

LETÍCIA FERNANDA RASTEIRO

Desenvolvimento e aplicação de óxidos mistos porosos de vanádio e molibdênio como catalisadores na desidratação oxidativa do glicerol.

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

Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins

Araraquara

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Rasteiro, Letícia Fernanda

R229d        Desenvolvimento e aplicação de óxidos mistos porosos de vanádio e molibdênio como catalisadores na desidratação oxidativa do glicerol / Letícia Fernanda Rasteiro. – Araraquara : [s.n.], 2017

88 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

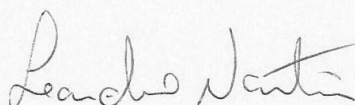
Orientador: Leandro Martins

LETÍCIA FERNANDA RASTEIRO

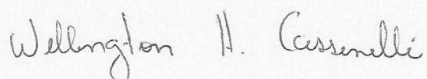
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química.

Araraquara, 28 de julho de 2017.

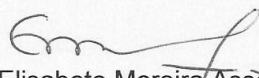
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Leandro Martins (Orientador)  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. Wellington Henrique Cassinelli  
Instituto Federal de São Paulo / IFSP / Avaré - SP



Profª Drª Elisabete Moreira Assaf  
Instituto de Química / USP / São Carlos - SP

## **DADOS PESSOAIS**

**Nome:** Letícia Fernanda Rasteiro

**Filiação:** Antônio Carlos Rasteiro e Ana Paula Broco Rasteiro

**Data de nascimento:** 24 de fevereiro de 1992

**Naturalidade:** Araraquara/SP

**Estado civil:** Solteira

**Endereço residencial:** Av. Adelaide Ferraz de Carvalho, nº332, Jardim das Estações - Araraquara/SP

## **DADOS CURRICULARES**

### **• Formação acadêmica**

**Ensino Fundamental:** Centro Educacional SESI 339 - Araraquara/SP (1998-2006)

**Ensino Médio:** COC - Araraquara/SP (2007-2009)

**Graduação:** Bacharelado em química com atribuições tecnológicas (2010-2015)

Universidade Estadual Paulista, “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Araraquara/SP, Brasil.

### **• Experiência profissional**

Nestlé Brasil LTDA - Unidade de Araraquara (março de 2014 a junho de 2015)

Função: Aprendiz no Grupo de Aplicação (P&D)

## **PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA**

**Nome em citações bibliográficas:** RASTEIRO, L.F.

### **Artigos completos publicados em periódicos**

RASTEIRO, L.F., VIEIRA, L.H., POSSATO, L.G., PULCINELLI, S.H., SANTILLI, C.V., MARTINS, L.; Hydrothermal synthesis of Mo-V mixed oxides possessing several crystalline phases and their performance in the catalytic oxydehydration of glycerol to acrylic acid, *Catalysis Today*, 2017 (*In Press*).

## **Apresentação de trabalhos**

1. RASTEIRO, L.F., VIEIRA, L.H., MARTINS, L.; One-step oxydehydration of glycerol to acrylic acid over vanadium and molybdenum mixed oxides. Em: 25<sup>th</sup> North American Meeting (NAM) of the Catalysis Society, 2017, Denver, Colorado - EUA.
2. RASTEIRO, L.F., VIEIRA, L.H., MARTINS, L.; Effect of the composition phase and reactivity of Mo-V mixed oxide catalysts in one-pot oxydehydration of glycerol to acrylic acid. Em: 8<sup>th</sup> International Symposium on Acid-Base Catalysis, 2017, Rio de Janeiro - Brasil.
3. RASTEIRO, L.F., VIEIRA, L.H., MARTINS, L.; Síntese hidrotérmica de óxidos mistos de vanádio e molibdênio e aplicação como catalisadores na desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico em uma única etapa. Em: XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2016, Montevideo - Uruguai. Anais do XXV CICat, 2016.
4. RASTEIRO, L.F., VIEIRA, L.H., MARTINS, L.; Efeito da atmosfera de síntese na preparação de óxidos mistos de vanádio e molibdênio aplicados na desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico. Em: XI Encontro Regional de Catálise, 2016, Uberlândia - MG. Anais do XI ERCat, 2016.
5. RASTEIRO, L.F., LA PORTA, F.A., CILENSE, M., LONGO, E.; Síntese e caracterização de sulfeto de molibdênio com aplicações em processos catalíticos obtidos por uma rota sintética assistida por micro-ondas. Em: X Encontro Regional de Catálise, 2012, Araraquara - SP. Anais do X ERCat, 2012.
6. RASTEIRO, L.F., LA PORTA, F.A., CILENSE, M., LONGO, E.; Síntese e caracterização de nanocompósitos MoO<sub>3</sub>/Tiuréia obtido através da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. Em: XXIV Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2012, Araraquara - SP. Resumos do XXIV CIC, 2012.

## **PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS**

1. 2<sup>o</sup> Workshop em Catálise: Fundamentos e Caracterização de Sítios Ácidos e Básicos com Aplicação em Catálise, 2016. (Palestra).
2. Apresentação de pôster/painel no XXV Congresso Iberoamericano de Catálise (CICat), 2016 (Congresso). Síntese hidrotérmica de óxidos mistos de vanádio e molibdênio e aplicação como catalisadores na desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico em uma única etapa.

3. 1º Workshop em Catálise: Fundamentos de Cristalografia e Difração de Raios-X, 2016 (Palestra).
4. Apresentação de pôster/painel no XII Encontro Regional de Catálise, 2016 (Congresso). Efeito da atmosfera de síntese na preparação de óxidos mistos de vanádio e molibdênio aplicados na desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico.
5. 3º Ciclo de Palestras sobre Peneiras Moleculares, 2015 (Palestra).
6. Participação no IIX Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat), 2015 (Congresso).
7. XLIII Semana da Química. Participante do minicurso “Química dos Alimentos”, 2013 (Encontro).
8. X Encontro Regional de Catálise, 2012 (Congresso). Síntese e caracterização de sulfeto de molibdênio com aplicações em processos catalíticos obtidos por uma rota sintética assistida por micro-ondas.
9. XXIV Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2012 (Congresso). Síntese e caracterização de nanocompósitos  $\text{MoO}_3/\text{Tiuréia}$  obtido através da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas.

