletividade para os produtos de carbono são mostrados em barras, onde nota-se que os produtos majoritários foram o propileno e o  $\text{CO}_2$ , além de produtos  $\text{C}_1$  (CO e  $\text{CH}_4$ ) e  $\text{C}_2$  (etano e eteno) onde suas seletividades somadas foram inferiores a 2%. Além destes produtos, as reações também produziram  $\text{N}_2$  e água (Figura A1), o que é esperado considerando a reação (Eq. 6). Os dados mostram que todas as amostras apresentaram seletividades semelhantes para propileno, permanecendo em torno de 78-85% ao longo do tempo de reação, independentemente do grau de formação da fase  $\text{MoV}_2\text{O}_8$ . No entanto, diferenças importantes foram observadas nas conversões de propano e  $\text{N}_2\text{O}$ . A mistura física apresentou menores conversões de propano (~4,4%) e  $\text{N}_2\text{O}$  (~52,8%), enquanto as amostras obtidas por moagem mecanoquímica exibiram conversões mais elevadas, aumentando de acordo com o tempo de moagem ( $X_{\text{C}_3\text{H}_8}=5,6\%$  e  $X_{\text{N}_2\text{O}}= 72,2\%$  para

MoV(m)-1h,  $X_{C_3H_8}=7,1\%$  e  $X_{N_2O}=75,0\%$  para MoV(m)-3h e  $X_{C_3H_8}=8,4\%$  e  $X_{N_2O}=75,4\%$  para MoV(m)-6h). Esses resultados sugerem que a formação progressiva da fase  $MoV_2O_8$  favorece a estabilização dos sítios redox ativos para a conversão do propano e melhora a ativação do  $N_2O$ . A maior diferença no geral foi vista na conversão de  $N_2O$  da mistura física em comparação com as amostras moídas, onde a conversão aumentou em torno de 21%. Em todas as amostras, a conversão de  $N_2O$  permaneceu significativamente superior à conversão de propano, indicando que uma parcela considerável do  $N_2O$  (~75%) sofre decomposição para formação de  $N_2$ , além de participar do ciclo redox da reação.



**Figura 5.** Conversão de propano ( $X_{C_3H_8}$ ) e  $N_2O$  ( $X_{N_2O}$ ), bem como seletividade aos produtos que contém carbono da reação de desidrogenação oxidativa do propano assistida por  $N_2O$  em catalisadores Mo-V preparados por mistura física e moagem mecanoquímica. O primeiro ponto nas figuras refere-se ao primeiro minuto da reação, quando a vazão dos reagentes ainda está se estabilizando.

As amostras obtidas por moagem mecanoquímica apresentaram conversões de  $N_2O$  superiores à mistura física, comportamento que se intensifica com o aumento da fração de  $MoV_2O_8$ , sugerindo que a formação do óxido misto favorece a ativação do  $N_2O$  devido à maior capacidade redox do sistema Mo-V. Nesse contexto, a reação provavelmente ocorre via mecanismo de Mars-van Krevelen, no qual o propano é inicialmente oxidado por oxigênios terminais e da rede do catalisador, promovendo a redução parcial dos sítios

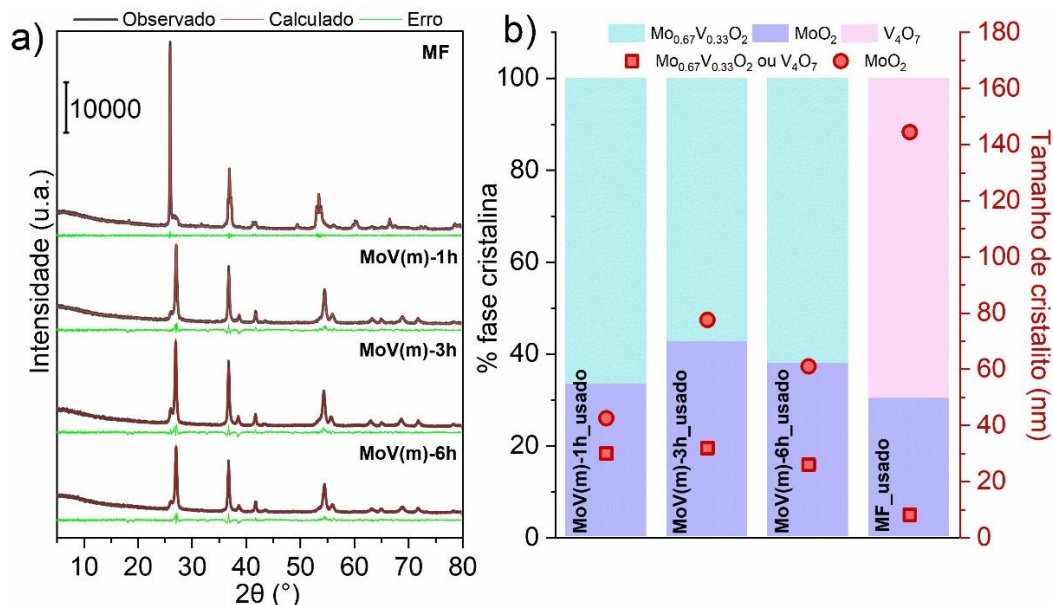
metálicos superficiais, enquanto o N<sub>2</sub>O atua predominantemente como agente de reoxidação do sólido, restaurando os sítios ativos por meio da formação de N<sub>2</sub> e preenchendo vacâncias de oxigênio do catalisador (Eq. 7). A interação entre Mo e V na estrutura do MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> provavelmente facilita os ciclos redox V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> e Mo<sup>6+</sup>/Mo<sup>5+</sup>, além de aumentar a mobilidade do oxigênio de rede e a formação de vacâncias de oxigênio, tornando o processo de regeneração dos sítios ativos mais eficiente em comparação à mistura física de MoO<sub>3</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Entretanto, parte das espécies oxigenadas geradas pela ativação do N<sub>2</sub>O também pode promover reações de oxidação profunda do propano e, principalmente, do propileno formado, originando CO<sub>2</sub> (Eq. 8). Considerando que o propileno é mais suscetível à oxidação total do que o propano, o CO<sub>2</sub> observado provavelmente está associado à oxidação consecutiva do propileno. Além disso, considerando que a desidrogenação do propano é uma reação altamente suscetível à formação de coque,<sup>7,8</sup> parte do CO<sub>2</sub> formado também pode estar associada à oxidação de depósitos carbonáceos por espécies oxigenadas geradas a partir da decomposição do N<sub>2</sub>O (Eq. 9), uma vez que não é observada desativação durante o tempo de reação estudado. Nesse caso, o N<sub>2</sub>O não apenas pode participar da regeneração dos sítios redox do catalisador, mas também pode atuar indiretamente na remoção de coque superficial por meio da geração de espécies oxigenadas reativas.



Na Figura 6 são apresentados os difratogramas de raios X e a quantificação de fases cristalinas, juntamente com os tamanhos de cristalitos calculados através do refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld para amostras após as reações catalíticas. Os resultados mostram padrões de difração muito similares para as amostras preparadas por moagem mecanoquímica, no qual foram identificadas as fases cristalinas MoO<sub>2</sub> (JCPDS PDF: 32-671) e Mo<sub>0.67</sub>V<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> (JCPDS PDF: 30-849) em quantidades também muito próximas, como pode ser observado na Figura 6b. Já para a mistura física, notou-se a presença das fases MoO<sub>2</sub> e V<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (JCPDS PDF: 18-1452). Todas as amostras apresentaram mudanças notáveis nas fases cristalinas presentes, mostrando que houve uma reestruturação dos materiais induzida pela reação catalítica, o que acarretou na formação de fases cristalinas onde o Mo e o V se apresentam em estado mais reduzidos em comparação com a composição antes da reação. Contudo, a estequiometria local da nova fase mista apresenta uma inversão na razão atômica Mo:V (de 1:2 antes para 2:1 após a reação), gerando um aparente *deficit* de vanádio na fração cristalina identificada. Essa inconsistência estequiométrica global confirma que o vanádio excedente foi provavelmente segregado do óxido misto durante a transição de fase induzida pela catálise para uma fase amorfa de óxido de vanádio.

Em relação aos tamanhos de cristalito, os valores para a fase mista formada (Mo<sub>0.67</sub>V<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>) não mostraram grandes variações com relação a fase mista que havia

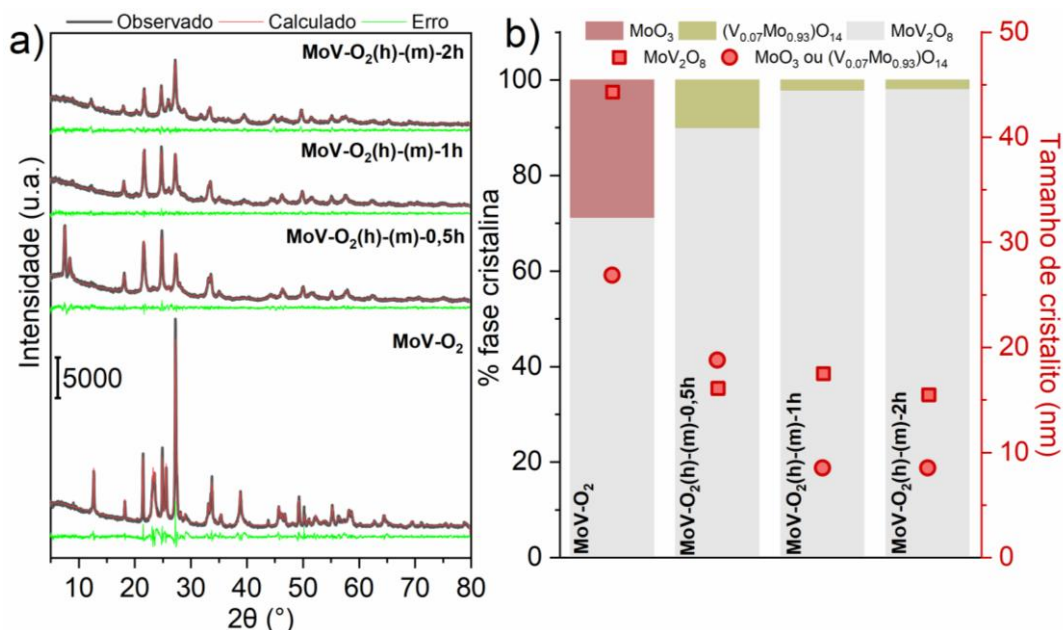
antes da reação e o  $\text{MoO}_2$  apresentou valores entre 20-50 nm nas amostras preparadas por moagem, o que mostra que as condições reacionais pouco alteram os tamanhos dos cristallitos, mesmo ocorrendo mudanças de fases cristalinas. Já a amostras MF mostrou tamanho de cristallito muito maior para a fase  $\text{MoO}_2$ , o que está de acordo com o tamanho do cristallito do  $\text{MoO}_3$  antes da reação.



**Figura 6. a)** Difratogramas de raios X, **b)** quantificação da fase cristalina e tamanho de cristallito calculados pelo método de Rietveld para as amostras MoV(m)\_1h, MoV(m)\_3h, MoV(m)\_6h e MF após a reação  $\text{N}_2\text{O}$ -ODHP.

A amostra preparada pelo método hidrotérmico apresentada no último relatório, a qual exibiu a melhor performance nas reações de desidrogenação do propano, tanto oxidativa quanto não oxidativa ( $\text{MoV-O}_2$ ), foi selecionada para os testes subsequentes propostos neste período de renovação. Assim, a amostra  $\text{MoV-O}_2$  foi preparada pelo método hidrotérmico, conforme descrito na Seção 2.1.1 Experimental, e posteriormente submetida à moagem mecanoquímica por 0,5, 1 e 2 h, com o objetivo de avaliar o efeito da moagem sobre suas propriedades estruturais. As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios X, sendo as fases cristalinas e os tamanhos de cristallito quantificados por refinamento pelo método de Rietveld. Os resultados estão apresentados na Figura 7 e como forma de comparação, é apresentado junto o resultado para a amostra  $\text{MoV-O}_2$  preparada pelo método hidrotérmico antes do tratamento mecanoquímico. Os resultados mostram que submeter a amostra a moagem mecanoquímica em diferentes tempos levou a diferentes composições de fases cristalinas e de tamanho de cristallito em comparação com a amostra que não foi moída ( $\text{MoV-O}_2$ ). Nota-se pela Figura 7a uma clara diminuição na intensidade dos picos de difração, sugerindo redução do tamanho de cristallito. Esse comportamento é confirmado pela Figura 8b, na qual observa-se uma diminuição significativa dos tamanhos de cristallito para todas as fases cristalinas presentes nas amostras, atingindo um comportamento praticamente constante para os materiais submetidos à moagem por 1 e 2h. Observa-se também uma mudança nas fases cristalinas

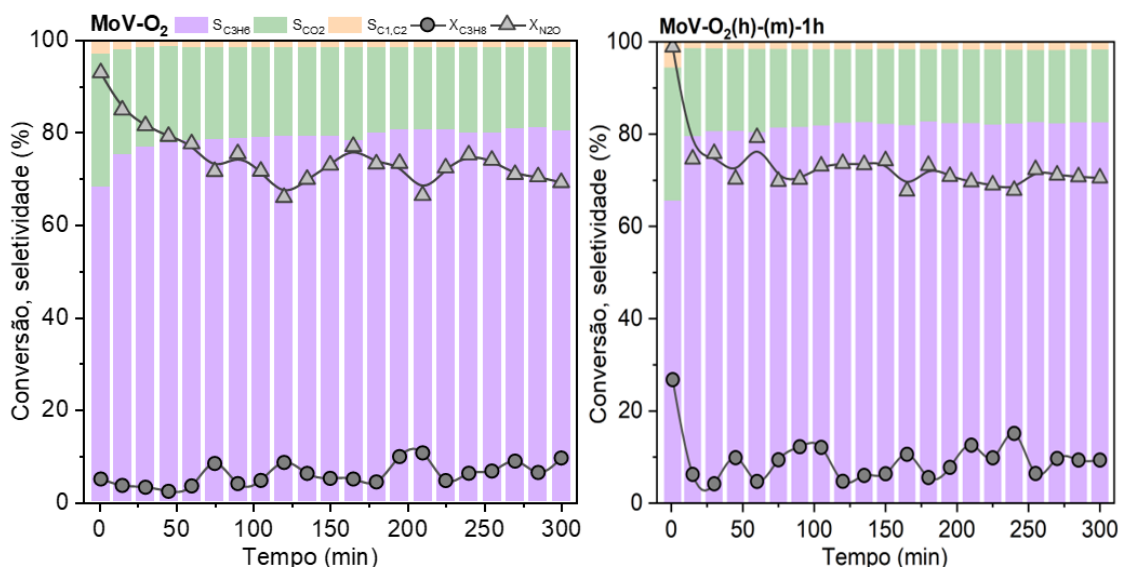
presentes, onde antes da moagem havia, além do  $\text{MoV}_2\text{O}_8$ ,  $\text{MoO}_3$  e após a moagem não observa-se mais  $\text{MoO}_3$  mas sim uma outra fase mista,  $(\text{V}_{0.07}\text{Mo}_{0.93})_5\text{O}_{14}$ . A formação da fase mista  $(\text{V}_{0.07}\text{Mo}_{0.93})_5\text{O}_{14}$  provavelmente está associada à incorporação parcial de vanádio na rede cristalina do  $\text{MoO}_3$  durante a moagem, promovida pela alta energia mecânica do processo. Além disso, a porcentagem da fase  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  aumenta com a moagem e com o tempo, chegando a 97-98%, indicando que a moagem favorece maior interação entre as espécies de molibdênio e vanádio, promovendo rearranjos estruturais e a formação de fases mistas mais homogêneas. Esse comportamento sugere que o processo mecanoquímico não apenas reduz o tamanho de cristalito, mas também induz modificações estruturais importantes.



**Figura 7. a)** Difratogramas de raios X, **b)** quantificação da fase cristalina e tamanho de cristalito calculados pelo método de Rietveld para a amostra preparada pelo método hidrotérmico ( $\text{MoV-O}_2$ ) e para as amostras onde a amostra  $\text{MoV-O}_2$  foi submetida a moagem mecanoquímica por 0,5, 1 e 2h.

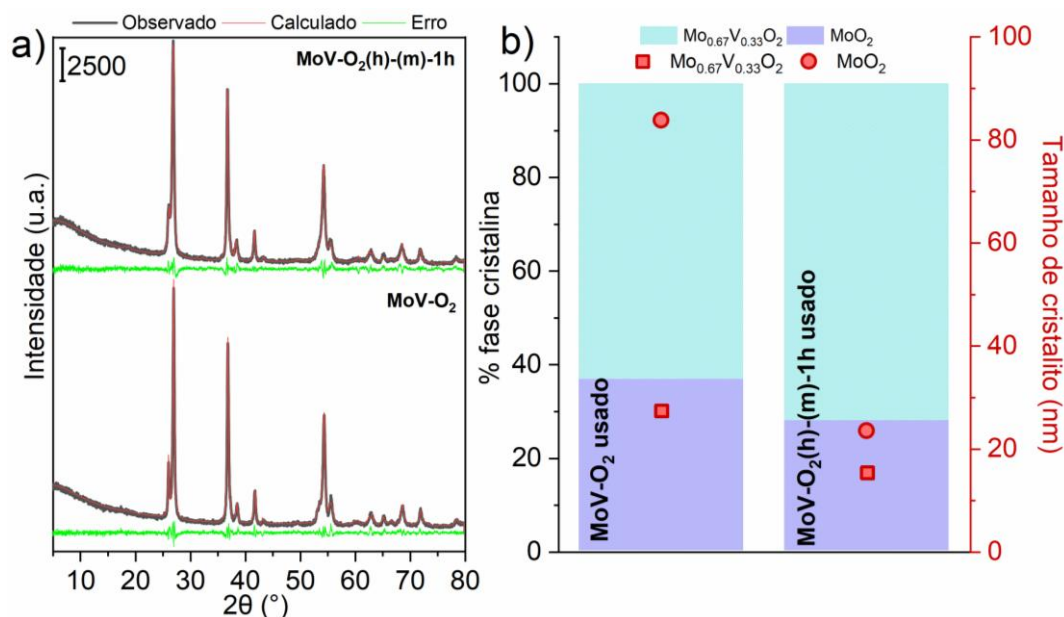
Para os testes catalíticos na reação de  $\text{N}_2\text{O-ODHP}$ , optou-se por testar apenas a amostra  $\text{MoV-O}_2(\text{h})-(\text{m})-1\text{h}$ , uma vez que ela apresentou a maior quantidade da fase cristalina mista  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  desejada no menor tempo de moagem. Além desta, testou-se também a amostra apresentada no relatório anterior ( $\text{MoV-O}_2$ ), que é a amostra preparada pelo método hidrotérmico e tratada termicamente em atmosfera oxidante para fins de comparação. Os resultados dos testes catalíticos são apresentados na Figura 8 e na Figura A2. Nota-se que entre os dois materiais os resultados catalíticos em termo de conversão de propano e seletividade a propileno foram similares, porém mostrando-se ligeiramente maior para a amostra submetida a moagem mecanoquímica. Para a amostra  $\text{MoV-O}_2$  a conversão média de propano durante as 5h de reação foi de 6,2% e a seletividade a propileno 79,2%, enquanto para a amostra  $\text{MoV-O}_2(\text{h})-(\text{m})-1\text{h}$  a conversão de propano foi de 8,6% e a seletividade a propileno de 81,9%. Assim como nas reações catalíticas mostradas anteriormente, os produtos majoritários também foram  $\text{CO}_2$ ,

propileno e menos de 2% de produtos C<sub>1</sub> (CO e CH<sub>4</sub>) e C<sub>2</sub> (etano e eteno), pelos mesmos motivos já discutidos previamente.