Dedico este trabalho a Deus pelas graças e bênçãos concedidas a mim durante toda minha caminhada, por me dar forças para sempre seguir em frente e por me achar digna e merecedora de todas as coisas boas que já aconteceram até hoje.  
A meus pais e familiares que sempre me apoiaram incondicionalmente e me ajudaram nos momentos mais difíceis.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador Prof. Dr. Leandro Martins pelos ensinamentos, pela paciência, apoio e confiança no meu trabalho durante esses anos.

Aos meus amigos do Grupo de Pesquisa em Catálise por todo companheirismo, parceria e por toda ajuda concedida a mim durante este período. Em especial ao Me. Luiz Henrique Vieira por ser meu porto seguro na ciência e na vida.

Ao Grupo de Físico-Química de Materiais e ao Prof. Celso Valentim Santilli, pelo apoio e auxílio na realização de análises, imprescindíveis para a realização deste trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química e servidores técnicos do Instituto de Química que contribuíram com este trabalho direta ou indiretamente.

A minha família e em especial aos meus pais Ana Paula Broco Rasteiro e Antônio Carlos Rasteiro que sempre me incentivaram e me apoiaram durante toda a minha vida e principalmente por toda dedicação e sacrifício que fizeram em suas vidas para fazer de mim a pessoa que sou hoje.

A todos os meus queridos amigos que fiz no Instituto de Química e na vida pelo apoio e incentivo, sempre me ajudando a seguir em frente e ter mais força para que pudesse concluir este trabalho.

A CNPq pelo apoio financeiro concedido a mim durante esse período.

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

*José de Alencar*

## RESUMO

Este trabalho descreve a avaliação de óxidos mistos porosos de vanádio e molibdênio na reação de desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico em uma única etapa. O trabalho divide-se em duas partes, em que na primeira tem-se a síntese, caracterização e avaliação catalítica dos materiais inicialmente sem tensoativos para posterior aplicação das condições ideais encontradas nesta etapa na segunda etapa, sendo ela a síntese, caracterização e avaliação catalítica dos materiais porosos. Na preparação dos materiais sem tensoativos variou-se a atmosfera de síntese e de tratamento térmico, mostrando que diferentes fases cristalinas eram formadas para cada condição distinta e por meio do método de Rietveld fez-se a quantificação dessas fases cristalinas formadas para cada amostra. Ao correlacionar as fases cristalinas presentes em cada amostra com os resultados catalíticos, observou-se que o melhor resultado se deu para aquela sintetizada e tratada termicamente em atmosfera de O<sub>2</sub>, no qual a fase Mo<sub>4,65</sub>V<sub>0,35</sub>O<sub>14</sub> era predominante. Avaliou-se também a acidez dos materiais, porém os mesmos apresentaram poucas quantidades de sítios ácidos totais. Analisou-se também as condições para a reação catalítica, variando-se a temperatura e a atmosfera de reação. Por meio de todo o estudo das melhores condições concluiu-se que sintetizar e tratar termicamente em atmosfera de O<sub>2</sub> leva aos melhores resultados catalíticos e que realizar a reação catalítica em atmosfera de O<sub>2</sub> a 320°C melhora ainda mais a atividade catalítica do material. Através de uma análise após a reação notou-se que não houve formação de compostos carbonáceos e que o equilíbrio na quantidade das fases contendo o vanádio nas formas reduzida e oxidado é o responsável pela melhor atividade catalítica encontrada e que a presença de V<sup>+4</sup> é imprescindível para a etapa de oxidação de acroleína a ácido acrílico. Na segunda etapa do trabalho, avaliou-se a influência da inserção dos poros no material pela adição de tensoativos à síntese em que se obteve os melhores resultados catalíticos na reação da desidratação oxidativa do glicerol. Sintetizou-se os catalisadores com 3 diferentes tensoativos em 3 razões tensoativo/(Mo+V) distintas, nas condições encontradas na parte 1 do trabalho. Caracterizou-se os materiais por difração de raios-X, dessorção de amônia a temperatura programada, porosimetria de mercúrio, picnometria de hélio, termogravimetria e fisissorção de nitrogênio. Observou-se a formação das fases cristalinas iguais ao do material de referência (MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)), como já esperado e o aumento da porosidade para todos os catalisadores. Os materiais apresentaram acidez total menor do que a da referência porém com aumento na quantidade de sítios mais fortes. Não se observou a formação de coque nas amostras analisadas após a reação. Observou-se uma melhora significativa nos resultados catalíticos comparados aos catalisadores sem poros, principalmente para o catalisador SDS-0,10, alcançando uma seletividade para ácido acrílico de 56% e 100% de conversão, mostrando que os objetivos iniciais do trabalho foram alcançados.

**Palavras-chave:** Óxidos mistos. Desidratação oxidativa. Glicerol. Ácido acrílico. Materiais porosos.

## ABSTRACT

This work describes the evaluation of porous vanadium and molybdenum mixed oxides in the one-step glycerol oxydehydration to acrylic acid. The work was separated in two parts, where the first one is the synthesis, characterization and catalytic evaluation of the materials initially without the pores for later application of the ideal conditions found in this stage in the second stage, being it the synthesis, characterization and catalytic evaluation of porous materials. In the materials preparation without pores, the synthesis and heat treatment atmosphere was varied, showing that different crystalline phases were formed for each distinct condition and by means of the Rietveld refinement method the crystalline phases formed for each sample were quantified. By correlating the crystalline phases present in each sample with the catalytic results, it was observed that the best result was obtained for the one synthesized and thermally treated in O<sub>2</sub> atmosphere, in which the Mo<sub>0.65</sub>V<sub>0.35</sub>O<sub>14</sub> crystalline phase was predominant. The acidity of the materials was also evaluated, but they presented few amounts of total acid sites. The conditions for the catalytic reaction were also analyzed by varying the reaction temperature and the reaction atmosphere. Throughout the study of the best conditions it was concluded that synthesizing and thermally treating in O<sub>2</sub> atmosphere leads to the best catalytic results and that performing the catalytic reaction in an O<sub>2</sub> atmosphere at 320°C further improves the catalytic activity of the material. It was observed that there was no formation of carbonaceous compounds and that the equilibrium in the amount of the phases containing the vanadium in the reduced and oxidized forms is responsible for the best catalytic activity found and that the presence of V<sup>+4</sup> is essential for the oxidation step of acrolein to acrylic acid. In the second stage of the work, was evaluated the material porosity influence in the glycerol oxydehydration to acrylic acid. The catalysts were synthesized with 3 different surfactants in 3 different surfactant/(Mo + V) ratios, under the ideal conditions found in part 1 of the work. The materials were characterized by X-ray diffraction, temperature programmed desorption of ammonia, mercury porosimetry, helium pycnometry, thermogravimetry and nitrogen physisorption. The formation of the same crystalline phases as that of the reference (MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)) was observed for the porous catalysts, as already expected and was observed an increase in the porosity to all the catalysts prepared with surfactants. The materials presented lower total acidity than the reference, but with an increase in the number of strongest sites. No coke formation was observed in the analyzed samples after the reaction. The catalytic tests performed in the best conditions seen in part 1 of this work showed a significant improvement in the catalytic results compared to the non-porous catalysts, especially for the SDS-0.10 catalyst, achieving 56% of selectivity for acrylic acid and 100% of conversion, showing that the initial objectives of the work were achieved.

**Keywords:** Mixed oxides. Oxydehydration. Glycerol. Acrylic acid. Porous materials.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Representação da reação de formação de biodiesel e glicerol.....	19
<b>Figura 2</b> - Representação da estrutura da molécula de glicerol.....	20
<b>Figura 3</b> - Exemplos de aplicações do glicerol na indústria.....	20
<b>Figura 4</b> - Rota petroquímica para a produção de glicerol.....	21
<b>Figura 5</b> - Produção anual de biodiesel.....	21
<b>Figura 6</b> - Conversão do glicerol a produtos químicos de maior valor agregado.....	22
<b>Figura 7</b> - Publicações que relacionam as palavras “glicerol” e “ácido acrílico”.....	23
<b>Figura 8</b> - Reação de formação do ácido acrílico a partir do propileno.....	23
<b>Figura 9</b> - Representação das etapas de reação para formação de ácido acrílico.....	25
<b>Figura 10</b> - Mecanismo de Mars-van-Krevelen na oxidação da acroleína a ácido acrílico. ...	25
<b>Figura 11</b> - Número de publicações anuais em periódicos científicos relacionados as palavras “glicerol”, “desidratação oxidativa” e “óxido misto”.....	29
<b>Figura 12</b> - Representação da superfície e dos sítios ativos acessíveis de um sólido poroso e um não poroso.....	30
<b>Figura 13</b> - Representação do reator utilizado para a síntese dos óxidos mistos.....	34
<b>Figura 14</b> - Representação esquemática da linha de reação catalítica.....	38
<b>Figura 15</b> - Padrões de DRX com aquecimento para as amostras <b>(a)</b> MoV-N <sub>2</sub> tratada em atmosfera de O <sub>2</sub> , <b>(b)</b> MoV-O <sub>2</sub> tratada em atmosfera de O <sub>2</sub> , <b>(c)</b> MoV-N <sub>2</sub> tratada em atmosfera de N <sub>2</sub> e <b>(d)</b> MoV-O <sub>2</sub> tratada em atmosfera de N <sub>2</sub> .....	41
<b>Figura 16</b> - Refinamento Rietveld com fases indexadas para as amostras tal como sintetizadas e tratadas termicamente. Os resultados do refinamento são mostrados em vermelho e a diferença para o valor medido em azul.....	43
<b>Figura 17</b> - Porcentagem de fases presentes para todas as amostras.....	43
<b>Figura 18</b> - Isotermas de fisissorção de N <sub>2</sub> .....	45
<b>Figura 19</b> - Dessorção de amônia a temperatura programada para os catalisadores tratados termicamente e para os óxidos puros.....	47
<b>Figura 20</b> - Rendimento em ácido acrílico para o catalisador MoV-O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> ) durante 6 horas em três temperaturas distintas.....	49
<b>Figura 21</b> - Resultados catalíticos para reações de 1 hora a 320°C sob fluxo de 20% de O <sub>2</sub> em N <sub>2</sub> para os óxidos mistos e os óxidos de vanádio e molibdênio puros.....	50
<b>Figura 22</b> - <b>(a)</b> Conversão do glicerol e <b>(b)</b> seletividade para ácido acrílico (símbolo fechado) e CO <sub>x</sub> (símbolo aberto) para 6 horas de reação a 320°C utilizando o catalisador	

MoV-O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> ) sob três tipos diferentes de gás de fluxo (20% de O <sub>2</sub> em N <sub>2</sub> , 100% O <sub>2</sub> e 100% N <sub>2</sub> ). .....	51
<b>Figura 23</b> - Resultados catalíticos para 6 horas de reação a 320°C sob fluxo de 100% de O <sub>2</sub> para as amostras <b>(a)</b> MoV-O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> ), <b>(b)</b> MoV- N <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> ), <b>(c)</b> MoV-O <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> ) e <b>(d)</b> MoV- N <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> ). .....	52
<b>Figura 24</b> - Difração de raios-X com refinamento pelo método de Rietveld para os catalisadores após a reação catalítica.....	53
<b>Figura 25</b> - Correlação entre a seletividade para ácido acrílico na última hora de reação e a razão entre as quantidades das fases cristalinas (MoVO <sub>5</sub> /Mo <sub>4,65</sub> V <sub>0,35</sub> O <sub>14</sub> ) encontradas para os catalisadores após a reação.....	54
<b>Figura 26</b> - <b>(a)</b> Análise termogravimétrica e <b>(b)</b> derivada para os catalisadores após a reação catalítica. ....	55
<b>Figura 27</b> - Espectroscopia de absorção de raios-X próximo da borda K do vanádio para <b>(a)</b> os catalisadores antes e depois das reações catalíticas e para <b>(b)</b> os padrões V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V <sup>3+</sup> ), V <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (V <sup>4+</sup> ) e V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (V <sup>5+</sup> ). .....	56
<b>Figura 28</b> - Dessorção de amônia a temperatura programada para o catalisador MoV-O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> ) antes e após a reação catalítica conduzida a 320°C sob fluxo de 100% de O <sub>2</sub> .....	57
<b>Figura 29</b> - Porosimetria de Hg para os catalisadores porosos e para a referência. ....	63
<b>Figura 30</b> - Difração de raios-X com as fases indexadas e com refinamento Rietveld para a amostra referência. Os resultados do refinamento são mostrados em vermelho e a diferença para o valor medido em azul.....	64
<b>Figura 31</b> - Difração de raios-X para os catalisadores porosos com refinamento Rietveld. Os resultados do refinamento são mostrados em vermelho e a diferença para o valor medido em azul.....	65
<b>Figura 32</b> - Resultados catalíticos para 6 horas de reação a 320°C sob fluxo de 100% de O <sub>2</sub> para a amostra referência. ....	66
<b>Figura 33</b> - Resultados catalíticos para 6 horas de reação a 320°C sob fluxo de 100% de O <sub>2</sub> para os catalisadores porosos.....	66
<b>Figura 34</b> - Microscopia eletrônica de varredura para a referência e para os catalisadores sintetizados com Dodecil sulfato de sódio (SDS) e Brometo de cetil trimetil amônio (CTAB). ....	68
<b>Figura 35</b> - Dessorção de amônia a temperatura programada para a referência, CTAB-0,10 e SDS-0,10.....	69
<b>Figura 36</b> - Curvas de TG e DTG para os catalisadores após a reação catalítica.....	71