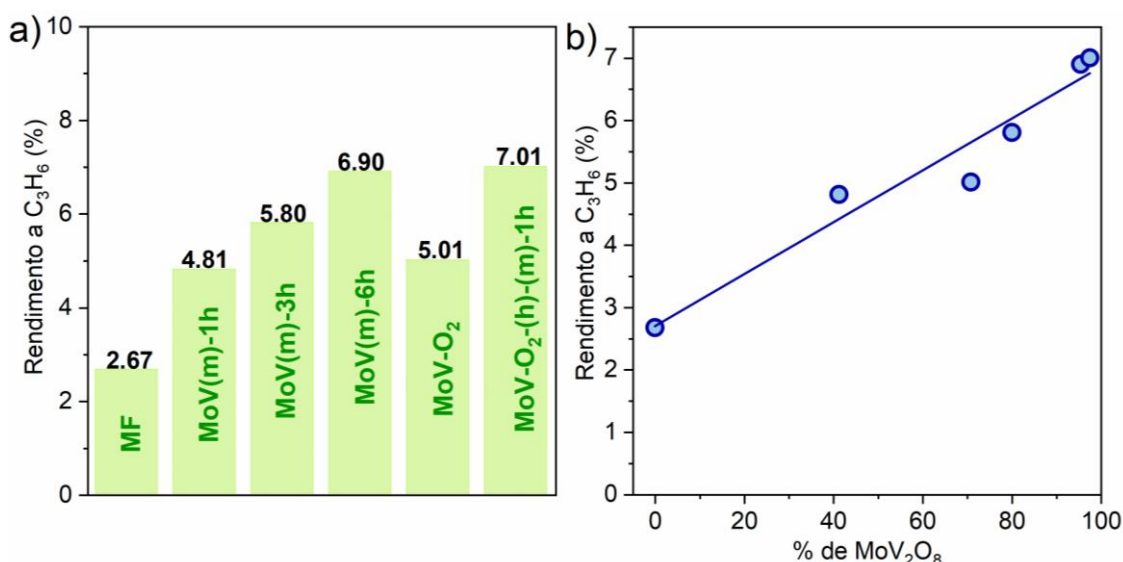
**Figura 8.** Conversão de propano ( $X_{C_3H_8}$ ) e  $N_2O$  ( $X_{N_2O}$ ), bem como seletividade aos produtos que contém carbono da reação de desidrogenação oxidativa do propano assistida por  $N_2O$  para os catalisadores  $MoV-O_2$  e  $MoV-O_2(h)-(m)-1h$ . O primeiro ponto nas figuras refere-se ao primeiro minuto da reação, quando a vazão dos reagentes ainda está se estabilizando.

A Figura 9 apresenta os difratogramas de raios X e a quantificação de fases cristalinas, juntamente com os tamanhos de cristalitos calculados através do refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld para amostras  $MoV-O_2$  e  $MoV-O_2(h)-(m)-1h$  após as reações catalíticas. Da mesma forma que ocorreu para as amostras preparadas exclusivamente pelo método mecanoquímico, as amostras  $MoV-O_2$  e  $MoV-O_2(h)-(m)-1h$  também apresentaram mudança de fases cristalinas, com a formação das mesmas fases  $Mo_{0.67}V_{0.33}O_2$  e  $MoO_2$  em quantidades similares entre elas e ligeiramente maior formação da fase mista  $Mo_{0.67}V_{0.33}O_2$  em comparação a todas as amostras estudadas neste relatório. Em relação aos tamanhos de cristalito, a amostra  $MoV-O_2$  apresentou tamanhos de cristalitos de em torno de 30 nm para a fase mista e em torno de 90 nm para o  $MoO_2$ . Já a amostra  $MoV-O_2(h)-(m)-1h$  apresentou tamanhos de cristalitos bem menores em comparação a outra amostra, mas diferindo relativamente pouco em relação aos tamanhos de cristalito antes da reação catalítica.



**Figura 9. a)** Difratomogramas de raios X, **b)** quantificação da fase cristalina e tamanho de cristalito pelo método de Rietveld para as amostras MoV-O<sub>2</sub> e MoV-O<sub>2</sub>(h)-(m)-1h após a reação catalítica N<sub>2</sub>O-ODHP.

Na Figura 10a é apresentado os rendimentos a propileno para todos os catalisadores estudados neste relatório. Nota-se que a mistura física apresenta o pior rendimento entre todos e que houve um aumento progressivo do rendimento entre as amostras preparadas por moagem mecanoquímica conforme foi aumentado o tempo de moagem. Entre as amostras MoV-O<sub>2</sub> e MoV-O<sub>2</sub>(h)-(m)-1h, observa-se um rendimento superior para a amostra submetida a moagem mecanoquímica. Na Figura 10b é apresentada a correlação entre o rendimento a propileno e a fração de fase cristalina MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> presente nos catalisadores. Observa-se uma tendência aproximadamente linear de aumento do rendimento com o aumento da quantidade dessa fase cristalina, indicando que a presença de MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> está diretamente associada ao melhor desempenho catalítico na reação de desidrogenação oxidativa do propano. Esse comportamento sugere que a moagem mecanoquímica favorece a formação de fases mais ativas cataliticamente, resultando em maiores rendimentos a propileno conforme o aumento do tempo de moagem.



**Figura 10.** a) Rendimento a propileno e b) relação entre rendimento a propileno e quantidade da fase cristalina MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> para todas as amostras estudadas neste relatório.

### 2.3. Conclusão

Neste relatório foram apresentados os resultados referentes ao período de 20/11/2024 a 11/03/2026, envolvendo a síntese, caracterização e avaliação catalítica de óxidos mistos Mo-V aplicados à reação de desidrogenação oxidativa do propano assistida por N<sub>2</sub>O. Os resultados demonstraram que a síntese mecanoquímica foi altamente eficiente para promover a formação da fase cristalina MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, permitindo obter materiais com elevada fração dessa fase já após poucas horas de moagem. O aumento do tempo de moagem favoreceu progressivamente a formação do óxido misto, atingindo valores próximos de 95-97% após 6 h, indicando elevada eficiência do processo de reação em estado sólido induzido mecanicamente. Além disso, observou-se intensa redução do tamanho de cristalito e forte homogeneização química entre as espécies de Mo e V, conforme evidenciado pelas análises de DRX, MET-EDS e XPS.

As análises de XPS mostraram que a moagem mecanoquímica promoveu superfícies mais homogêneas e próximas da estequiometria teórica de MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, preservando espécies redox-ativas associadas aos ciclos V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> e Mo<sup>6+</sup>/Mo<sup>5+</sup>, importantes para os mecanismos oxidativos da reação. Embora a moagem não tenha promovido aumento da área superficial específica devido à aglomeração das nanopartículas formadas, os resultados catalíticos evidenciaram melhora substancial na atividade dos materiais moídos em comparação à mistura física dos precursores.

Nos testes catalíticos da reação N<sub>2</sub>O-ODHP, os catalisadores preparados por moagem mecanoquímica apresentaram maiores conversões de propano e N<sub>2</sub>O, mantendo seletividades elevadas a propileno (~78-85%). Observou-se aumento progressivo do rendimento a propileno com o aumento do tempo de moagem e da fração da fase MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, indicando forte relação entre a formação dessa fase e o desempenho catalítico. Os resultados sugerem que o sistema opera via mecanismo de Mars-van Krevelen, no qual o N<sub>2</sub>O atua predominantemente como agente de reoxidação do catalisador e possível agente de remoção de coque superficial.

As análises estruturais após as reações catalíticas revelaram significativa reestruturação das fases cristalinas, com formação predominante de  $\text{MoO}_2$  e  $\text{Mo}_{0.67}\text{V}_{0.33}\text{O}_2$ , indicando redução parcial do sistema sob condições reacionais. A aparente deficiência estequiométrica de vanádio nas fases cristalinas após a reação sugere a segregação de parte do vanádio para fases amorfas não detectadas por DRX.

Adicionalmente, verificou-se que a aplicação da moagem mecanoquímica em materiais previamente sintetizados pelo método hidrotérmico também promoveu redução do tamanho de cristalito, aumento da fração de  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  e ligeira melhora do desempenho catalítico. Esses resultados demonstram que a mecanoquímica não apenas constitui uma rota eficiente para síntese direta de óxidos mistos Mo-V, mas também uma estratégia promissora para modificação estrutural de catalisadores previamente preparados.

De maneira geral, os resultados obtidos demonstram que a mecanoquímica constitui uma rota altamente promissora para síntese de óxidos mistos Mo-V, apresentando vantagens importantes em relação às rotas hidrotérmicas convencionais, como menor tempo de síntese, ausência de solventes, simplicidade experimental e menor consumo energético, além de produzir materiais ativos para a reação de  $\text{N}_2\text{O}$ -ODHP.

### **3. Descrever como o Plano de Gestão de Dados está sendo seguido e eventuais modificações.**

Os dados coletados durante o projeto estão disponibilizados no repositório de acesso aberto da UNESP (<https://hdl.handle.net/11449/321998>) e o artigo científico já publicado é de acesso aberto, podendo ser acessado através do endereço: <https://doi.org/10.1002/cctc.202501679>.

### **4. Participação em evento científico. Quando usado recurso da Reserva Técnica, deverá incluir uma cópia de cada um dos trabalhos apresentados, com anotação pelo Bolsista afirmando que “Este trabalho foi apresentado por [oralmente/em painéis] no evento científico [nome do evento] ocorrido de [data de início] a [data final] em [local].”**

As cópias e/ou certificados de apresentação dos trabalhos a seguir encontram-se anexados em “Outros Documentos” no SAGe.

- 29<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting (Atlanta, GA – EUA, 8 a 13 de junho de 2025)

- 23º Congresso Brasileiro de Catálise (Natal, RN, 21 a 26 de setembro de 2025)

### **5. Lista das publicações resultantes da Bolsa no período a que se refere o Relatório Científico (inclusive as aceitas para publicação, informando em cada caso esta situação):**

As cópias e/ou certificados de apresentação dos trabalhos a seguir encontram-se anexados em “Outros Documentos” no SAGe.

**a) Artigos em revistas científicas indexadas;**

- L.F. Rasteiro, H. Sousa, L.H. Vieira, L. Martins. *Interplay of Vanadia Surface Density and Support Nature in CO<sub>2</sub>-Assisted Propane Dehydrogenation Over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Catalysts*. ChemCatChem 18 (2), e01679, 2026.

**c) Trabalhos apresentados em conferências internacionais;**

- “Exploiting Mo-V Catalysts in Non-Oxidative and Oxidative (CO<sub>2</sub>- and O<sub>2</sub>-Assisted) Propane Dehydrogenation” – 29<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting (Atlanta, GA - EUA, 8 a 13 de junho de 2025)

**d) Trabalhos apresentados em conferências nacionais;**

- “Desvendando a atividade catalítica de óxidos mistos de Mo e V nas reações de desidrogenação oxidativa e não oxidativa do propano com o auxílio de espectroscopias in-situ” - 23<sup>o</sup> CBCat (Natal, RN, 21-26 de setembro de 2025)

**6. Lista dos trabalhos preparados ou submetidos (e ainda não aceitos, pois os aceitos devem estar listados no item 5) para publicação, acompanhada de cópias destes trabalhos.**

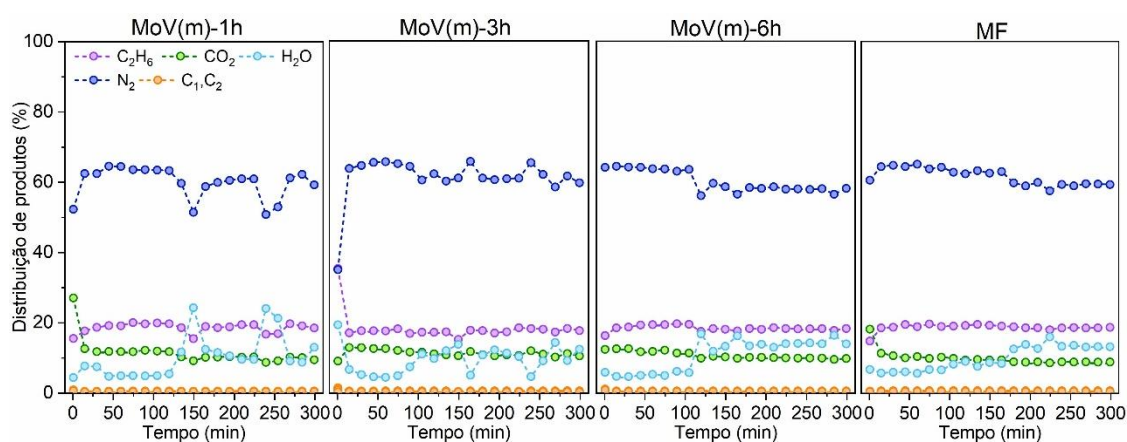
- Leticia F. Rasteiro, Victor Brandão, Carsten Sievers, and Leandro P. Martins. *Structure-Performance Relationships in CO<sub>2</sub>-Assisted Propane Dehydrogenation over Mo-V Catalysts* (Em fase final de preparação para submissão). A cópia deste trabalho encontra-se anexado em “Outros Documentos” no SAGe.
- Kauê M. Cupola, Leandro P. Martins, and Leticia F. Rasteiro. *Mechanochemical Synthesis of MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> from MoO<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Optimization and Mechanistic Insights* (Em fase de preparação). A cópia deste trabalho encontra-se anexado em “Outros Documentos” no SAGe.

**REFERÊNCIAS**

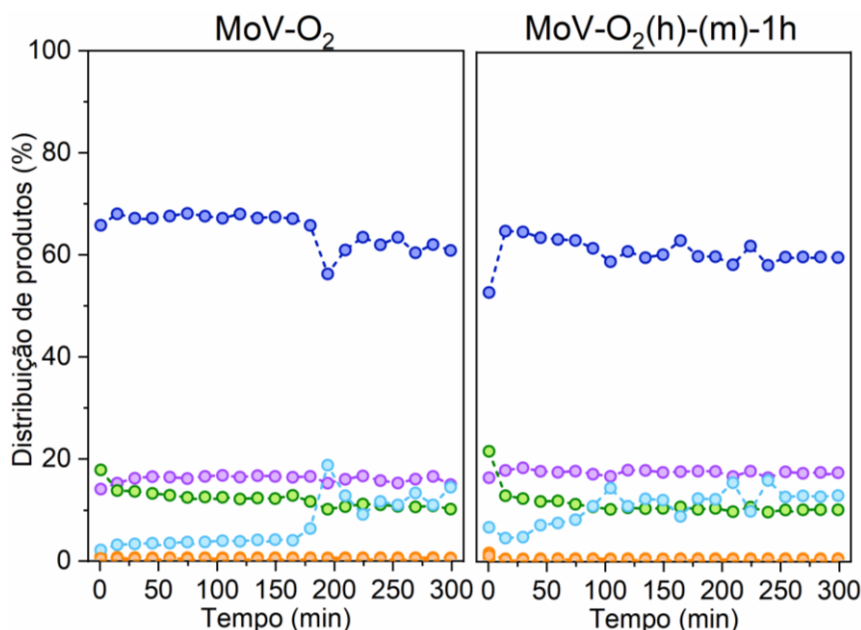
1. Yu, N. K. *et al.* Evaluating the Role of Metastable Surfaces in Mechanochemical Reduction of Molybdenum Oxide. *JACS Au* (2024) doi:10.1021/jacsau.4c00758.
2. Chen, S. *et al.* Modulating Lattice Oxygen in Dual-Functional Mo–V–O Mixed Oxides for Chemical Looping Oxidative Dehydrogenation. *J. Am. Chem. Soc* **141**, 18653–18657 (2019).
3. Silversmit, G., Depla, D., Poelman, H., Marin, G. B. & De Gryse, R. Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V5+ to V0+). *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **135**, 167–175 (2004).
4. Jiang, Y. *et al.* Post-annealing Effect on Optical and Electronic Properties of Thermally Evaporated MoOX Thin Films as Hole-Selective Contacts for p-Si Solar Cells. *Nanoscale Res. Lett.* **16**, (2021).
5. Rasteiro, L. F. *et al.* Insights into the Alloy-support Synergistic Effects for the

- CO<sub>2</sub> Hydrogenation towards Methanol on Oxide-supported Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub> Catalysts: An Experimental and DFT Study. *Appl. Catal. B Environ.* **302**, (2022).
6. Idriss, H. On the wrong assignment of the XPS O1s signal at 531–532 eV attributed to oxygen vacancies in photo- and electro-catalysts for water splitting and other materials applications. *Surf. Sci.* **712**, 121894 (2021).
  7. Sattler, J. J. H. B., Ruiz-Martinez, J., Santillan-Jimenez, E. & Weckhuysen, B. M. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides. (2014) doi:10.1021/cr5002436.
  8. Li, G., Liu, C., Cui, X., Yang, Y. & Shi, F. Oxidative dehydrogenation of light alkanes with carbon dioxide. *Green Chem.* **23**, 689–707 (2021).

## ANEXOS



**Figura A1.** Distribuição de produtos da reação N<sub>2</sub>O-ODHP para os catalisadores preparados por mecanoquímica em diferentes tempos de moagem e para a mistura física (MF).