<b>Figura 37</b> - Difração de raios-X com refinamento pelo método de Rietveld para os catalisadores porosos após a reação catalítica. ....	72
<b>Figura 38</b> - Espectros de XPS V2p para os catalisadores (a) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (b) Referência, (c) SDS-0,10 e (d) CTAB-0,10. ....	73
<b>Figura 39</b> - Espectros de XPS Mo3d para os catalisadores (a) MoO <sub>3</sub> , (b) Referência, (c) SDS-0,10 e (d) CTAB-0,10. ....	74
<b>Figura 40</b> - Espectros de XPS O1s para os catalisadores (a) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (b) MoO <sub>3</sub> , (c) Referência, (d) SDS-0,10 e (e) CTAB-0,10. ....	74

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Entalpias de formação de cada etapa da reação.....	26
<b>Tabela 2</b> - Resultados para conversão direta do glicerol e seletividade para ácido acrílico retirados da literatura. ....	26
<b>Tabela 3</b> - Dados experimentais de síntese, análise química e análise elementar CHNS para os sólidos sintetizados. ....	39
<b>Tabela 4</b> - Compostos cristalinos formados a partir da síntese, do tratamento térmico e após a reação catalítica com suas respectivas condições de formação e os estados de oxidação do vanádio e do molibdênio para cada fase cristalina. ....	42
<b>Tabela 5</b> - Área BET e quantificação dos sítios ácidos através da dessorção de amônia a temperatura programada. ....	46
<b>Tabela 6</b> - Atividade catalítica após 6 horas de reação para os óxidos mistos a 320°C sob fluxo de 100% de O <sub>2</sub> .....	51
<b>Tabela 7</b> - Quantidade de fases cristalinas presentes nos catalisadores após a reação determinado pelo método de Rietveld de refinamento. ....	53
<b>Tabela 8</b> - Quantidade de V <sup>4+</sup> nos catalisadores antes e após a reação, determinado por espectroscopia de XANES próximo da borda K do vanádio e rendimento para ácido acrílico após 6 horas de reação. ....	56
<b>Tabela 9</b> - Comparação entre os resultados da literatura e os resultados da parte 1 deste trabalho para a reação de desidratação oxidativa do glicerol em ácido acrílico, conversão do glicerol e seletividade para CO <sub>x</sub> .....	61
<b>Tabela 10</b> - Picnometria de He e Fisissorção de N <sub>2</sub> para os catalisadores porosos e para a referência. ....	62
<b>Tabela 11</b> - Quantificação dos sítios ácidos através da dessorção de amônia a temperatura programada. ....	70
<b>Tabela 12</b> - Dados da quantificação pelo método de Rietveld para as amostras após a reação catalítica. ....	72
<b>Tabela 13</b> - Distribuição das espécies de vanádio, molibdênio e oxigênio na superfície dos catalisadores.....	75

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LNLS: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

BET: *Brunauer, Emmett and Teller.*

DRX: Difração de Raios-X.

JCPDS: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards.*

PDF: *Powder Diffraction File.*

TPD-NH<sub>3</sub>: *Temperature Programmed Desorption of Ammonia.*

SDS: *Sodium Dodecyl Sulfate.*

CTAB: *Cetyl trimethylammonium bromide.*

Ác. acr.: Ácido acrílico.

XANES: *X-ray absorption near edge structure.*

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura.

TG: Termogravimetria.

DTG: Termogravimetria derivada.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>DESENVOLVIMENTO</b> .....	<b>18</b>
<b>2.1</b>	<b>Revisão bibliográfica</b> .....	<b>18</b>
2.1.1	<i>Biodiesel como fonte de energia sustentável.</i> .....	18
2.1.2	<i>O glicerol</i> .....	19
2.1.3	<i>O ácido acrílico e os desafios para sua obtenção</i> .....	23
2.1.4	<i>Óxidos mistos de vanádio e molibdênio como catalisadores bifuncionais na desidratação oxidativa do glicerol.</i> .....	27
2.1.5	<i>A influência da porosidade nos catalisadores</i> .....	29
<b>2.2</b>	<b>Objetivos</b> .....	<b>32</b>
<b>2.3</b>	<b>Materiais e métodos</b> .....	<b>33</b>
2.3.1	<i>Síntese dos catalisadores sem tensoativos (Parte 1)</i> .....	33
2.3.2	<i>Caracterizações dos catalisadores sem tensoativos (Parte 1)</i> .....	34
2.3.3	<i>Síntese dos catalisadores com tensoativo (Parte 2)</i> .....	35
2.3.3.1	<i>Caracterizações dos catalisadores com tensoativos (Parte 2)</i> .....	36
2.3.4	<i>Reação Catalítica</i> .....	37
<b>2.4</b>	<b>Resultados e discussão</b> .....	<b>39</b>
<b>3</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>76</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>77</b>
	<b>APÊNDICE</b> .....	<b>84</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O tema principal deste trabalho é a síntese de óxidos mistos de vanádio e molibdênio aplicados na reação de desidratação oxidativa do glicerol em uma única etapa. A busca por catalisadores para a conversão do glicerol a ácido acrílico tem ganhado atenção nos últimos anos devido à alta demanda de glicerol, principal coproduto decorrente da crescente produção de biodiesel no mundo, uma fonte renovável de energia e a principal alternativa aos combustíveis fósseis. Dentre os produtos obtidos da desidratação oxidativa do glicerol, o ácido acrílico se destaca devido a sua grande versatilidade de aplicação em produtos de interesse industrial, além do mais, a rota atual de produção do mesmo é de alto custo e não-renovável. A transformação do glicerol a ácido acrílico em uma única etapa é vantajosa economicamente e energeticamente, todavia, esta é uma rota recente e ainda pouco estudada na literatura. Neste cenário, os óxidos mistos de vanádio e molibdênio aparecem como bons candidatos a catalisadores devido a suas características bifuncionais, tendo os requisitos necessários para as etapas de desidratação e oxidação embutidos neles, a acidez e o potencial oxidativo, respectivamente. Este estudo de óxidos mistos de vanádio e molibdênio tem o objetivo de avaliar através de diversas técnicas todas as condições de preparação e da reação catalítica dos materiais inicialmente sem os poros, para posterior aplicação destas condições na síntese e reação catalítica dos materiais porosos, avaliando se a formação de poros irá influenciar positivamente a atividade catalítica do mesmo. Espera-se uma melhoria no desempenho catalítico destes materiais, por conta do surgimento de propriedades de superfície singulares decorrentes do processo de direcionamento de poros com a adição de diversos direcionadores orgânicos na síntese.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Revisão bibliográfica

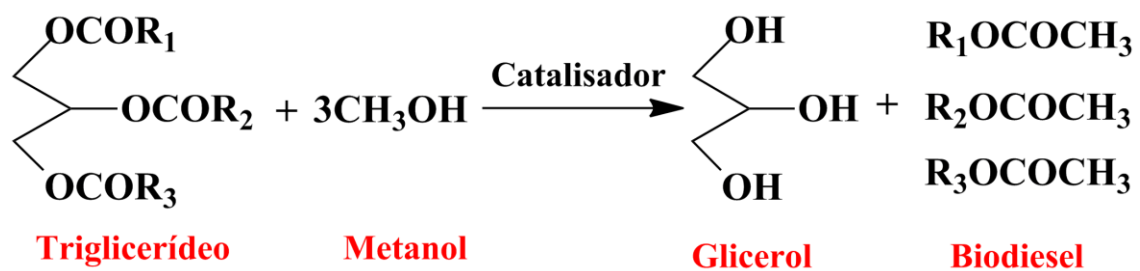
#### 2.1.1 *O biodiesel como fonte de energia sustentável*

Os combustíveis fósseis vêm sendo usados como fonte de energia pelo ser humano desde meados do século XVIII com o advento da Revolução Industrial.<sup>1</sup> Estes combustíveis são formados pela decomposição de organismos vivos, que foram soterrados e fossilizados, provocado pela ação da pressão e da alta temperatura geradas há milhões de anos atrás.<sup>2</sup> Atualmente a maior parte da demanda mundial de energia é suprida pelo uso destes combustíveis fósseis, porém o uso dos mesmos gera um grande problema ambiental, pois a sua queima causa a emissão de grandes quantidades de CO<sub>2</sub> juntamente de outros gases que causam o efeito estufa e poluem o meio ambiente, contribuindo assim para o aquecimento global, desmatamento, acidificação da chuva, degradação da camada de ozônio e *etc.*<sup>3,4</sup> Um dos fatores responsáveis pela limitação que vem se buscando ao uso dos combustíveis fósseis, ocorre devido a contínua redução da capacidade ambiental do planeta em absorver os gases oriundos da sua produção. Sendo assim, o desafio para o desenvolvimento energético se firma na ideia de sustentabilidade, levando pesquisadores de todo o mundo a buscar novas fontes sustentáveis para atender a demanda energética mundial, em busca de combustíveis “amigos” do meio-ambiente.<sup>3,5</sup>

Através destes fatores e da vulnerabilidade ambiental alcançada com o uso de combustíveis fósseis, pesquisadores têm buscado alternativas para substituí-los.<sup>6</sup> O biodiesel faz parte da classe dos biocombustíveis e é considerado um combustível promissor neste quesito, uma vez que reduz as principais preocupações ambientais e proporciona uma ligação harmoniosa entre a crescente procura de combustível e a conservação de energia.<sup>7</sup> Os biocombustíveis são importantes devido a sua participação no ciclo do carbono, em que o CO<sub>2</sub> produzido durante sua queima, é reabsorvido durante a fotossíntese pelos vegetais que foram utilizados para sua produção, levando a um balanço zero de carbono e conseqüentemente a um impacto ambiental muito menor.<sup>6</sup> Além disso, os biocombustíveis não possuem enxofre na sua composição, sendo assim, sua queima não produz os óxidos de enxofre (SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>), responsáveis pela chamada chuva ácida.<sup>6,7</sup>

O biodiesel é produzido através da transesterificação de triglicerídeos, podendo ser de origem animal ou vegetal, na presença de um álcool, geralmente o metanol ou etanol e de um catalisador básico, tendo como principal coproduto o glicerol (Figura 1).<sup>8</sup> O Brasil é um dos pioneiros no uso dos biocombustíveis, utilizando o etanol oriundo da cana de açúcar desde os

anos 70 e está entre os maiores produtores de biodiesel no mundo, tendo a possibilidade de utilização de diversas matérias-primas para sua produção como o algodão, o dendê e a mamona, porém cerca de 85% da produção de biodiesel no Brasil se utiliza da soja. Essa diversidade nas matérias-primas que podem ser utilizadas leva também a biocombustíveis com propriedades diferenciadas.<sup>9</sup> No início do século o Governo Federal instaurou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e em 2005 foi aprovada uma lei em que se tornou obrigatória a adição de 2% de biodiesel ao diesel até 2008.<sup>6</sup> A porcentagem de adição vem aumentando a cada ano e atualmente é adicionado 7% de biodiesel ao diesel, espera-se que a partir de março de 2019 essa porcentagem chegue a 20% .<sup>6</sup> Essa crescente utilização do biodiesel vem acontecendo não apenas no Brasil mas no mundo inteiro. Apesar de ser uma vantagem em termos de sustentabilidade, o contínuo aumento na produção do biodiesel reforça a necessidade de se buscar utilizações comerciais para o seu principal coproduto, o glicerol.