**Figura A2.** Distribuição de produtos da reação N<sub>2</sub>O-ODHP para os catalisadores MoV-O<sub>2</sub> e MoV-O<sub>2</sub>(h)-(m)-1h.

**Tabela A1.** Dados de tamanho de cristalito e área BET para todos os catalisadores.

| <b>Catalisador</b>            | <b>Tamanho de cristalito (nm)</b>      | <b>Área BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b> |
|-------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------|
| MF                            | 139,9 <sup>a</sup> e 63,9 <sup>b</sup> | 9,4                                            |
| MoV(m)-1h                     | 11,9 <sup>c</sup>                      | 7,6                                            |
| MoV(m)-3h                     | 14,6 <sup>c</sup>                      | 3,5                                            |
| MoV(m)-6h                     | 20,2 <sup>c</sup>                      | 4,8                                            |
| MoV-O <sub>2</sub>            | 44,3 <sup>c</sup>                      | 6,3                                            |
| MoV-O <sub>2</sub> (h)-(m)-1h | 15,5 <sup>c</sup>                      | -                                              |

<sup>a</sup> $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> ; <sup>b</sup>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ; <sup>c</sup>MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ; <sup>d</sup>(V<sub>0.07</sub>Mo<sub>0.93</sub>)O<sub>14</sub>

**- Relatório Científico -**

**Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara**

**Processo FAPESP: 2021/09394-8**

**Período de vigência: 01/05/2022 a 30/04/2025**

**Período relacionado a este relatório: 01/05/2022 a 30/04/2025**

**Título:** Modificação da textura de óxidos mistos de Mo-V como catalisadores para reações de oxidação: aplicação na desidrogenação oxidativa do propano a propileno

**Pós-doutoranda:** Dra. Letícia Fernanda Rasteiro

**Supervisor:** Prof. Dr. Leandro Pierroni Martins

Araraquara, novembro de 2024

## 1. Resumo do projeto proposto

O propileno é uma importante matéria-prima e que há algum tempo vem sofrendo com alta demanda e a baixa oferta no mercado global. A produção de propileno pela desidrogenação do propano (DP) tem sido usada para tentar preencher essa lacuna, porém esta reação sofre severa desativação e é uma reação endotérmica, o que a torna muito custosa energeticamente. Uma alternativa promissora a DP foi encontrada na desidrogenação oxidativa do propano (DOP), que traz as vantagens de ser exotérmica, operando em temperaturas menores, e não sofrer desativação. Apesar das vantagens, essa reação sofre com o problema da superoxidação do produto a  $\text{CO}_x$ , sendo esse um dos grandes desafios a serem superados para esta reação. Uma alternativa para evitar a superoxidação é o uso de  $\text{CO}_2$  como oxidante. Os óxidos mistos de Mo-V vêm demonstrando serem ótimos catalisadores para reações de oxidação, porém são catalisadores de baixa área superficial. A preparação destes materiais em diferentes morfologias e sobre suportes de alta área são estratégias promissoras e ainda pouco ou não exploradas na literatura. A combinação desses materiais com a aplicação da reação DOP utilizando  $\text{CO}_2$  como agente oxidante pretende ser investigada como maneira de buscar superar os desafios que imperam sobre essa reação.

## 2. Realizações no período

Neste relatório estão relatadas as atividades desenvolvidas no período de 01/05/2022 até a data de submissão deste relatório. Entre 01/09/2023 e 31/08/2024 foi realizado o estágio BEPE no exterior no grupo do Prof. Dr. Carsten Sievers, na Georgia Institute of Technology (Georgia Tech), em Atlanta, GA, EUA.

Durante o período a que se refere este relatório foram sintetizados os óxidos mistos de Mo-V pelo método hidrotérmico e uma amostra de  $\text{V}_2\text{O}_5$  suportado em  $\text{MoO}_3$  por impregnação úmida. Estes materiais foram caracterizados por diversas técnicas de caracterizações físicas e químicas e avaliados como catalisadores na desidrogenação oxidativa do propano com  $\text{O}_2$  ou com  $\text{CO}_2$ , e na reação não-oxidativa utilizando apenas  $\text{N}_2$  como gás de arraste. Estas amostras foram caracterizadas em profundidade durante estágio BEPE, em foram realizadas análises por espectroscopia Raman, UV-vis e infravermelho *in-situ* nas três atmosferas estudadas, sendo essas imprescindíveis para a discussão e o entendimento dos resultados catalíticos. Com os dados coletados desde o início do pós-doutorado e nos experimentos durante o estágio BEPE está sendo finalizado um manuscrito que será submetido ainda este ano, intitulado “*Unraveling the Behavior of Mo-V Catalysts in Non-Oxidative and Oxidative ( $\text{CO}_2$ - and  $\text{O}_2$ -Assisted) Propane Dehydrogenation*” (ver item 7 deste relatório). Durante o período do estágio BEPE, além das atividades envolvendo o projeto BEPE em si, também houve a oportunidade de aprofundamento no tema mecanoquímica, no qual o Prof. Sievers é especialista e seu grupo é referência. Este trabalho, desenvolvido em paralelo com o do projeto BEPE, foi realizado com parceria com um grupo de química teórica da Georgia Tech, liderado pelo Prof. Andrew J. Medford. O trabalho foi publicado recentemente na JACS Au (ver item 6a deste relatório). Durante o período BEPE, também houve a chance de participar da escrita de um artigo de revisão juntamente com o Dr. Sievers, Dr. Medford e outros

cientistas importantes de várias partes do mundo na temática de fontes não-convencionais de energia para a ocorrência de reações químicas. Este artigo de revisão está em etapa de finalização, com previsão para submissão na revista Chemical Reviews até o final deste ano.

Durante o período a que se refere este relatório houve a participação em diversas atividades, como congressos, cursos e workshops, no qual estão descritos no item 9 deste relatório.

Abaixo segue em detalhe a parte experimental e os resultados e discussão das realizações no período.

## **2.1. Parte experimental**

### **2.1.1. Síntese dos óxidos mistos Mo-V e do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MoO<sub>3</sub>**

Os materiais foram preparados pelo método hidrotérmico em atmosfera controlada (N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>) em um reator Parr. A razão molar Mo/V utilizada foi 4. As sínteses foram realizadas por 48 h a 175 °C. Em seguida, as amostras foram lavadas com água deionizada, centrifugadas e secas em estufa a 80 °C por 24 h. Em seguida, as amostras foram tratadas em uma solução de ácido oxálico 10 mmol.l<sup>-1</sup> em um béquer sob agitação por 30 min e 60 °C. As amostras foram lavadas, centrifugadas e secas em estufa a 80 °C por 24 h. Por fim, a calcinação foi realizada a 550 °C por 2 h em atmosfera de O<sub>2</sub>, para a amostra sintetizada em O<sub>2</sub>, ou atmosfera de N<sub>2</sub>, para a amostra sintetizada em N<sub>2</sub>. As amostras foram nomeadas MoV-N<sub>2</sub> e MoV-O<sub>2</sub>, conforme as atmosferas de síntese e calcinação. O catalisador V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MoO<sub>3</sub> foi preparado através da impregnação úmida de VOSO<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 97 %) sobre um suporte de MoO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99,5 %). A síntese foi feita para obter 5 % em massa de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre MoO<sub>3</sub>. Após a impregnação, a amostra foi seca em estufa a 80 °C por 24 h e então calcinada a 550 °C por 2 h com rampa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. A amostra resultante foi denominada V\_MoO<sub>3</sub>.

### **2.1.2. Caracterizações**

Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e as fases cristalinas presentes quantificadas pelo método de Rietveld, redução a temperatura programada com H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>), dessorção de NH<sub>3</sub> a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>), microscopia eletrônica de transmissão (MET), fisissorção de N<sub>2</sub>, espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (ED-FRX), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e as espectroscopias Raman, infravermelho e UV-vis *in-situ*.

### **2.1.3. Testes catalíticos**

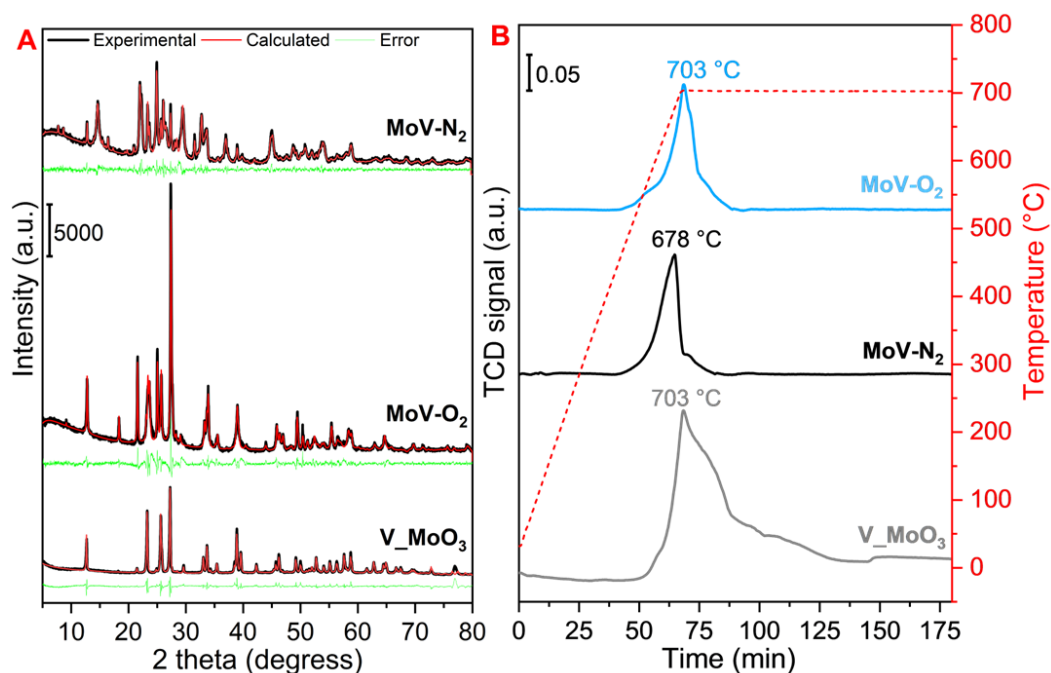
As reações foram realizadas em fase gasosa, em um reator de quartzo tubular e à pressão atmosférica. Para cada reação foi utilizada uma massa de ~0,200 g de catalisador. As condições de reação utilizadas foram: temperatura de reação= 550 °C e vazão de reagentes= 35 ml.min<sup>-1</sup> (0.5O<sub>2</sub>:2N<sub>2</sub>:1C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) para a DOP utilizando O<sub>2</sub>; temperatura de reação= 550 °C e vazão de reagentes= 30 ml.min<sup>-1</sup> (2CO<sub>2</sub>:1C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) para a DOP utilizando CO<sub>2</sub>; temperatura de reação= 550 °C e vazão de reagentes= 30 ml.min<sup>-1</sup> (9N<sub>2</sub>:1C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) para a desidrogenação do propano. Os produtos da reação foram analisados utilizando um cromatógrafo a gás Agilent 8860 GC System equipado com detectores TCD e FID. As injeções foram realizadas a cada 15 min.

Para maiores detalhes experimentais, checar em “Outros Documentos” no SAGe o arquivo nomeado como “Artigo Mo-V em fase final de preparação”.

## 2.2. Resultados e discussão

As razões Mo/V foram medidas por ED-FRX (Anexo 1) e mostraram valores mais baixos do que os teóricos para os óxidos mistos (razão teórica Mo/V = 4,0). Isso pode ser causado pela maior solubilização do Mo na síntese hidrotérmica ou/e devido à etapa de lavagem com ácido oxálico. Zhang e colaboradores<sup>1</sup> observaram uma razão Ga/Zr menor para seu material GaZrO<sub>x</sub>, que eles também atribuíram a uma solubilização do Ga durante o processo de síntese hidrotérmica. Para a amostra V\_MoO<sub>3</sub>, o resultado ED-FRX mostrou 4,10 % de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o que está mais próximo dos 5 % esperados. A composição da fase cristalina foi identificada por DRX (Figura 1A). Os difratogramas resultantes foram refinados usando o método Rietveld para quantificar as fases cristalinas formadas em cada material (Tabela 1). Os resultados indicam que a atmosfera usada para síntese e para o tratamento térmico nos óxidos mistos induz a formação de diferentes fases cristalinas. A amostra MoV-N<sub>2</sub> apresentou duas fases cristalinas de óxido misto, MoVO<sub>5</sub> (JCPDS PDF: 77-649) e (V<sub>0,07</sub>Mo<sub>0,93</sub>)<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (JCPDS PDF: 31-1437), mas também apresentou 3,3 % de uma fase cristalina ortorrômbica de MoO<sub>3</sub> (JCPDS PDF: 35-609). Por outro lado, a amostra MoV-O<sub>2</sub> apresentou a formação apenas de uma fase cristalina de óxido misto, MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (JCPDS PDF: 74-2366), porém uma quantidade maior (30,7 %) da fase cristalina monoclinica MoO<sub>3</sub> (JCPDS PDF: 85-2405). Curiosamente, a atmosfera usada para sintetizar e tratar termicamente as amostras parece induzir não apenas a formação da fase cristalina, mas também a estrutura cristalina, uma vez que o MoO<sub>3</sub> formado sob atmosfera oxidante é monoclinico, e o MoO<sub>3</sub> formado sob atmosfera inerte é ortorrômbico. Para a amostra V\_MoO<sub>3</sub>, foi encontrado 3,74 % da fase cristalina MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> além de MoO<sub>3</sub> ortorrômbico, sugerindo que parte do vanádio do precursor se transformou em MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> durante o tratamento térmico. A pequena quantidade de óxido misto formada indica que esta formação deve ter ocorrido na interface V/Mo. Não foi encontrado nenhuma fase cristalina de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sugerindo que ele deve estar bem disperso sobre o suporte.

Experimentos de redução a temperatura programada com H<sub>2</sub> foram realizados para determinar a capacidade de armazenamento de oxigênio (C.A.O) e a reatividade de oxigênio da rede das amostras. Os padrões de TPR do catalisador são apresentados na Figura 1B e a capacidade de armazenamento de oxigênio é mostrada na Tabela 1. Os resultados indicam que o catalisador V\_MoO<sub>3</sub> exibiu a maior capacidade de armazenamento de oxigênio, seguido por MoV-O<sub>2</sub> e depois MoV-N<sub>2</sub>. A atmosfera oxidante durante o processo de síntese induziu a formação de fases cristalinas com mais espécies de oxigênio, resultando em maior capacidade de armazenamento de oxigênio para o MoV-O<sub>2</sub>. A menor temperatura da máxima redução para o catalisador MoV-N<sub>2</sub> sugere que a energia das ligações metal-O é menor, o que pode estar relacionado à sua alta quantidade de fases cristalinas de óxido misto Mo-V. Isso significa que o MoV-N<sub>2</sub> pode ser um catalisador mais eficaz para reações envolvendo transferência de oxigênio, pois é mais facilmente redutível do que o oxigênio de superfície presente em MoV-O<sub>2</sub> e V\_MoO<sub>3</sub>.



**Figura 1.** A) Difração de raios X com refinamento pelo método de Rietveld e B) redução a temperatura programada com H<sub>2</sub> para os catalisadores.

**Tabela 1.** Capacidade de armazenamento de oxigênio (C.A.O) e quantidades das fases cristalinas nos catalisadores determinadas pelo refinamento de Rietveld.

| Catalisador        | C.A.O<br>(mol <sub>O</sub> .kg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Fase cristalina (%) |                                 |                                                                      |                  | Rwp   |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------|-------|
|                    |                                                                            | MoVO <sub>5</sub>   | MoV <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | (V <sub>0,07</sub> Mo <sub>0,93</sub> ) <sub>5</sub> O <sub>14</sub> | MoO <sub>3</sub> |       |
| MoV-N <sub>2</sub> | 5,12                                                                       | 37,48               | -                               | 59,18                                                                | 3,34             | 6,12  |
| MoV-O <sub>2</sub> | 6,55                                                                       | -                   | 69,32                           | -                                                                    | 30,68            | 8,74  |
| V_MoO <sub>3</sub> | 7,49                                                                       | -                   | 3,74                            | -                                                                    | 96,26            | 10,89 |

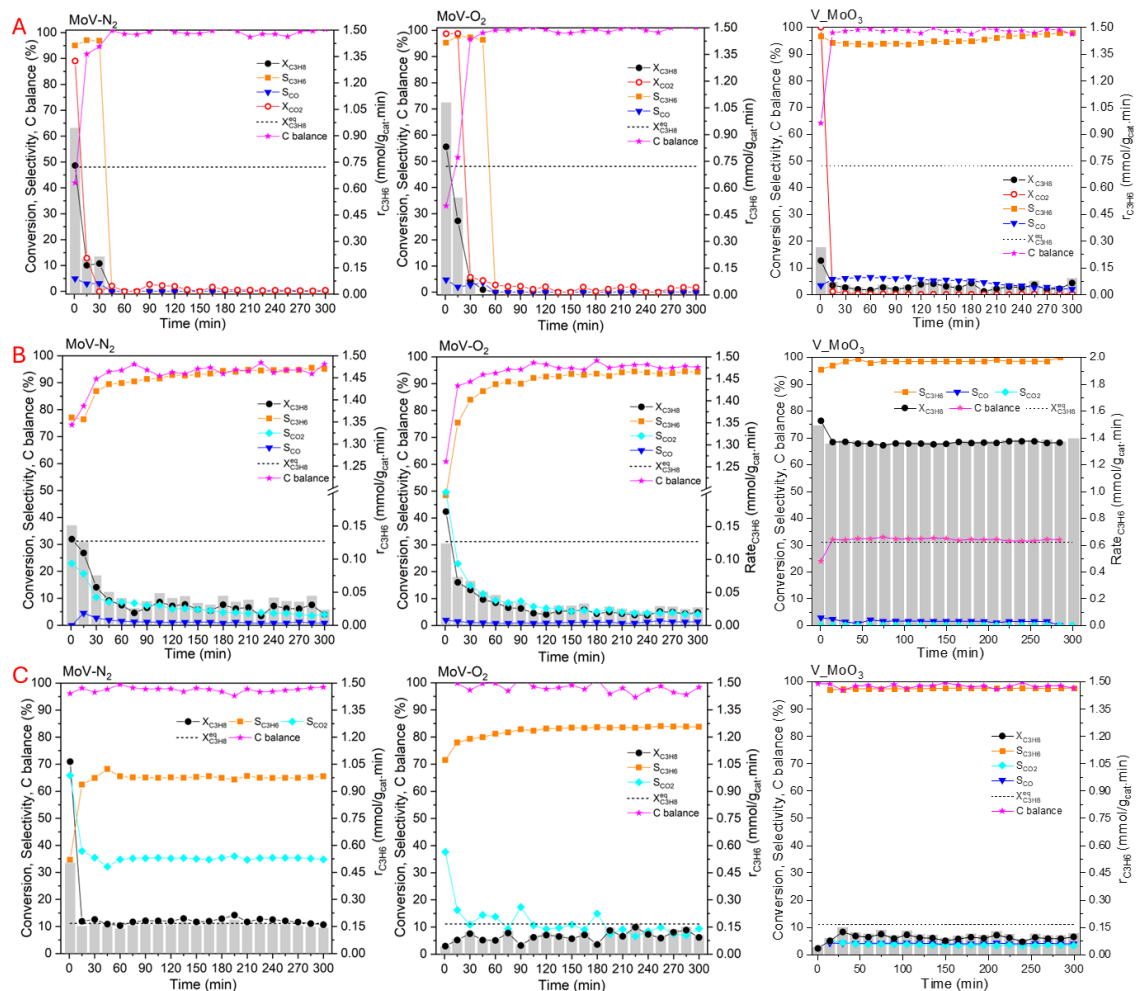
A análise de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores mostrou uma baixa área específica (Anexo 1), o que é esperado para este tipo de material.<sup>2-5</sup>

Os catalisadores foram avaliados nas reações DOP usando CO<sub>2</sub> (Figura 2A) e O<sub>2</sub> (Figura 2C) como agentes oxidantes, e na reação de DP (Figura 2B). Na reação CO<sub>2</sub>-DOP, ambos os óxidos mistos exibiram rápida desativação, com a conversão de propano caindo para zero após 45 min. No entanto, quando o catalisador V\_MoO<sub>3</sub> foi usado, não houve completa desativação apesar de manter uma conversão de propano baixa, em torno de 3 %, e seletividade para propileno em torno de 95 %. Além do propileno, outros produtos da reação foram CO, H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub> (Anexo 2).