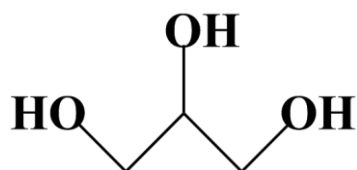


**Figura 1** - Representação da reação de formação de biodiesel e glicerol.

**Fonte:** Galadima et al. <sup>4</sup>

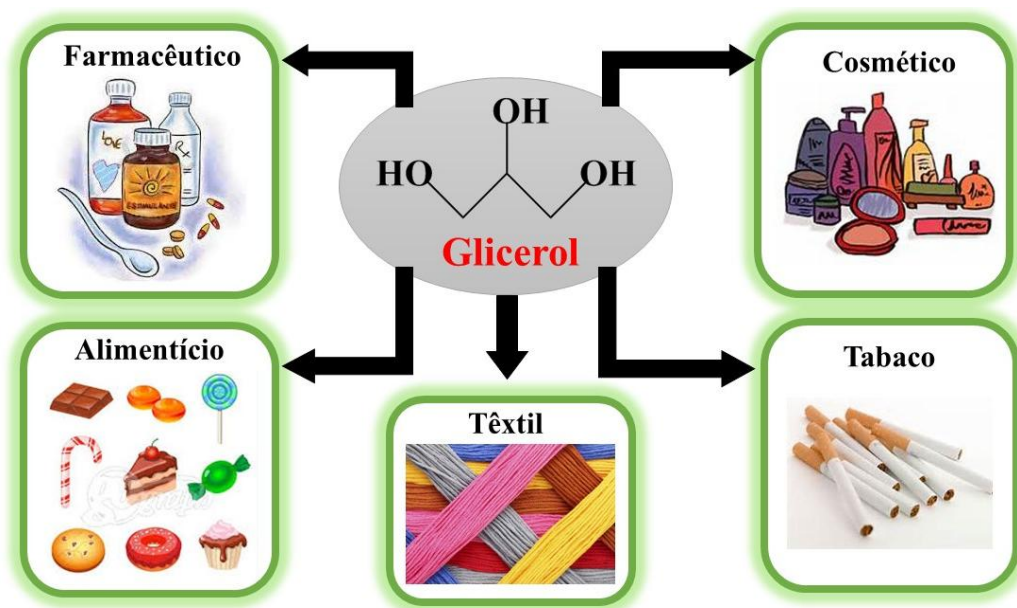
### 2.1.2 O glicerol

O glicerol (1,2,3-propanotriol, Figura 2) a temperatura ambiente é um líquido viscoso incolor, inodoro e de sabor adocicado, derivado de fontes naturais e petroquímicas. O nome glicerol é originado do grego *glykys*, que significa “doce” e foi descoberto em 1779 pelo químico sueco Carl W. Scheele através do aquecimento de azeite de oliva com PbO. Os termos glicerol e glicerina são encontrados comumente na literatura, porém o termo glicerina se refere a produtos comerciais purificados, contendo normalmente pelo menos 95% de glicerol. Em geral, o glicerol possui uma combinação única de propriedades físicas e químicas, que são utilizados em diversos produtos comerciais, na Figura 3 pode-se verificar alguns exemplos de setores da indústria onde o mesmo é aplicado.



**Figura 2** - Representação da estrutura da molécula de glicerol.

Fonte: Mota et al. <sup>9</sup>



**Figura 3** - Exemplos de aplicações do glicerol na indústria.

Fonte: Modificado de Talebian-Kiakalaieh et al. <sup>10</sup>

A produção de glicerol através da rota petroquímica foi considerada como a principal fonte de glicerol até 2003, que baseia-se na cloração de propeno em cloreto de alilo, seguida de adição eletrofílica de ácido hipocloroso e posterior hidrólise em condições alcalinas, como ilustra a Figura 4.<sup>11</sup> No entanto, a contribuição da fonte petroquímica diminuiu gradualmente e em 2008 o biodiesel tornou-se a principal fonte de glicerol.<sup>12</sup> A Figura 5 ilustra o crescimento da produção do biodiesel ao longo dos anos e nos dá uma estimativa para os próximos 4 anos. Em 2015 a produção mundial foi de 27 milhões de toneladas de biodiesel e estima-se que em 2020 a produção chegará em torno de 37 milhões de toneladas. O aumento crescente na produção deste insumo leva ao aumento consecutivo do glicerol. Nos últimos anos, o excedente de glicerol da fabricação de biodiesel aumentou enormemente e hoje representa cerca de 65% da produção mundial de glicerol.<sup>11</sup> Na produção do biodiesel, 10% em massa do total produzido é composto por glicerol e o aumento da sua oferta está gerando uma saturação no mercado do

mesmo, levando a quedas no preço e atingindo negativamente a economia do biodiesel, pois a oferta cresce cada vez mais e a demanda continua praticamente igual.<sup>13</sup>

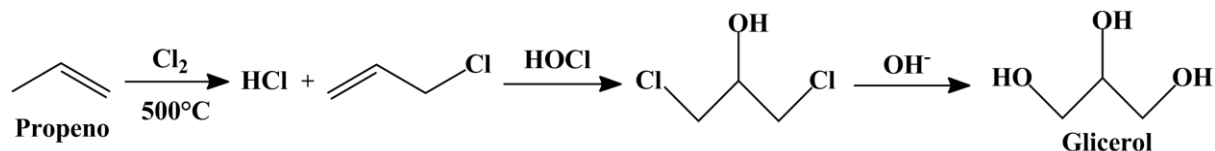


Figura 4 - Rota petroquímica para a produção de glicerol.

Fonte: Mota et al.<sup>11</sup>

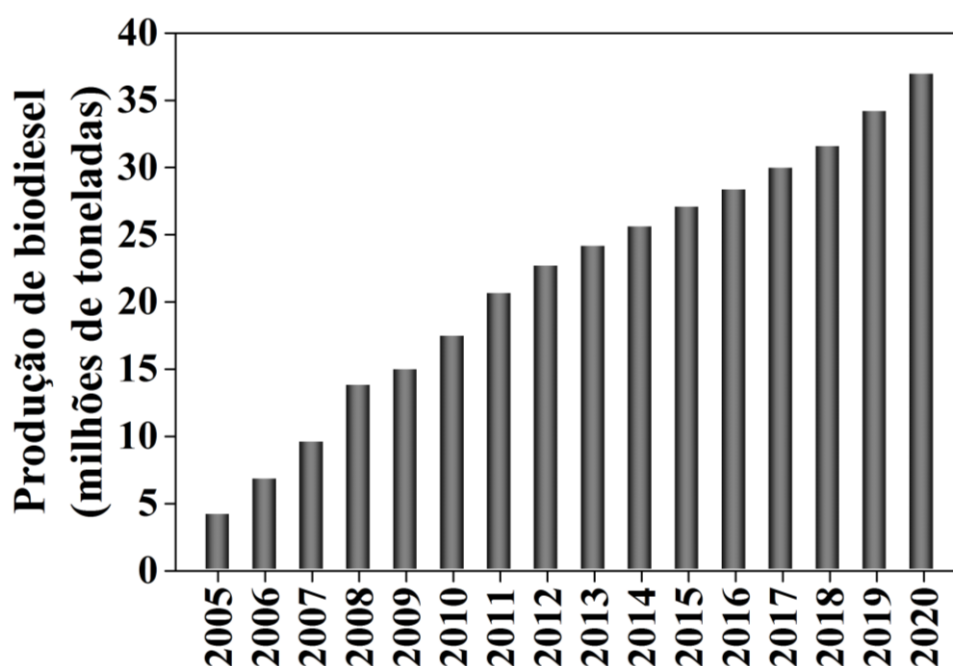


Figura 5 - Produção anual de biodiesel.

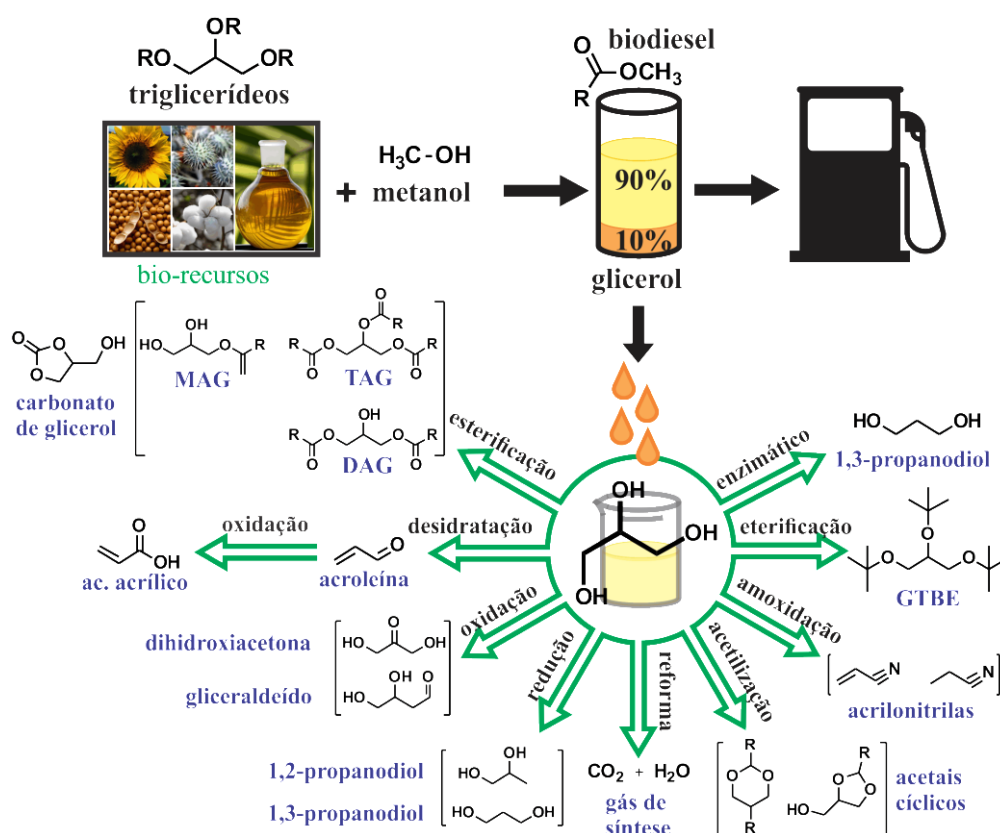
Fonte: Katryniok et al.<sup>13</sup>

O glicerol cru gerado a partir da produção do biodiesel possui cerca de 70 a 80% de pureza. Este contém uma mistura de diversos compostos como o metanol, glicerol, água, sais inorgânicos (resíduos do catalisador), ácidos graxos livres, triglicerídeos, metil ésteres e outros materiais orgânicos.<sup>14,15</sup> O custo do glicerol cru está em média de 150 US\$/ton e sua valorização para um glicerol refinado, com pureza em torno de 95,5% até 99%, o leva a custar entre 900 e 1000 US\$/ton.<sup>13</sup> A valorização do glicerol através da purificação é uma rota bastante interessante economicamente porém ela possui algumas dificuldades como o alto custo do processo, se tornando inviável economicamente para os pequenos e médios produtores de biodiesel.<sup>10</sup> A oferta crescente de glicerol está fazendo com que seu preço despenque e nesse sentido, o mercado do glicerol continuará a permanecer fraco apesar de grandes quantidades

estarem disponíveis, por isso o glicerol acaba se tornando um problema para a indústria do biodiesel. O baixo preço de venda pode converter esse coproduto em um resíduo.<sup>12</sup>

Devido ao grande aumento da produção do biodiesel, o excesso da oferta de glicerol no mercado fez com os pesquisadores voltassem sua atenção para outras formas de valorização do mesmo, já que o mercado tradicional de consumo do glicerol já não está suportando mais a alta demanda, além de seu refinamento ter um custo elevado.<sup>13</sup> Como consequência disso, nos últimos anos houve um aumento no interesse em transformar o glicerol em produtos de maior valor agregado (Figura 6), assim como o 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, lipídios, acroleína, ácido acrílico, acrilonitrilas, gases de síntese, dentre outros. Esses produtos químicos e polímeros tem uma extensa aplicação como biocombustíveis, aditivos para combustíveis, detergentes, materiais poliméricos além de outros usos.