Quando O<sub>2</sub> foi usado na reação de DOP, os três catalisadores não mostraram desativação ao longo do estudo. Isso aconteceu porque provavelmente o O<sub>2</sub> oxidou os precursores de coque, não permitindo a sua polimerização. Este efeito foi potencializado pela propriedade redox do catalisador. Os produtos formados durante a reação, além do propileno, foram CO<sub>2</sub>, CO e água (Anexo 2) para o V\_MoO<sub>3</sub>, e CO<sub>2</sub> e água para os óxidos mistos. Em termos de conversão de propano, o MoV-N<sub>2</sub> apresentou valores mais altos (~12 %), o que é muito próximo da conversão de equilíbrio, enquanto para MoV-O<sub>2</sub>, a conversão variou entre 6 e 8 %. O catalisador V\_MoO<sub>3</sub> apresentou conversão de propano entre 5-7 %. Em termos de seletividade a propileno, o catalisador MoV-N<sub>2</sub> apresentou a

menor (~65 %), seguido por MoV-O<sub>2</sub> (~83 %), e V\_MoO<sub>3</sub> tendo a maior seletividade (~97,5 %). Considerando a taxa de produção de propileno, o catalisador MoV-N<sub>2</sub> apresentou a maior produtividade entre os três catalisadores ao longo do curso da reação.

A desidrogenação não oxidativa de propileno também foi conduzida. Os óxidos mistos apresentaram um comportamento semelhante, tendo uma diminuição na conversão nas primeiras 2 h, indicando uma rápida desativação no início da reação. Após as 2 h iniciais, a conversão de propano permaneceu constante em aproximadamente 6-5% para ambos os catalisadores. Em relação à taxa de produção de propileno, MoV-N<sub>2</sub> exibiu maior produtividade de propileno do que MoV-O<sub>2</sub>. Por outro lado, o catalisador V\_MoO<sub>3</sub> mostrou uma conversão de propano alta e constante de ~70 % e seletividade de propileno de 98,5 %. Em geral, os produtos formados foram propileno, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub> (Anexo 2). À primeira vista, o catalisador V\_MoO<sub>3</sub> parece promissor na reação de DP, mas analisando o balanço de carbono, ele está em ~32 %, o que significa que 68 % do carbono que não está nos produtos ou mesmo no propano não convertido são provavelmente depósitos carbonáceos (coque). Esta é a razão pela qual a conversão é quase o dobro da conversão de equilíbrio e, conseqüentemente, a taxa de formação de propano também ser alta.



**Figura 2.** Seletividade para produtos gasosos contendo carbono, conversão, balanço de carbono e taxa de produção de propileno nas reações A) CO<sub>2</sub>-DOP, B) DP e C) O<sub>2</sub>-DOP. O primeiro ponto das reações nos gráficos está relacionado aos resultados dos primeiros segundos da reação, enquanto as vazões de gases estão se estabilizando.

As amostras foram submetidas à análise de DRX a fim de determinar as alterações nas fases cristalinas dos materiais após catálise (Anexo 4). As fases cristalinas identificadas e quantificadas são apresentadas na Tabela 2. Em relação às reações O<sub>2</sub>-DOP, para os óxidos mistos algumas fases permaneceram inalteradas em comparação às fases iniciais. Por exemplo, o material MoVO-N<sub>2</sub> continha as fases MoVO<sub>5</sub>, (Mo<sub>4,65</sub>V<sub>0,35</sub>)O<sub>14</sub> e MoO<sub>3</sub> mesmo após a reação, embora em quantidades variáveis. As fases MoVO<sub>5</sub> e MoO<sub>3</sub> aumentaram, enquanto a fase (Mo<sub>4,65</sub>V<sub>0,35</sub>)O<sub>14</sub> diminuiu, o que sugere que o ciclo redox que ocorre na reação está reestruturando as fases cristalinas. Acredita-se que a fase (Mo<sub>4,65</sub>V<sub>0,35</sub>)O<sub>14</sub> diminuiu devido à remoção de átomos de oxigênio de sua rede, que está sendo usada na reação catalítica. Consequentemente, as quantidades das fases MoVO<sub>5</sub> e MoO<sub>3</sub> aumentaram. O catalisador MoV-O<sub>2</sub> continha inicialmente apenas as fases cristalinas MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> e MoO<sub>3</sub>, mas após a reação O<sub>2</sub>-DOP, a quantidade dessas fases diminuiu, e MoVO<sub>5</sub> se formou. Acredita-se que o vanádio esteja sendo transferido da fase MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> para MoO<sub>3</sub>, formando assim a fase MoVO<sub>5</sub> e um oxigênio restante da estrutura (eq. 1), que é usado como um sítio ativo para o propano na reação.<sup>6</sup>



Após as reações de DP e CO<sub>2</sub>-DOP, os óxidos mistos exibiram apenas duas fases cristalinas, Mo<sub>0,67</sub>V<sub>0,33</sub>O<sub>2</sub> (JCPDS PDF: 30-849) e MoO<sub>2</sub> (JCPDS PDF: 76-1807), que não estavam presentes antes da reação. Essa reestruturação indica que as fases cristalinas iniciais dos catalisadores mudaram, resultando na formação dessas duas fases apenas, com vanádio e molibdênio em um estado de oxidação estequiométrico reduzido. A ausência das fases iniciais e a presença dessas duas fases reduzidas sugerem que, no caso da reação CO<sub>2</sub>-DOP, átomos de oxigênio da rede do catalisador participam do mecanismo oxidativo, enquanto o CO<sub>2</sub> não foi eficiente na reoxidação da estrutura do catalisador para completar o ciclo redox, ao contrário de quando se usa O<sub>2</sub>. Da mesma forma, na reação de DP, Mo<sub>0,67</sub>V<sub>0,33</sub>O<sub>2</sub> e MoO<sub>2</sub> também foram observados, indicando que os átomos de oxigênio da rede do catalisador também estavam envolvidos no mecanismo oxidativo da reação. Apesar de formar as mesmas fases cristalinas após a reação, a atividade catalítica para os catalisadores foi bem diferente. Para entender quão rápida é a transformação da fase cristalina e avaliar sua possível relação com a desativação dos catalisadores, a análise de DRX para o catalisador MoV-N<sub>2</sub> foi realizada após 1, 5 e 15 min da reação CO<sub>2</sub>-DOP e os resultados são mostrados no Anexo 5. Notavelmente, a reação catalítica induz uma rápida transformação na fase cristalina, perceptível após apenas 1 min de reação. Após 5 min, o padrão cristalino permanece o mesmo até 300 min de reação. Esta observação indica que a mudança nas fases cristalinas provavelmente não está relacionada à desativação dos óxidos mistos nesta reação, uma vez que após 5 min ainda há conversão de propano e produção de propileno.

Em relação às amostras V\_MoO<sub>3</sub> utilizadas, curiosamente após as três reações as amostras apresentaram as mesmas fases cristalinas, MoO<sub>3</sub> e MoVO<sub>5</sub>, com quantidades semelhantes (Tabela 2). Comparadas ao catalisador antes da reação, as amostras utilizadas apresentaram a mesma reestruturação mostrada na eq. 1, onde a fase cristalina MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> encontrada nos catalisadores combinou-se com MoO<sub>3</sub> formando assim MoVO<sub>5</sub>, uma fase cristalina do óxido misto contendo vanádio em forma reduzida.

**Tabela 2.** Quantidades de fases cristalinas nos catalisadores usados determinadas por refinamento pelo método de Rietveld.

| Catalisador                               | Fase cristalina (%) |                                 |                                                                      |                  |                                 |                                                     |                  | Rwp   |
|-------------------------------------------|---------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------|-------|
|                                           | MoVO <sub>5</sub>   | MoV <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | (V <sub>0.07</sub> Mo <sub>0.93</sub> ) <sub>5</sub> O <sub>14</sub> | MoO <sub>3</sub> | Mo <sub>4</sub> O <sub>11</sub> | Mo <sub>0.67</sub> V <sub>0.33</sub> O <sub>2</sub> | MoO <sub>2</sub> |       |
| MoV-N <sub>2</sub> _CO <sub>2</sub> -ODHP | -                   | -                               | -                                                                    | -                | -                               | 53.3                                                | 46.7             | 6.00  |
| MoV-N <sub>2</sub> _DHP                   | -                   | -                               | -                                                                    | -                | -                               | 68.2                                                | 31.8             | 8.25  |
| MoV-N <sub>2</sub> _O <sub>2</sub> -ODHP  | 61.0                | -                               | 15.5                                                                 | 23.5             | -                               | -                                                   | -                | 7.55  |
| MoV-O <sub>2</sub> _CO <sub>2</sub> -ODHP | -                   | -                               | -                                                                    | -                | -                               | 8.5                                                 | 91.5             | 6.66  |
| MoV-O <sub>2</sub> _DHP                   | -                   | -                               | -                                                                    | -                | -                               | 44.9                                                | 55.1             | 8.49  |
| MoV-O <sub>2</sub> _O <sub>2</sub> -ODHP  | 33.7                | 41.3                            | -                                                                    | 19.4             | 5.6                             | -                                                   | -                | 5.95  |
| V_MoO <sub>3</sub> _CO <sub>2</sub> -ODHP | 8.5                 | -                               | -                                                                    | 91.5             | -                               | -                                                   | -                | 10.01 |
| V_MoO <sub>3</sub> _DHP                   | 7.7                 | -                               | -                                                                    | 92.3             | -                               | -                                                   | -                | 10.60 |
| V_MoO <sub>3</sub> _O <sub>2</sub> -ODHP  | 8.9                 | -                               | -                                                                    | 91.1             | -                               | -                                                   | -                | 10.77 |

A composição da superfície dos catalisadores frescos e usados foi determinada por XPS e apresentada no Anexo 6 e Tabela 3. O Anexo 6A-B mostra os resultados para os catalisadores frescos. As energias de ligação para V 2p<sub>2/3</sub> em 517,8 e 516,5 eV são atribuídas aos íons V<sup>5+</sup> e V<sup>4+</sup>, respectivamente.<sup>7</sup> Os espectros de Mo 3d (Anexo 6B) mostraram a presença de Mo<sup>6+</sup> para todas as amostras, com duas bandas em 236,3 e 233,2 eV relacionados a Mo 3d<sub>3/2</sub> e 3d<sub>5/2</sub>, respectivamente. Duas pequenas bandas em 231,5 e 234,6 estão relacionados a Mo<sup>5+</sup>.<sup>8</sup> A presença dessas espécies reduzidas de Mo<sup>5+</sup> nas amostras frescas pode ser devido à redução das superfícies dos catalisadores sob o feixe de raios X.<sup>9</sup> A Tabela 3 mostra os resultados da especiação de V e Mo. Para MoV-N<sub>2</sub>, a razão V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> foi cerca de 3 vezes maior do que para MoV-O<sub>2</sub> e duas vezes maior do que para V\_MoO<sub>3</sub>. A maior quantidade de V<sup>4+</sup> em MoV-N<sub>2</sub> provavelmente está relacionada à atmosfera de síntese em que essa amostra foi preparada, o que levou à formação de fases cristalinas em que o vanádio está em uma forma estequiométrica reduzida, como MoVO<sub>5</sub>, conforme observado anteriormente por DRX.

Os resultados de XPS para as amostras usadas nas reações CO<sub>2</sub>-DOP, DP e O<sub>2</sub>-DOP são mostrados no Anexo 6C-H. Uma nova banda relacionada a Mo<sup>4+</sup> foi observada para os catalisadores usados nas reações de CO<sub>2</sub>-DOP e DP. Uma vez que as medidas de XPS foram feitas *ex-situ*, a ausência de espécies de vanádio mais reduzidas que são comumente vistas, como V<sup>3+</sup>, pode ser relacionada à reoxidação dessas espécies na superfície pela exposição das amostras ao ar. Mudanças na intensidade das bandas para V<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>, Mo<sup>4+</sup>, Mo<sup>5+</sup> e Mo<sup>6+</sup> também foram observadas e podem ser melhor vistas na Tabela 3. A razão V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> aumentou para todas as amostras em todas as reações estudadas, mas o maior aumento foi observado para a amostra MoV-N<sub>2</sub> após CO<sub>2</sub>-DOP. Diferentemente da razão V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup>, a razão (Mo<sup>5+</sup>+Mo<sup>4+</sup>)/Mo<sup>6+</sup> aumentou apenas para as amostras após CO<sub>2</sub>-DOP e DP, sendo mais significativa para as amostras após CO<sub>2</sub>-DOP e mantendo-se constante após O<sub>2</sub>-DOP. Isso pode ter ocorrido porque a concentração de propano foi muito maior na reação CO<sub>2</sub>-DOP (1C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:2CO<sub>2</sub>) do que na DP (1C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:9N<sub>2</sub>), levando a uma maior redução na superfície dos catalisadores no mesmo período. Esses resultados mostram que as três reações estudadas estão levando à redução da superfície do vanádio, com extensões

ligeiramente diferentes. A redução do molibdênio não foi observada após a reação O<sub>2</sub>-DOP, o que parece indicar que a molécula de oxigênio está preferencialmente preenchendo a vacância vizinha ao molibdênio.

O teor de coque depositado na superfície das amostras após as reações foi obtido através da razão das bandas relacionadas a espécies C-C do C1s das análises de XPS para os catalisadores usados em relação aos frescos e os resultados são mostrados na Tabela 3. Nota-se que a quantidade de carbono na superfície foi maior para o catalisador MoV-N<sub>2</sub> após as reações comparados aos outros catalisadores. A maior diferença se deu após a reação CO<sub>2</sub>-DOP, onde o catalisador apresentou em torno de três vezes mais carbono na superfície do que o catalisador MoV-O<sub>2</sub> e em torno de 5 vezes mais do que o catalisador V\_MoO<sub>3</sub>. Para as reações de O<sub>2</sub>-DOP os três catalisadores apresentaram quantidades muito baixas de carbono e nas reações DP os três apresentaram quantidades entre 1,34 e 1,98 O catalisador V\_MoO<sub>3</sub> foi o que apresentou menores quantidades de carbono depositado após as três reações. É sabido pela literatura que, geralmente, a acidez do catalisador pode influenciar na a formação de coque durante as reações de desidrogenação de propano.<sup>10</sup> Com base nisso, a quantidade de sítios ácidos para as amostras antes de serem submetidas a reação foi quantificada usando TPD-NH<sub>3</sub>, e os resultados são apresentados no Anexo 3 e no Anexo 1. O padrão de dessorção de NH<sub>3</sub> foi semelhante para os óxidos mistos, com MoV-O<sub>2</sub> exibindo acidez total ligeiramente maior em comparação com MoV-N<sub>2</sub>. A amostra V\_MoO<sub>3</sub> mostrou a maior quantidade de sítios ácidos entre as três amostras. O catalisador MoV-N<sub>2</sub> foi o que apresentou a maior quantidade de coque na superfície, porém é o catalisador com menor quantidade de sítios ácidos dentre os três materiais estudados. Isso indica que no caso desses materiais, a acidez não influenciou significativamente na formação de coque e outro fator está sendo mais significativo na formação de coque, principalmente quando se utiliza CO<sub>2</sub> durante a reação.

**Tabela 3.** Especiação de C, V e Mo através de XPS.

| <b>Catalisador</b>                       | <b>C-C<sub>usado</sub>/C-C<sub>fresco</sub><sup>*</sup></b> | <b>V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup></b> | <b>(Mo<sup>5+</sup>+Mo<sup>4+</sup>)/Mo<sup>6+</sup></b> |
|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| MoV-N <sub>2</sub>                       | 1,00                                                        | 0,28                                 | 0,04                                                     |
| MoV-O <sub>2</sub>                       | 1,00                                                        | 0,09                                 | 0,03                                                     |
| V_MoO <sub>3</sub>                       | 1,00                                                        | 0,14                                 | 0,05                                                     |
| MoV-N <sub>2</sub> _CO <sub>2</sub> -DOP | 6,01                                                        | 3,64                                 | 0,67                                                     |
| MoV-N <sub>2</sub> _DP                   | 1,98                                                        | 0,50                                 | 0,31                                                     |
| MoV-N <sub>2</sub> _O <sub>2</sub> -DOP  | 1,07                                                        | 0,30                                 | 0,02                                                     |
| MoV-O <sub>2</sub> _CO <sub>2</sub> -DOP | 2,96                                                        | 0,94                                 | 0,70                                                     |
| MoV-O <sub>2</sub> _DP                   | 1,63                                                        | 0,51                                 | 0,07                                                     |
| MoV-O <sub>2</sub> _O <sub>2</sub> -DOP  | 1,06                                                        | 0,32                                 | 0,03                                                     |
| V_MoO <sub>3</sub> _CO <sub>2</sub> -DOP | 1,28                                                        | 0,54                                 | 1,81                                                     |
| V_MoO <sub>3</sub> _DP                   | 1,34                                                        | 0,90                                 | 0,24                                                     |
| V_MoO <sub>3</sub> _O <sub>2</sub> -DOP  | 1,03                                                        | 0,23                                 | 0,09                                                     |

<sup>\*</sup>Razão entre as áreas das bandas C-C do C1s dos catalisadores antes (fresco) e após as reações (usado).

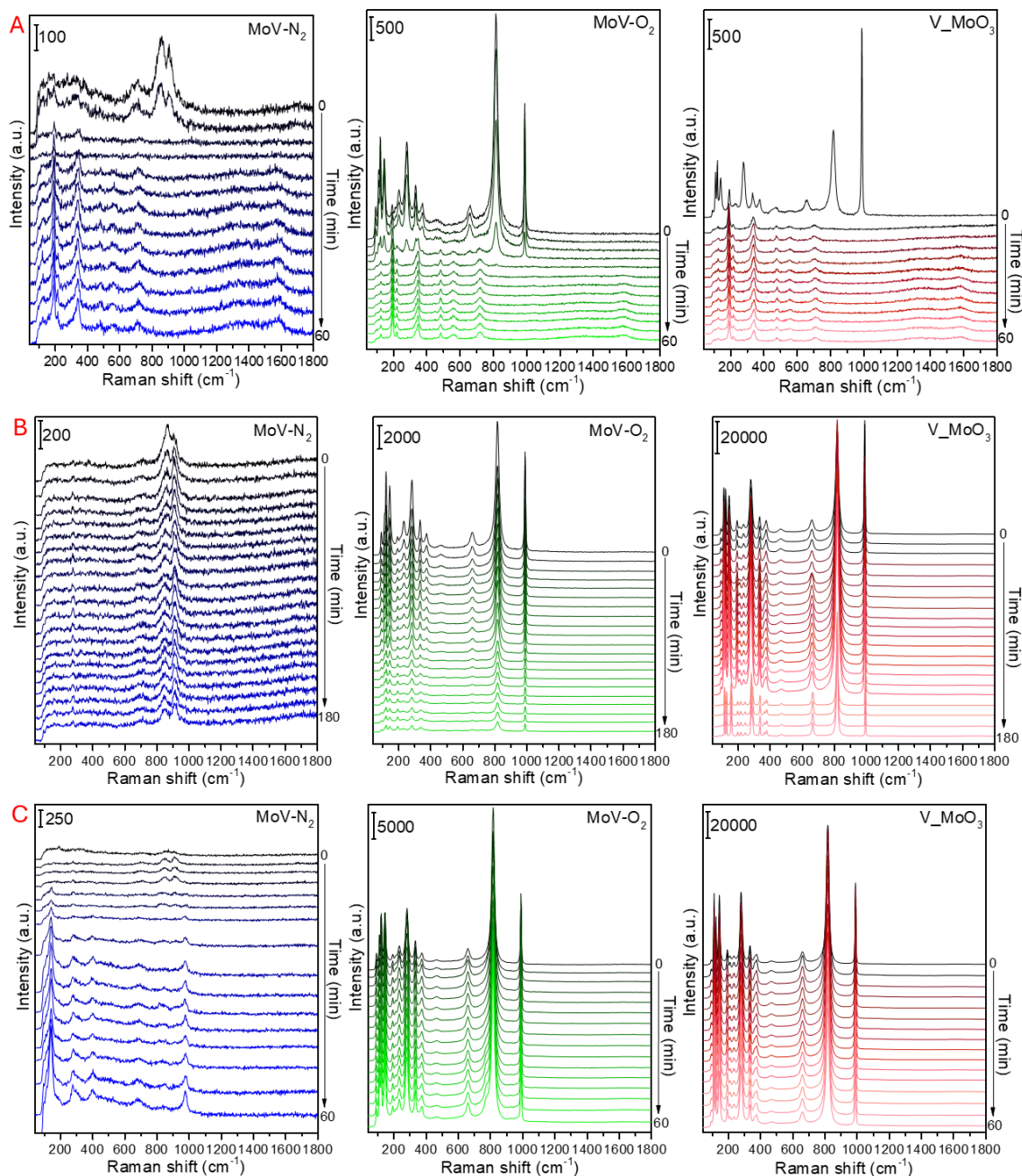
Experimentos de espectroscopia Raman *in situ* foram conduzidos a fim de obter informações sobre mudanças estruturais nos catalisadores durante as reações estudadas (Figura 3). A Figura 3A exibe os espectros coletados para as amostras durante a primeira hora da reação CO<sub>2</sub>-DOP. Todas as amostras mostraram o consumo de algumas bandas e

o aparecimento de outras. A Figura 4 mostra a intensidade das duas bandas mais intensas e as bandas de coque para os catalisadores em função do tempo de reação. A amostra MoV-O<sub>2</sub> mostrou o consumo completo das bandas principais em 994, 818 e 665 cm<sup>-1</sup> correspondendo às espécies terminais de oxigênio, como V=O, Mo=O e Mo-O, respectivamente, após 20 min da reação. Simultaneamente, bandas de coque nas regiões de 1588 e 1355 cm<sup>-1</sup> começaram a emergir.<sup>13</sup> Além das bandas de coque, novas bandas apareceram nas regiões de 723, 562, 488 e 354 cm<sup>-1</sup>, que são semelhantes às bandas das espécies MoO<sub>2</sub>, embora todas tenham se deslocado para valores mais baixos em comparação com a literatura para o material MoO<sub>2</sub>.<sup>14</sup> Isso sugere que a presença de V em certas posições da rede MoO<sub>x</sub> possivelmente causou essas mudanças, pois a análise de DRX revelou a presença da fase cristalina Mo<sub>0,67</sub>V<sub>0,33</sub>O<sub>2</sub>. A amostra V\_MoO<sub>3</sub> apresentou bandas muito semelhantes, diferindo principalmente em sua intensidade. Seu consumo completo ocorreu após cerca de 5 min de reação, mas diferente dos óxidos mistos, as bandas de coque começaram a aparecer apenas após 10 min de reação (Figura 4). Para a amostra Mo-N<sub>2</sub>, o padrão de bandas foi diferente em comparação com V\_MoO<sub>3</sub> e MoV-O<sub>2</sub>. Isso provavelmente se deve às diferentes fases cristalinas. Os principais picos apresentados inicialmente em 862 e 706 cm<sup>-1</sup> estão relacionados aos estiramentos Mo-O-V e V-O-V, e a banda em 910 cm<sup>-1</sup> provavelmente está relacionada a algum modo de estiramentos de óxido misto Mo-V. O desaparecimento dessas bandas e o início da formação das bandas de coque ocorreram após cerca de 10 min, mais rapidamente em comparação com MoV-O<sub>2</sub>. Novas bandas apareceram em 199 e 346 cm<sup>-1</sup>, que estão relacionadas aos estiramentos Mo-O para a fase reduzida de óxido de molibdênio.<sup>14</sup> O tempo de consumo de espécies terminais de oxigênio segue a ordem: V\_MoO<sub>3</sub>, MoV-N<sub>2</sub> e MoV-O<sub>2</sub>. Essa ordem segue a mesma tendência das temperaturas máximas de redução observadas na análise de TPR. Essa correlação reflete as energias de ligação relativas das ligações Metal-O, indicando a facilidade com que esses átomos de oxigênio podem ser removidos.

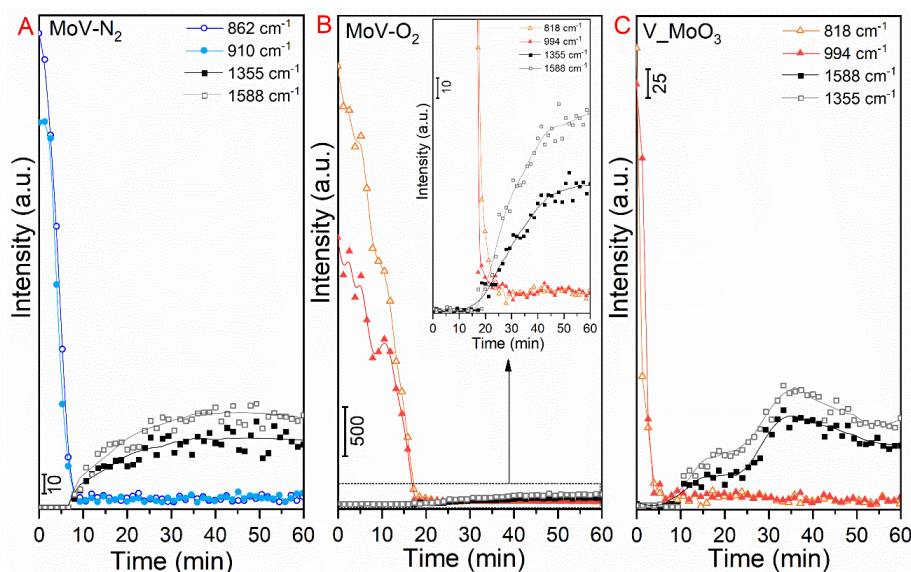
As bandas de coque observadas para todos os catalisadores foram encontradas em ~1588 e 1355 cm<sup>-1</sup> e são conhecidas como bandas D1 e G, respectivamente (Figura 5).<sup>15</sup> A banda G representa modos vibracionais com simetria E<sub>2g</sub> em estruturas grafíticas, observadas em anéis e cadeias grafíticas consistindo de átomos de carbono sp<sup>2</sup>. A banda D1 é chamada de banda de defeito, que pode ser atribuído a defeitos no plano e heteroátomos.<sup>16</sup> A razão entre a intensidade das bandas D1 e G (I<sub>D1</sub>/I<sub>G</sub>) pode ser usada como uma medida da natureza química dos depósitos de coque.<sup>16</sup> Após 1 h de reação, os catalisadores apresentaram I<sub>D1</sub>/I<sub>G</sub> = 0,98 para MoV-N<sub>2</sub>, I<sub>D1</sub>/I<sub>G</sub> = 0,93 para MoV-O<sub>2</sub> e I<sub>D1</sub>/I<sub>G</sub> = 1,05 para V\_MoO<sub>3</sub> (Figura 4). Uma razão I<sub>D1</sub>/I<sub>G</sub> próxima de zero indica alta ordem, enquanto uma razão em torno de 1 revela alta desordem devido a defeitos abundantes na estrutura do grafite. Neste caso, todas as amostras tinham razões próximas de 1, indicando que os depósitos carbonáceos tinham alto grau de desordem.

A Figura 3B mostra os experimentos Raman *in situ* para as amostras na reação de DP durante 3 h. A razão pela qual essas amostras foram analisadas por 3 h nesta reação é porque após cerca de 3 h os resultados catalíticos são estabilizados e constantes. Para os óxidos mistos, notou-se uma diminuição na intensidade das bandas devido ao consumo das mesmas durante o curso da reação. Isso indica que o mecanismo da reação de DP também passa pelo consumo dos oxigênios terminais. Para a amostra V\_MoO<sub>3</sub>, quase nenhuma mudança foi observada. Nenhuma banda de coque foi observada para os catalisadores nesta reação, embora a análise elementar de carbono tenha indicado que

houve formação de coque durante a reação DP. Isso pode acontecer porque a quantidade de coque formada foi menor em comparação com a reação  $\text{CO}_2\text{-DOP}$ , tornando-a indetectável pela espectroscopia Raman ou porque a reação de DP produz um tipo não grafítico de coque, que não é detectável por Raman. A Figura 3C mostra os resultados das análises de Raman *in situ* para a reação  $\text{O}_2\text{-DOP}$  durante 1 h. Nenhuma mudança nos espectros foi observada para  $\text{MoV-O}_2$  e  $\text{V-MoO}_3$  durante a reação. Para amostras de  $\text{MoV-N}_2$ , houve o aparecimento de bandas em 980, 405, 283 e  $147\text{ cm}^{-1}$ , no qual está relacionado à oxidação da amostra devido à presença de oxigênio na reação. A análise de DRX antes e depois da reação revelou oxidação devido às mudanças nas fases cristalinas após  $\text{O}_2\text{-DOP}$  para o catalisador  $\text{MoV-N}_2$ .



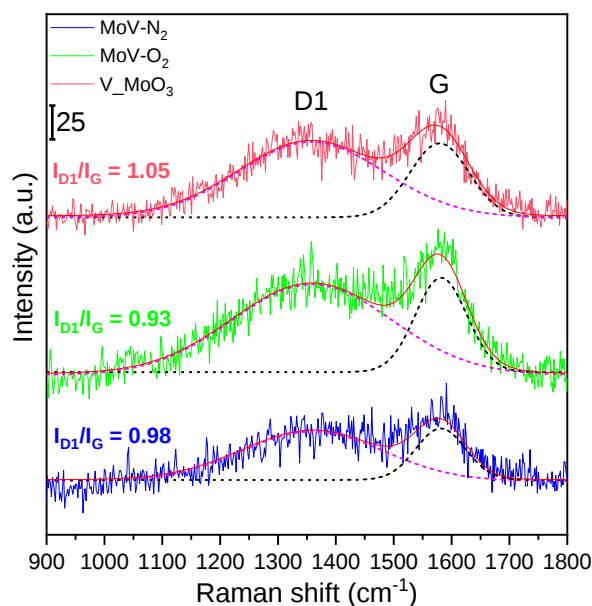
**Figura 3.** Espectros Raman *in situ* aplicados para os catalisadores durante A) 1 h de  $\text{CO}_2\text{-DOP}$ , B) 3 h de DP e C) 1 h de  $\text{O}_2\text{-DOP}$  a  $550^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.** Variação das intensidades de bandas de Raman em relação ao tempo para os catalisadores durante a reação CO<sub>2</sub>-DOP a 550 °C por 1h.

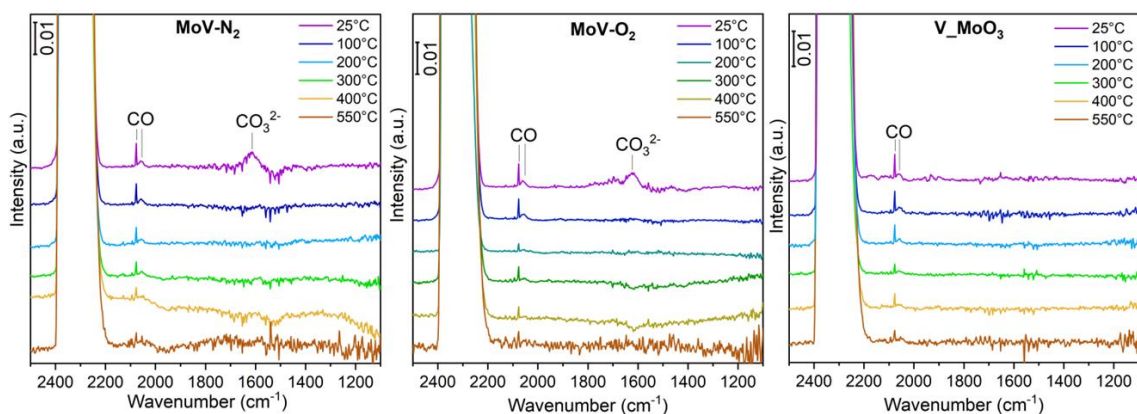
Experimentos DRIFTS *in situ* foram realizados para investigar como os reagentes, produtos e intermediários interagiriam com os sítios de superfície dos catalisadores. O Anexo 8 mostra os resultados para os catalisadores durante CO<sub>2</sub>-DOP (Anexo 8A), DP (Anexo 8B) e O<sub>2</sub>-DOP (Anexo 8C). Durante CO<sub>2</sub>-DOP e O<sub>2</sub>-DOP, notaram-se bandas em 2354 cm<sup>-1</sup>, relacionadas ao CO<sub>2</sub> gasoso, e bandas em 2978, 2965, 2871, 1470, 1450 e 1396 cm<sup>-1</sup> relacionadas ao propano.<sup>17,18</sup> Nenhuma banda relacionada ao propileno, ou qualquer outro produto foi encontrada, além da banda do CO<sub>2</sub> gasoso para a reação O<sub>2</sub>-DOP, uma vez que o CO<sub>2</sub> é um produto desta reação. Para a DP, apenas as bandas relacionadas ao propano foram encontradas. A ausência de bandas relacionadas a produtos de reação, como propileno e CO, pode ser atribuída à sua rápida formação e subsequente dessorção da superfície. Alternativamente, esses produtos podem sofrer reações adicionais, como CO reagindo com H<sub>2</sub> produzido durante a DP para formar H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> (eq. 2) ou combinando-se com outra molécula de CO próxima para formar coque e CO<sub>2</sub> por meio da reação de Boudouard (eq. 3).





**Figura 5.** Espectros Raman para as amostras após 1h de reação CO<sub>2</sub>-DOP a 550 °C.

Para investigar o papel do CO<sub>2</sub> durante as reações catalíticas, experimentos DRIFTS *in-situ* foram conduzidos expondo os catalisadores ao CO<sub>2</sub> por 15 min em várias temperaturas, conforme mostrado na Figura 6. Antes de cada medição, a cela foi purgada com N<sub>2</sub> por 15 min para remover quaisquer produtos residuais da medição anterior, e um novo *background* então foi tirado. Os espectros revelaram duas bandas distintas em 2074 cm<sup>-1</sup> e 2057 cm<sup>-1</sup>, correspondendo ao CO adsorvido linearmente em diferentes sítios de partículas de metais de transição nas três amostras em todas as temperaturas estudadas.<sup>19</sup> Essas bandas de CO surgiram provavelmente devido à reação do CO<sub>2</sub> com as vacâncias de oxigênio na superfície dos catalisadores, levando à redução do CO<sub>2</sub>. A intensidade dessas bandas diminuiu com o aumento da temperatura, provavelmente devido à dessorção de CO da superfície do catalisador ou mesmo devido a reação de Boudouard (eq. 3). Além disso, uma banda atribuída ao estiramento assimétrico do carbonato em ponte ( $\nu_{as} \text{ br-CO}_3^{2-}$ ) em 1618 cm<sup>-1</sup> foi observada exclusivamente nos óxidos mistos a 25°C.<sup>18</sup> A adsorção do grupo carbonato em óxidos mistos pode estar ligada à maior concentração de vacâncias de oxigênio nesses catalisadores em comparação com V-MoO<sub>3</sub>, que consiste em V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suportado em MoO<sub>3</sub>. Isso também sugere uma interação mais forte com a superfície do óxido misto. Notavelmente, a intensidade da banda de carbonato foi ligeiramente maior na amostra MoV-N<sub>2</sub>, possivelmente devido a um maior número de vacâncias de oxigênio, resultantes da síntese e tratamento térmico sob uma atmosfera inerte. Curiosamente, a banda de carbonato desapareceu após o início do aquecimento, provavelmente devido à sua dessorção da superfície do catalisador. Isso indica que a adsorção de carbonato é fraca nesses materiais, descartando a possibilidade de desativação dos catalisadores ser devido ao envenenamento dos sítios ativos pelo carbonato durante a reação.

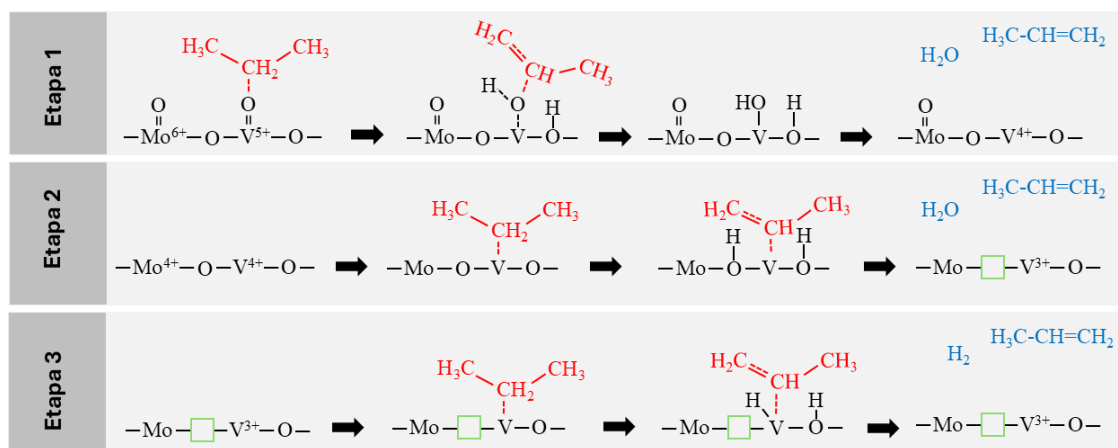


**Figura 6.** Espectros infravermelhos *in-situ* para as amostras durante a exposição ao CO<sub>2</sub> por 15 min em diferentes temperaturas.

Experimentos UV-vis *in-situ* foram conduzidos para investigar as mudanças no estado de oxidação do vanádio e do molibdênio nos catalisadores durante as reações, conforme ilustrado no Anexo 8. As bandas observadas nos espectros correspondem às transferências de carga do oxigênio para o vanádio/molibdênio e entre os orbitais d do vanádio/molibdênio. Os resultados sob as condições de reação CO<sub>2</sub>-DOP (Anexo 8A) revelaram mudanças significativas na região espectral entre 400–800 nm, que está associada à presença de V<sup>4+</sup>/V<sup>3+</sup> e Mo<sup>4+</sup>. Enquanto isso, a região de 200–400 nm é indicativa dos estados V<sup>5+</sup> e Mo<sup>6+</sup>.<sup>20</sup> Os espectros de referência para vários óxidos de Mo e V, fornecidos no Anexo 9, corroboram essas atribuições. Entre os catalisadores, o MoV-O<sub>2</sub> mostrou as mudanças espectrais mais pronunciadas. Logo após o início da reação, os espectros mudaram, indicando redução das espécies Mo e V nos primeiros minutos. Para o catalisador MoV-N<sub>2</sub>, um ligeiro aumento na intensidade da banda entre 400–800 nm foi observado durante a reação, enquanto o catalisador V\_MoO<sub>3</sub> não exibiu quase nenhuma mudança. A reação DP (Anexo 8B) demonstrou um comportamento semelhante entre as amostras, com a única diferença sendo uma menor intensidade das bandas de 400–800 nm em comparação com a reação CO<sub>2</sub>-DOP. Isso sugere que a reação CO<sub>2</sub>-DOP pode reduzir os catalisadores em maior extensão do que a reação DP. No caso da reação O<sub>2</sub>-DOP (Anexo 8C), nenhuma mudança espectral significativa foi observada, o que é esperado, pois a superfície do catalisador está sendo preenchida constantemente com oxigênio.

O mecanismo de reação para desidrogenação de propano sobre catalisadores suportados por V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> está bem estabelecido na literatura.<sup>21</sup> No entanto, ele permanece pouco explorado para óxidos mistos Mo-V, particularmente na presença de CO<sub>2</sub>, no qual não há relatos na literatura até então. Com base nos resultados apresentados, um mecanismo geral para desidrogenação de propano sobre óxidos mistos Mo-V é proposto no Esquema 1. No início da reação, a molécula de propano adsorve no sítio terminal de oxigênio (V=O, por exemplo), e a clivagem C-H ocorre por meio da abstração de um átomo de hidrogênio do propano usando o átomo de oxigênio terminal e um átomo de oxigênio de ponte vizinho (V-O-M, por exemplo). Então, o propileno e a molécula de água são desorvidos como produtos. Este mecanismo, identificado como Etapa 1, ocorre independentemente de um agente oxidante ser usado ou não. Uma vez que todas as

espécies terminais de oxigênio são consumidas, a reação seguirá a Etapa 2, onde a molécula de propano adsorverá nas espécies  $V^{4+}$  reduzidas. A clivagem da ligação C-H ocorre então através da abstração de um átomo de hidrogênio do propano por dois átomos de oxigênio vizinhos (por exemplo, V-O-M). Os produtos serão propileno e água, criando ao final uma vacância de oxigênio na superfície do óxido misto. Se  $O_2$  estiver presente, a reação seguirá pelo mecanismo de Mars-van Krevelen, onde a vacância de oxigênio e os sítios de vanádio reduzidos serão reoxidados, completando o ciclo redox.<sup>22</sup> Se não, a reação passará para a Etapa 3, onde a molécula de propano será adsorvida no sítio  $V^{3+}$ . A clivagem da ligação C-H ocorrerá através da abstração de um hidrogênio do propano pelo sítio  $V^{3+}$  e um átomo de oxigênio vizinho, dessorvendo propileno e  $H_2$  como produtos. Já está estabelecido na literatura que a presença de  $V^{3+}$  está altamente relacionada à formação de coque para a desidrogenação não oxidativa do propano.<sup>23</sup> Portanto, com exceção da reação  $O_2$ -DOP, com base nos resultados Raman *in situ*, acredita-se que o mecanismo de reação segue as Etapas 1 e 2 nos primeiros minutos da reação e quando as bandas de coque começam a aparecer indica que a reação passa a ocorrer de acordo com a Etapa 3.

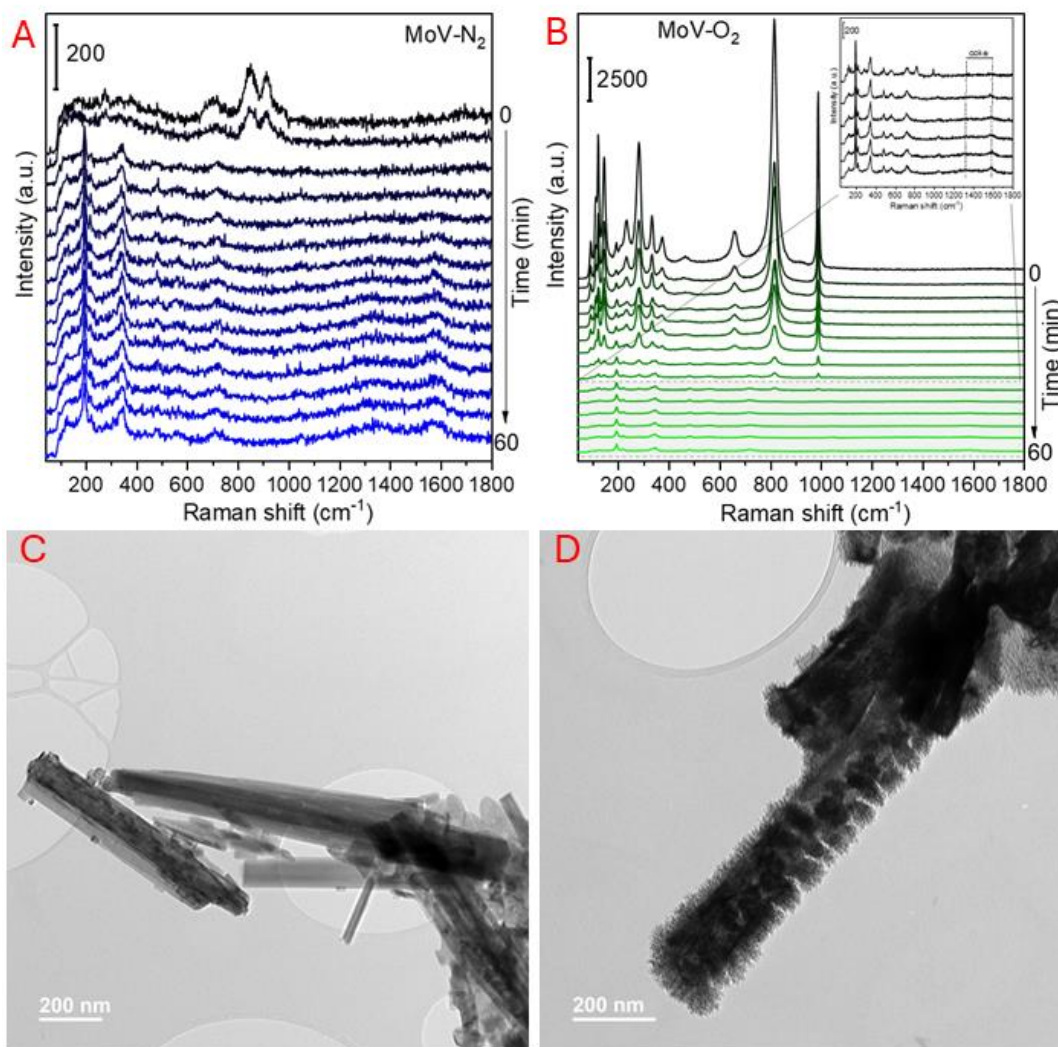


**Esquema 1.** Proposta de mecanismo para desidrogenação do propano sobre óxidos mistos de Mo-V.

Enquanto espécies  $V^{3+}$  estão ligadas à formação de coque, o papel do  $CO_2$  na aceleração da desativação em óxidos mistos Mo-V permanece intrigante. Considerando que a concentração de propano alimentada na DP e  $CO_2$ -DOP era diferente, experimentos Raman *in situ* foram realizados com os óxidos mistos durante a DP com a mesma concentração de propano que na reação  $CO_2$ -DOP (Figura 7A e B). Os resultados mostraram que o aparecimento das bandas de coque ( $1588$  e  $1355\text{ cm}^{-1}$ ) aconteceu mais tarde em comparação com a reação  $CO_2$ -DOP. Para o  $MoV-N_2$ , as bandas de coque começaram a aparecer após 16 min e para o  $MoV-O_2$  após 36 min. Esses resultados sugerem que o  $CO_2$  desempenha um papel ativo na formação de coque para os óxidos mistos.

Os resultados de IR mostrados anteriormente (Figura 5) descartaram a possibilidade de envenenamento dos sítios ativos pelo  $CO_2$ , pois o  $CO_2$  mostra uma interação fraca com a superfície do catalisador. Em vez disso, os dados sugerem que o  $CO_2$  pode participar da formação de coque. Propõe-se então que, uma vez que as moléculas de CO são formadas

na superfície do catalisador, elas podem reagir entre si por meio da reação de Boudouard (eq. 3), levando à formação de depósitos carbonáceos. A composição no equilíbrio para a reação de Boudouard em função da temperatura é mostrada na Anexo 10, indicando que na temperatura de reação (550 °C), aproximadamente 86 % de carbono pode ser formado, confirmando a viabilidade termodinâmica dessa reação sob as condições estudadas.

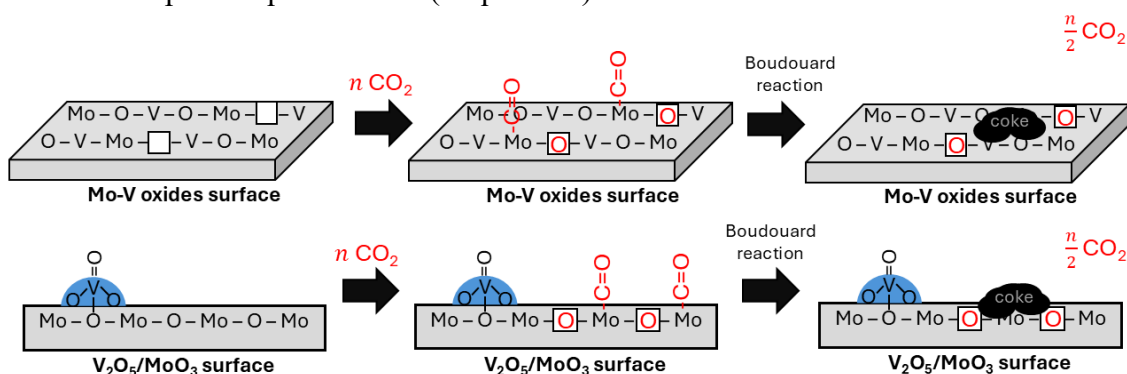


**Figura 7.** Espectros Raman para as amostras **A)** MoV-N<sub>2</sub> e **B)** MoV-O<sub>2</sub> durante DP em Ar:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>=2. Imagens de MET do MoV-N<sub>2</sub> **C)** antes e **D)** após exposição a CO/N<sub>2</sub> a 550°C por 2 h.

Para investigar a formação de coque relacionada à reação de Boudouard, a amostra MoV-N<sub>2</sub> foi submetida a microscopia eletrônica de transmissão antes e após a exposição da amostra a CO/N<sub>2</sub> a 550°C por 2 h (Figura 7). A Figura 7D indica claramente a presença de coque formado sobre a amostra ao ser comparada com a imagem do mesmo material antes da reação (Figura 7C), sendo assim mais um indicativo da possibilidade de ocorrência de coque quando se tem CO gasoso em altas temperaturas através da reação de Boudouard.

As diversas evidências mostram que o CO<sub>2</sub> provavelmente está participando da formação de coque, mas a questão mais intrigante é porque durante a reação CO<sub>2</sub>-DOP os óxidos mistos são completamente desativados e o V\_MoO<sub>3</sub> não. A molécula de CO

tem pares de elétrons livres no carbono e no oxigênio, o que significa que o CO é uma base de Lewis. Um estudo anterior usando TPD-NH<sub>3</sub><sup>5</sup> mostrou que o MoO<sub>3</sub> contém uma quantidade maior de sítios ácidos do que o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o que significa que a molécula de CO se ligará preferencialmente ao suporte MoO<sub>3</sub> do que ao V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, no caso da amostra V\_MoO<sub>3</sub>. Com base nisso, propõe-se então que uma vez que o vanádio é principal sítio ativo após o consumo dos oxigênios terminais ele não será desativado pelo coque formado via reação de Boudouard no catalisador V\_MoO<sub>3</sub>, já que tanto o MoO<sub>3</sub> quanto o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não estão posicionados próximos um do outro (exceto na interface). No caso dos óxidos mistos, os sítios de Mo e V estão mais próximos um do outro e, uma vez que o CO é adsorvido nos sítios de Mo e reage via reação de Boudouard, os sítios de vanádio podem ser cobertos pelo coque formado (Esquema 2).



**Esquema 2.** Mecanismo proposto de formação de coque através da reação de Boudouard nos óxidos mistos e no catalisador V\_MoO<sub>3</sub>.

### 2.3. Conclusão

Neste relatório, foram apresentados catalisadores a base de Mo e V na forma de óxidos mistos e na forma de óxido de vanádio suportado em óxido de molibdênio e aplicados nas reações de desidrogenação do propano não-oxidativa e oxidativa com CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, a fim de investigar o comportamento desses materiais nessas reações. Os resultados mostram que, enquanto a reação na presença de O<sub>2</sub> segue o mecanismo de Mars-van Krevelen, a reação em condições não oxidativa e na presença de CO<sub>2</sub>, favorece a formação de coque. Evidências obtidas por espectroscopia Raman *in situ* e análise de carbono por XPS confirmam que o CO<sub>2</sub> participa e favorece a formação de coque, provavelmente via reação de Boudouard, sendo este um dos fatores responsáveis pela desativação do catalisador. A maior proximidade entre os sítios de Mo e V nos óxidos mistos parece intensificar essa desativação, diferentemente do que ocorre no catalisador V\_MoO<sub>3</sub>, em que os sítios ativos são menos suscetíveis à cobertura por coque devido à maior separação dos sítios de Mo e V. Portanto, este trabalho contribui significativamente para a compreensão da interação entre o CO<sub>2</sub>, os sítios ativos e a formação de coque, propondo caminhos para o desenvolvimento de catalisadores mais resistentes à desativação em processos de desidrogenação de propano. Estes achados abrem perspectivas para otimizações futuras, como a modificação da composição e distribuição dos sítios ativos, a fim de mitigar os efeitos negativos do CO<sub>2</sub> e melhorar a estabilidade catalítica. Além disso, esses achados abrem perspectivas para o estudo de outros oxidantes, como o N<sub>2</sub>O, no qual a partir dos estudos com o CO<sub>2</sub>, devem se comportar de maneira mais eficiente com os óxidos mistos.

### **3. Descrever como o Plano de Gestão de Dados está sendo seguido e eventuais modificações.**

Os dados estão sendo coletados e a princípio armazenadas em nuvem compartilhada com o grupo de pesquisa. Os dados serão organizados e após a finalização da coleta dos mesmos serão disponibilizados no repositório da UNESP e por meio de artigos científico.

### **4. Justificativa do pedido de renovação da bolsa e plano de atividades para o próximo período**

Solicita-se a renovação da bolsa de pós-doutorado FAPESP por mais 12 meses. No projeto inicial foi proposto o estudo dos óxidos mistos na reação de desidrogenação oxidativa do propano na presença de  $O_2$  e de  $CO_2$ . Para os materiais, foi proposto que seria estudado os óxidos mistos sintetizados pelo método convencional hidrotérmico (sem a adição de nenhum direcionador de morfologia) e em diferentes morfologias. Através do estudo dos materiais pelo método convencional hidrotérmico, a maioria dos principais objetivos propostos inicialmente foram cumpridos, como a avaliação dos óxidos mistos na reação de desidrogenação oxidativa do propano utilizando  $O_2$  e  $CO_2$ , no qual utilizando-se  $CO_2$  não se tem estudos na literatura até então. Além disso, também foram cumpridas as propostas de avaliação de mudanças estruturais e de composição após as reações através de diferentes técnicas de caracterização. Através do estágio BEPE, cumpriu-se também a proposta de avaliação *in-situ* dos materiais durante as reações através de diferentes técnicas espectroscópicas que foram imprescindíveis para fechar o entendimento do comportamento desses catalisadores nas reações. Através dos experimentos e dados coletados, notou-se que a fase cristalina em si não exerce uma influência significativa nos resultados catalíticos, mas sim a presença de defeitos e vacâncias de oxigênio. Outro ponto que foi notado é que ter morfologia definida aparenta não gerar influência significativa no caso dessas reações e desses materiais, já que dos dois óxidos mistos sintetizados um deles não possuía morfologia definida e o outro apresentou morfologia em bastões, sendo que o material sem morfologia definida obteve atividade catalítica um pouco maior que o outro. Um fator que ainda se acredita gerar influência significativa, mas ainda não foi possível ser realizado, é o aumento de área para esses materiais, já que as áreas alcançadas pelo método hidrotérmico foram muito baixas ( $< 11 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). No projeto inicial foi proposto também a síntese de óxidos mistos de Mo-V sobre suportes de alta área como a SBA-15. A síntese foi feita, e o material caracterizado e testado em reação catalítica, porém o óxido misto não obteve sucesso em ser formado sobre o suporte e o resultado catalítico foi ruim em comparação aos óxidos mistos não suportados. Levando em conta os dados obtidos e o que foi relatado aqui, propõe-se as seguintes atividades para a renovação de 12 meses:

#### **(1) Síntese dos óxidos mistos através de mecanoquímica**

Através da experiência adquirida com mecanoquímica durante o período BEPE nos EUA, propões que os óxidos mistos de Mo-V sejam tratados por mecanoquímica após a síntese hidrotérmica convencional, a fim de criar mais defeitos e aumentar a área superficial. Além de fazer o tratamento mecanoquímico pós-síntese hidrotérmica, propõe-se realizar a síntese de óxidos mistos de Mo-V através da mecanoquímica, com o intuito de avaliar a formação do óxido misto por essa técnica e como ela influenciará nas

características físico-químicas do material e comparar com o tratamento mecanoquímico pós síntese hidrotérmica.

## (2) Testes catalíticos na reação de desidrogenação oxidativa do propano utilizando N<sub>2</sub>O como oxidante

Levando-se em conta os resultados catalíticos na reação de desidrogenação oxidativa do propano utilizando CO<sub>2</sub> como oxidante leve apresentados neste relatório, acredita-se que o uso de N<sub>2</sub>O como oxidante pode levar a um resultado melhor e ainda não explorado na literatura para esses materiais. Por isso, propõe-se para o período de renovação de 12 meses o estudo dos óxidos mistos de Mo-V sintetizados de maneira hidrotérmica convencional e por mecanoquímica nesta reação utilizando N<sub>2</sub>O.

## (3) Caracterizações *in-situ*

Por fim, propõe-se que esses materiais sejam avaliados por Raman e infravermelho *in-situ* na Georgia Institute of Technology, local em que foi realizado estágio BEPE e no qual se estabeleceu parceria com o grupo do Dr. Sievers. Além destas análises, pretende-se submeter propostas para a linha QUATI do Sirius no CNPEM para medidas de absorção de raios X *in-situ*. Essa análise é de bastante importância já que nos dará informações de como o estado de oxidação do Mo e do V mudam durante a reação e como isso se relaciona com a atividade catalítica.

Segue abaixo o plano de atividades para o próximo período:

|   | Atividade                                        | Detalhamento                                                                                                                                                                                    | Bimestre |   |   |   |   |   |
|---|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|---|---|---|---|---|
|   |                                                  |                                                                                                                                                                                                 | 1        | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | Levantamento bibliográfico                       |                                                                                                                                                                                                 | x        | x | x | x | x | x |
| 2 | Preparação dos catalisadores                     | Será feito através do tratamento mecanoquímico pós síntese hidrotérmica convencional e síntese mecanoquímica.                                                                                   | x        | x |   |   |   |   |
| 3 | Caracterizações                                  | Difração de raios X, fisissorção de N <sub>2</sub> , microscopia eletrônica de transmissão, TPR, XPS, análise química de C, ED-XRF, Raman, infravermelho e absorção de raios X <i>in-situ</i> . | x        | x | x | x | x |   |
| 4 | Avaliação catalítica                             | Testes catalíticos na reação de desidrogenação oxidativa do propano utilizando N <sub>2</sub> O e O <sub>2</sub> (como forma de comparação)                                                     |          | x | x | x | x |   |
| 5 | Tratamento e divulgação dos dados                |                                                                                                                                                                                                 |          | x | x | x | x | x |
| 6 | Relatório final e redação de artigos científicos |                                                                                                                                                                                                 |          |   |   |   | x | x |

**5. Participação em evento científico. Quando usado recurso da Reserva Técnica, deverá incluir uma cópia de cada um dos trabalhos apresentados, com anotação pelo Bolsista afirmando que “Este trabalho foi apresentado por [oralmente/em painéis] no evento científico [nome do evento] ocorrido de [data de início] a [data final] em [local].”**

As cópias e/ou certificados de apresentação dos trabalhos a seguir encontram-se anexados em “Outros Documentos” no SAGe.

- 5th Workshop FAPESP Thematic Project 2018/01258-5 “Novel chemical catalytic and photocatalytic processes for the direct conversion of methane and CO<sub>2</sub> to products,” (UNESP – Araraquara, 29 e 30 de agosto de 2022)
- XLIII Escola de Verão em Química da UFSCar - Universidade Federal de São Carlos (13 a 17 de fevereiro de 2023)
- Minicurso da XLIII Escola de Verão em Química da UFSCar, intitulado “Caracterização de Materiais por Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS) (13 a 17 de fevereiro de 2023)
- Série de seminários “*Modelling in spectroscopy and heterogeneous catalysis*” (UNESP, Araraquara, 04 a 07 de julho de 2023)
- 1º Encontro do Programa de Pós-Doutorado da Unesp (Online, 18 de abril de 2024)
- ACS Spring Conference (New Orleans, Louisiana, 17 a 21 de março de 2024)
- 6th Workshop FAPESP Thematic Project 2018/01258-5 “*Novel chemical catalytic and photocatalytic processes for the direct conversion of methane and CO<sub>2</sub> to products*” (UFSCar, São Carlos, 14 e 15 de outubro de 2024)

**6. Lista das publicações resultantes da Bolsa no período a que se refere o Relatório Científico (inclusive as aceitas para publicação, informando em cada caso esta situação):**

As cópias e/ou certificados de apresentação dos trabalhos a seguir encontram-se anexados em “Outros Documentos” no SAGe.

**a) Artigos em revistas científicas indexadas;**

- Neung-Kyung Yu, Letícia F. Rasteiro, Van Son Nguyen, Kinga M. Gołabek, Carsten Sievers, and Andrew J. Medford. *Evaluating the role of metastable surfaces in mechanochemical reduction of molybdenum oxide*. JACS Au (Aceito para publicação).

**c) Trabalhos apresentados em conferências internacionais;**

- “*Evaluation of propylene production from oxidative and non-oxidative dehydrogenation of propane using Mo-V mixed oxides*” - ACS Spring 2024 (New Orleans, Louisiana, 17 a 21 de Março de 2024) – Este trabalho recebeu o prêmio de 3º colocado na categoria de melhor pôster da divisão de catálise da American Chemical Society (ACS).
- “*Mechanochemical reduction of MoO<sub>3</sub> and application in the water-splitting*” – ACS Spring 2024 (New Orleans, Louisiana, 17 a 21 de Março de 2024)

**d) Trabalhos apresentados em conferências nacionais;**

- E-poster *"Texture modification of Mo-V mixed oxides as catalysts for oxidation reactions: application in the oxidative dehydrogenation of propane to propene"* - 5th Workshop FAPESP Thematic Project 2018/01258-5 "Novel chemical catalytic and photocatalytic processes for the direct conversion of methane and CO<sub>2</sub> to products" (29 a 30 de Agosto de 2022)
- Investigação do uso de óxidos mistos de Mo-V como catalisadores na desidrogenação oxidativa e não oxidativa de propano a propileno – 22º CBCat (Bento Gonçalves, RS, 25-29 de setembro de 2023)

**7. Lista dos trabalhos preparados ou submetidos (e ainda não aceitos, pois os aceitos devem estar listados no item 5) para publicação, acompanhada de cópias destes trabalhos.**

- Leticia F. Rasteiro, Victor Brandão, Carsten Sievers, and Leandro P. Martins. *Unraveling the Behavior of Mo-V Catalysts in Non-Oxidative and Oxidative (CO<sub>2</sub>- and O<sub>2</sub>-Assisted) Propane Dehydrogenation* (Em fase final de preparação para submissão). (A cópia deste trabalho encontra-se anexado em "Outros Documentos" no SAGe).

## REFERÊNCIAS

1. Zhang, Y. *et al.* Regulating the C-H Bond Activation Pathway over ZrO<sub>2</sub> via Doping Engineering for Propane Dehydrogenation. *ACS Catal.* **13**, 6893–6904 (2023).
2. Katou, T., Vitry, D. & Ueda, W. Hydrothermal Synthesis of A New Mo–V–O Complex Metal Oxide and Its Catalytic Activity for The Oxidation of Propane. *Chem. Lett.* **32**, 1028–1029 (2003).
3. Konya, T. *et al.* An orthorhombic Mo<sub>3</sub>VO<sub>8</sub> catalyst most active for oxidative dehydrogenation of ethane among related complex metal oxides †. *This J. is Cite this Catal. Sci. Technol* **3**, 380 (2013).
4. Possato, L. G. *et al.* Thermal treatments of precursors of molybdenum and vanadium oxides and the formed Mo<sub>x</sub>V<sub>y</sub>O<sub>z</sub> phases active in the oxidehydration of glycerol. *Appl. Catal. A Gen.* **532**, 1–11 (2017).
5. Rasteiro, L. F. *et al.* Hydrothermal synthesis of Mo-V mixed oxides possessing several crystalline phases and their performance in the catalytic oxydehydration of glycerol to acrylic acid. *Catal. Today* (2017) doi:10.1016/j.cattod.2017.04.006.
6. Rasteiro, L. F., Vieira, L. H., Santilli, C. V & Martins, L. Surfactant-assisted synthesis of Mo–V mixed oxide catalysts for upgraded one-step conversion of glycerol to acrylic acid. *RSC Adv.* **8**, 11975–11982 (2018).
7. Silversmit, G., Depla, D., Poelman, H., Marin, G. B. & De Gryse, R. Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V<sup>5+</sup> to V<sup>0+</sup>). *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **135**, 167–175 (2004).
8. Jiang, Y. *et al.* Post-annealing Effect on Optical and Electronic Properties of Thermally Evaporated MoOX Thin Films as Hole-Selective Contacts for p-Si Solar Cells. *Nanoscale Res. Lett.* **16**, (2021).
9. Liao, X. *et al.* X-ray irradiation induced effects on the chemical and electronic properties of MoO<sub>3</sub> thin films. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **212**, 50–55 (2016).
10. Shan, Y. L. *et al.* Effects of Support and CO<sub>2</sub> on the Performances of Vanadium Oxide-Based Catalysts in Propane Dehydrogenation. *ACS Catal.* **12**, 5736–5749 (2022).
11. Kung, H. H. Chapter 5 Surface Acidity. in *TRANSITION METAL OXIDES: Surface Chemistry and Catalysis* 72–90 (1989). doi:10.1016/s0167-2991(08)60928-3.
12. Zhao, Y., Li, W., Zhang, M. & Tao, K. A comparison of surface acidic features between tetragonal and monoclinic nanostructured zirconia. *Catal. Commun.* **3**, 239–245 (2002).
13. Iglesias-Juez, A. *et al.* A combined in situ time-resolved UV-Vis, Raman and high-energy resolution X-ray absorption spectroscopy study on the deactivation behavior of Pt and PtSn propane dehydrogenation catalysts under industrial reaction conditions. *J. Catal.* **276**, 268–279 (2010).

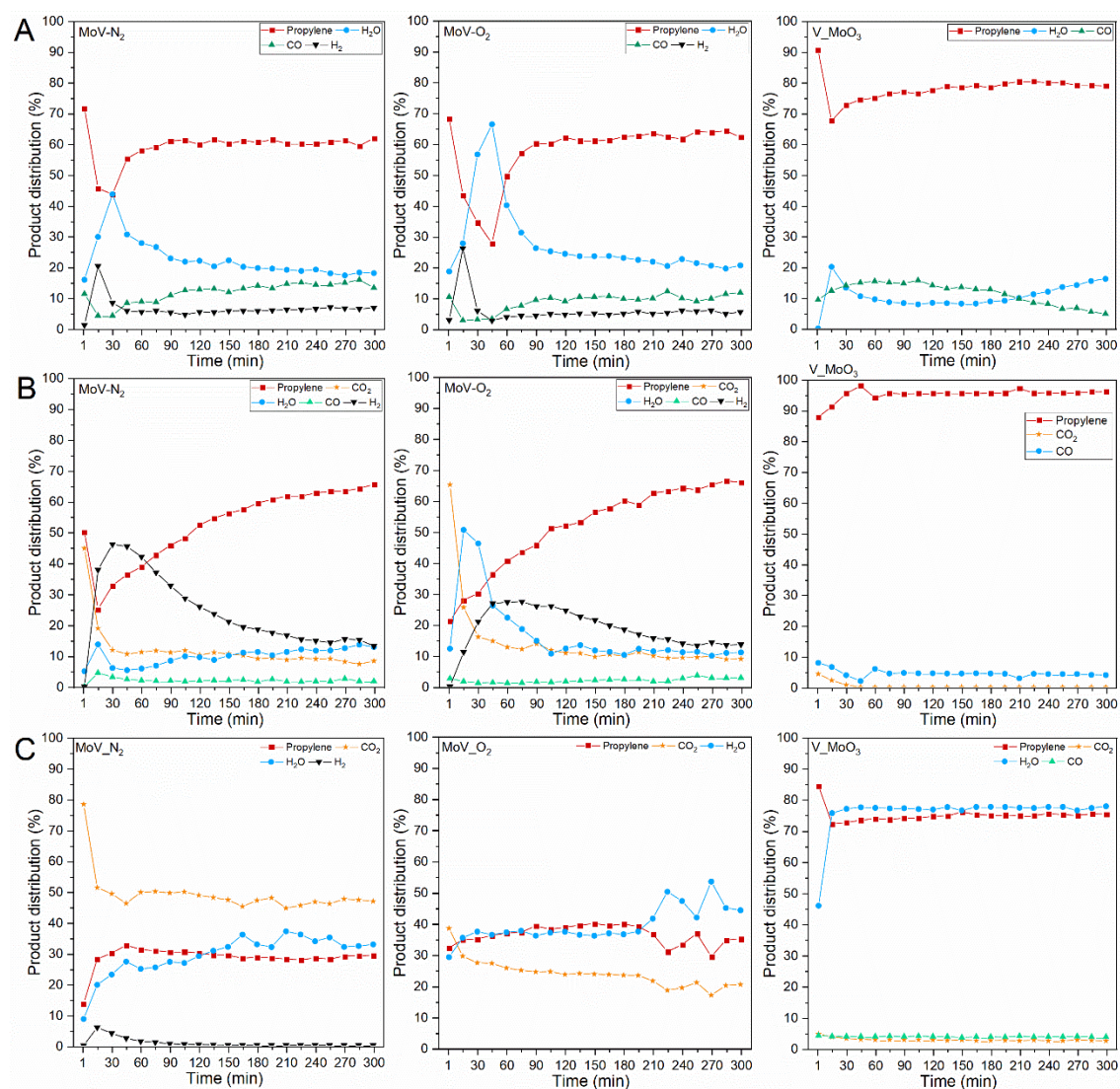
14. Saha, P., Anderson, A. J., Lee, T. & Klemm, M. The Solubility of Tugarinovite (MoO<sub>2</sub>) in H<sub>2</sub>O at Elevated Temperatures and Pressures. *Geofluids* **2017**, (2017).
15. Wang, H. Z. *et al.* Coke Formation on Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Propane Dehydrogenation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 8647–8654 (2018).
16. Zhang, C. C., Hartlaub, S., Petrovic, I. & Yilmaz, B. Raman Spectroscopy Characterization of Amorphous Coke Generated in Industrial Processes. *ACS Omega* **7**, 2565–2570 (2022).
17. Liu, G., Zhao, Z. J., Wu, T., Zeng, L. & Gong, J. Nature of the Active Sites of VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Propane Dehydrogenation. *ACS Catal.* **6**, 5207–5214 (2016).
18. Ko, E., Kogler, M., Biele, T., Klo, B. & Penner, S. In Situ FT-IR Spectroscopic Study of CO<sub>2</sub> and CO Adsorption on Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> and Yttria-Stabilized ZrO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C* **117**, 17666–17673 (2013).
19. Meunier, F. C. Relevance of IR Spectroscopy of Adsorbed CO for the Characterization of Heterogeneous Catalysts Containing Isolated Atoms. *J. Phys. Chem. C* **125**, 21810–21823 (2021).
20. Vieira, L. H., Lopez-Castillo, A., Jones, C. W. & Martins, L. Exploring the multifunctionality and accessibility of vanadosilicates to produce acrylic acid in one-pot glycerol oxydehydration. *Appl. Catal. A Gen.* **602**, 117687 (2020).
21. Fukudome, K., Ikenaga, N. O., Miyake, T. & Suzuki, T. Oxidative dehydrogenation of propane using lattice oxygen of vanadium oxides on silica. *Catal. Sci. Technol.* **1**, 987–998 (2011).
22. Routray, K., Reddy, K. R. S. K. & Deo, G. Oxidative dehydrogenation of propane on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts: Understanding the effect of support by parameter estimation. *Appl. Catal. A Gen.* **265**, 103–113 (2004).
23. Chen, S. *et al.* Modulating Lattice Oxygen in Dual-Functional Mo–V–O Mixed Oxides for Chemical Looping Oxidative Dehydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 18653–18657 (2019).

## ANEXOS

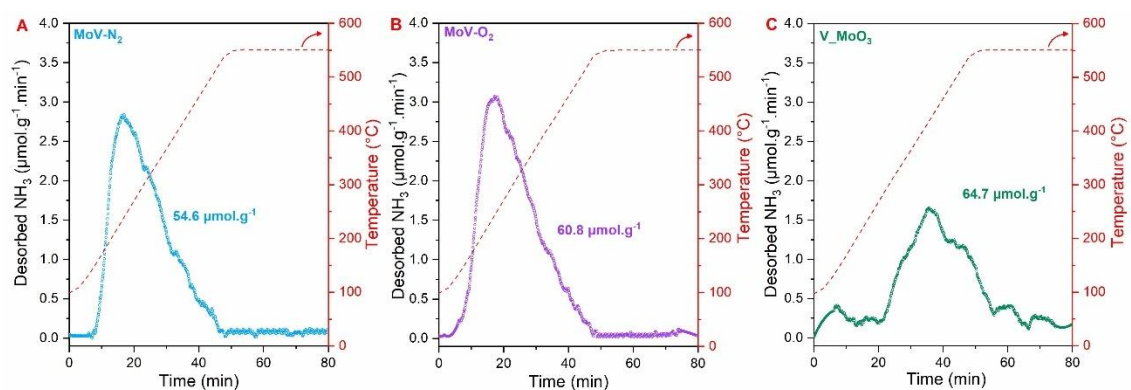
### Anexo 1- Propriedades físico-químicas dos catalisadores.

| Catalisador        | Razão molar Mo/V | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | NH <sub>3</sub> dessorvida (μmol.g <sup>-1</sup> ) |
|--------------------|------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| MoV-N <sub>2</sub> | 2,71             | 10,4                                                | 54,6                                               |
| MoV-O <sub>2</sub> | 2,20             | 6,3                                                 | 60,8                                               |
| V_MoO <sub>3</sub> | 15,37            | 18,4                                                | 64,7                                               |

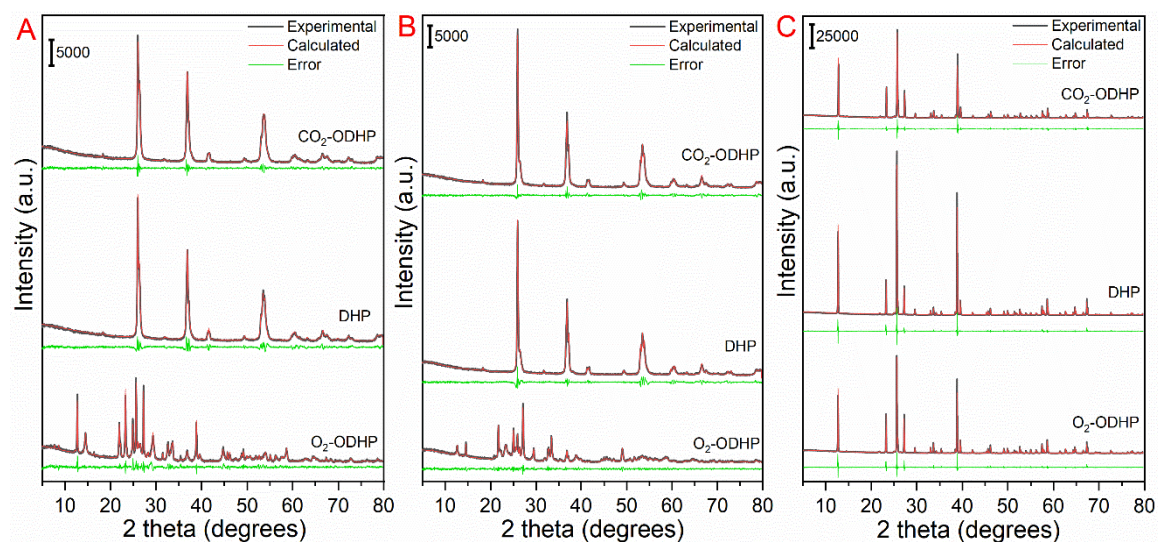
### Anexo 2- Distribuição dos produtos das reações A) CO<sub>2</sub>-ODHP, B) DHP e C) O<sub>2</sub>-ODHP para os catalisadores.



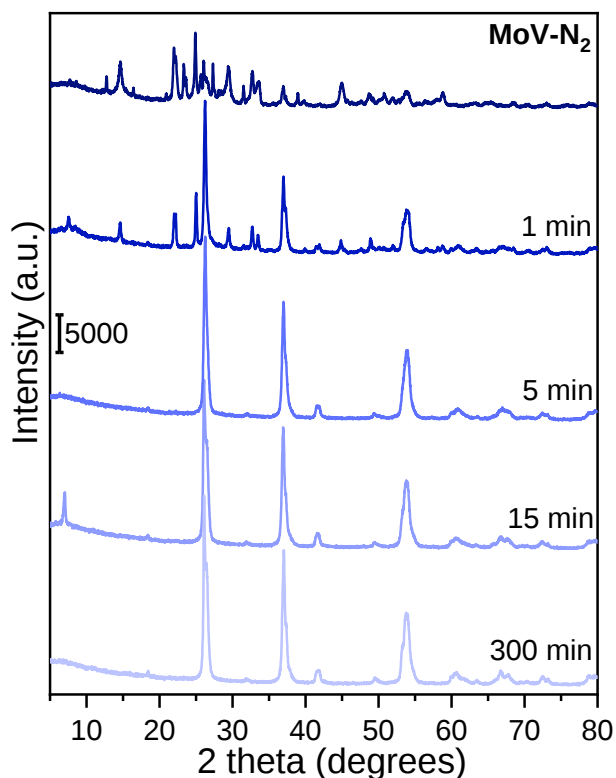
### Anexo 3- Dessorção de $\text{NH}_3$ a temperatura programada dos catalisadores.



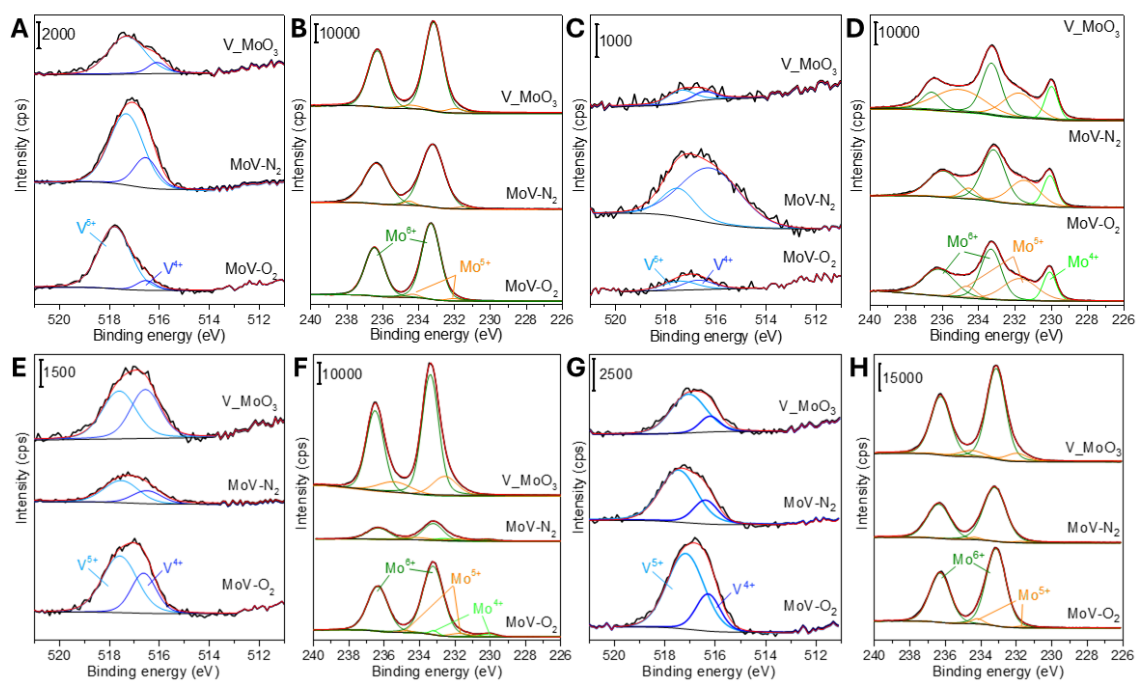
### Anexo 4- Difração de raios X dos catalisadores após as reações para os catalisadores A) $\text{MoV-N}_2$ , B) $\text{MoV-O}_2$ e C) $\text{V\_MoO}_3$ .



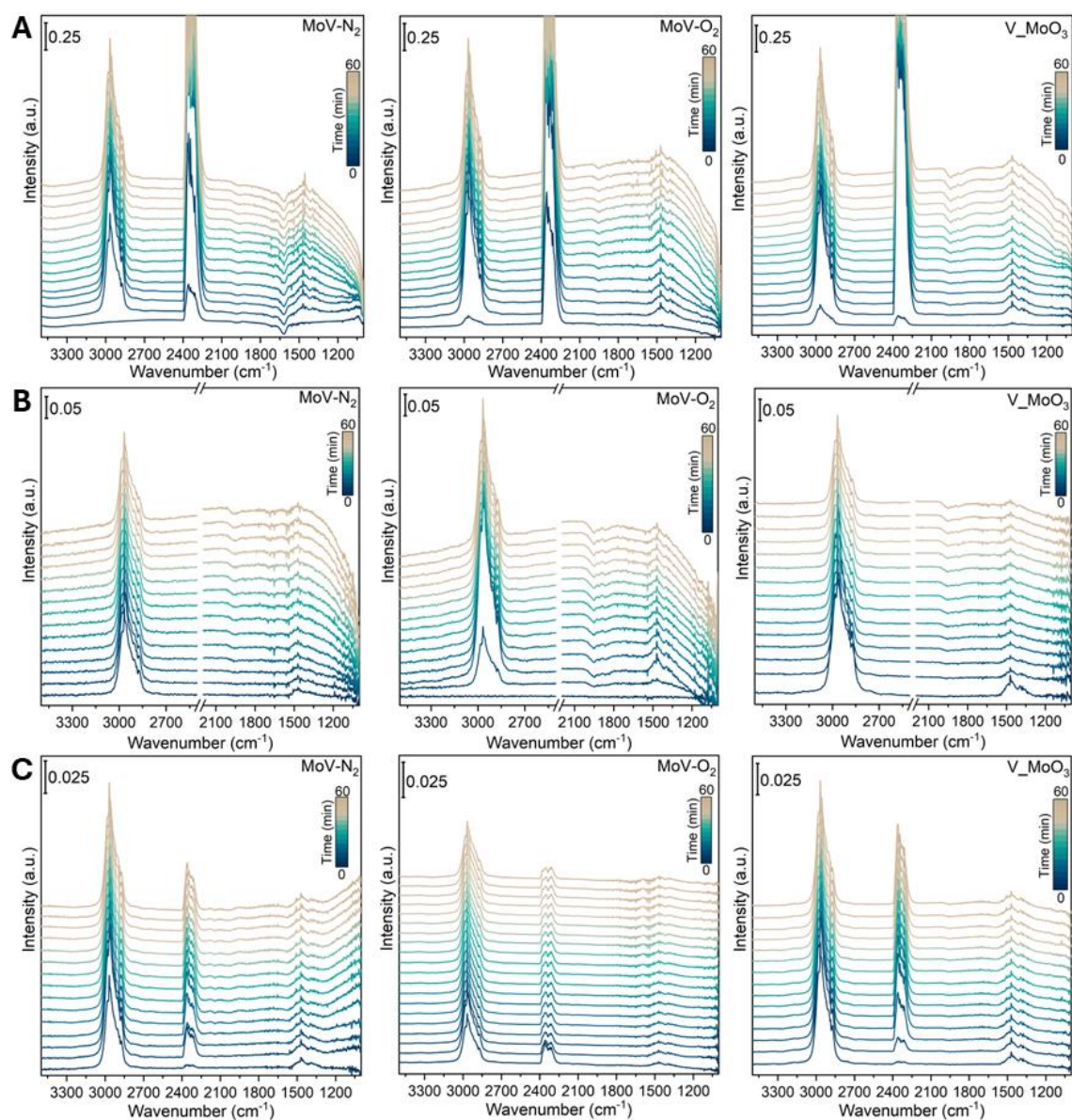
**Anexo 5-** Difração de raios X para o catalisador MoV-N<sub>2</sub> antes e depois da reação CO<sub>2</sub>-ODHP após diversos tempos de reação.



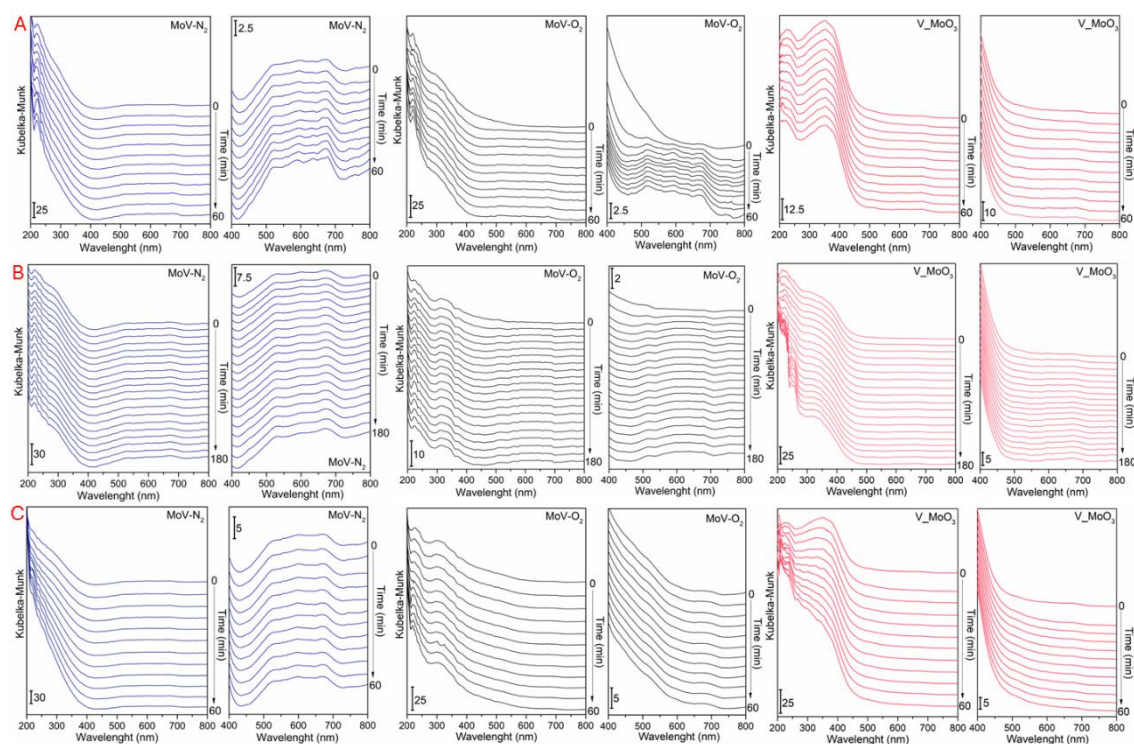
**Anexo 6-** Espectros de XPS para os catalisadores frescos na região **A)** V2p e **B)** Mo3d. Para os catalisadores após a CO<sub>2</sub>-ODHP na região **C)** V2p e **D)** Mo3d. Após a DHP na região **E)** V2p e **F)** Mo3d. Após a O<sub>2</sub>-ODHP na região **G)** V2p e **H)** Mo3d.



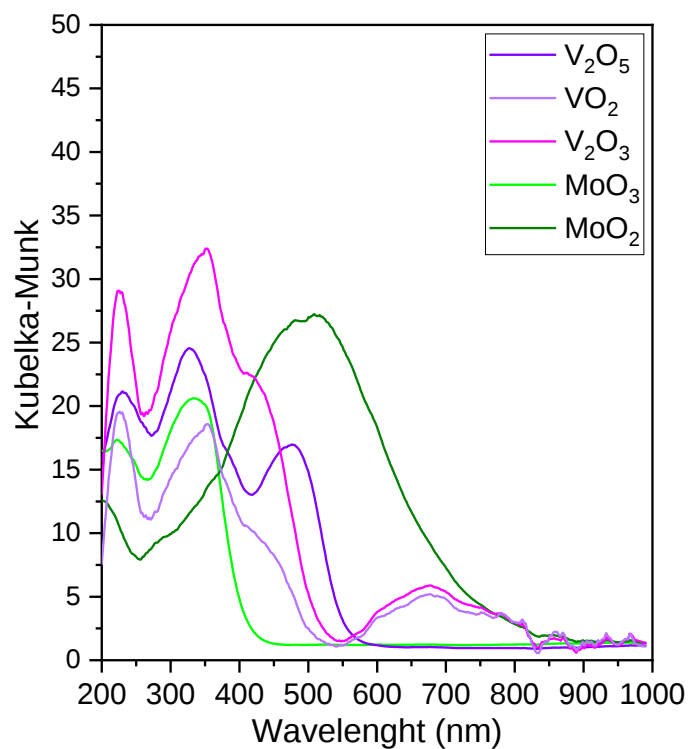
**Anexo 7-** DRIFTS in-situ para as amostras durante **A)** CO<sub>2</sub>-ODHP, **B)** DHP e **C)** O<sub>2</sub>-ODHP a 550 °C.



**Anexo 8-** Espectros UV-vis in-situ durante as reações **A)**  $\text{CO}_2\text{-ODHP}$ , **B)**  $\text{DHP}$  e **C)**  $\text{O}_2\text{-ODHP}$  a  $550^\circ\text{C}$ .



**Anexo 9** – Espectros UV-vis para  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  e  $\text{VO}_2$ .



**Anexo 10-** Quantidades de reagentes e produtos no equilíbrio referente à reação de Boudouard em diferentes temperaturas. Os cálculos foram realizados usando o software HSC Chemistry 6.