Parece, então, que o desenvolvimento de novas rotas de valorização do glicerol se mostra bastante interessante para os pesquisadores devido à versatilidade de seus possíveis usos, a sua grande disponibilidade e a seu preço bastante baixo, sendo assim a principal solução para o consumo deste glicerol em excesso no mercado.



**Figura 6** - Conversão do glicerol a produtos químicos de maior valor agregado.

Fonte: Modificado de Bagheri et al.<sup>16</sup>

### 2.1.3 O ácido acrílico e os desafios para sua obtenção

Dentre as diversas rotas de valorização do glicerol, a produção de ácido acrílico tem sido uma das mais interessantes do ponto de vista econômico e sustentável. O ácido acrílico é uma importante matéria-prima que tem atraído muita atenção e isso se reflete no número de publicações em periódicos científicos relacionados as palavras “glicerol” e “ácido acrílico”, que tem crescido muito nos últimos anos como mostra a Figura 7. Ele é um ácido mono carboxílico, insaturado, que apresenta fórmula molecular:  $C_3H_4O_2$ .<sup>17</sup> Ele foi sintetizado pela primeira vez em 1847 através da oxidação da acroleína na presença de ar. Algum tempo depois, Walter Julius Reppe descobriu uma rota sintética através da reação com acetileno e CO, que posteriormente foi aplicado na indústria.<sup>18</sup> Atualmente o ácido acrílico é sintetizado pela indústria através de uma reação de duas etapas, onde a primeira consiste na oxidação do propileno a acroleína e em seguida a oxidação da acroleína a ácido acrílico, como é representado na Figura 8.<sup>19</sup>

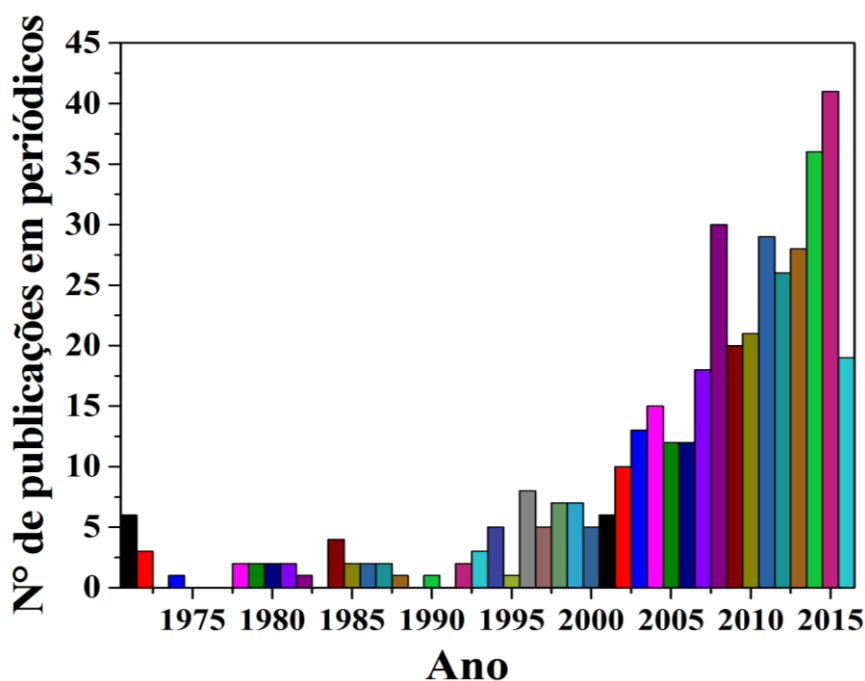


Figura 7 - Publicações que relacionam as palavras “glicerol” e “ácido acrílico”.

Fonte: Base de dados Scopus.

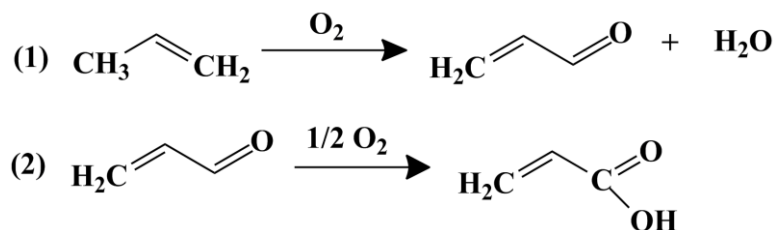


Figura 8 - Reação de formação do ácido acrílico a partir do propileno.

Fonte: Grasseli et al.<sup>19</sup>

A principal aplicação do ácido acrílico está voltada a produção de polímeros superabsorventes, utilizados em fraldas e absorventes descartáveis, além de também ser muito utilizado na produção de acrilato de butila, uma matéria-prima vastamente aplicada na fabricação de tintas.<sup>20</sup> O crescimento populacional e a melhora no estilo de vida das pessoas fizeram com que aumentasse significativamente a demanda pelo mercado de polímeros superabsorventes no mundo, incluindo os produtos de higiene pessoal assim como as fraldas para bebês e os papéis higiênicos.<sup>21</sup> Uma das grandes vantagens da valorização do glicerol ao ácido acrílico está no fato de que a indústria do mesmo encontra-se em expansão devido ao crescimento contínuo da demanda por ácido acrílico. Além disso, se compararmos o preço da tonelada do glicerol cru (150 US\$/tonelada) com o do ácido acrílico (1900-1950 US\$/tonelada), observa-se uma enorme diferença e uma grande vantagem econômica do mercado para o ácido acrílico em relação ao glicerol.<sup>20,22</sup>

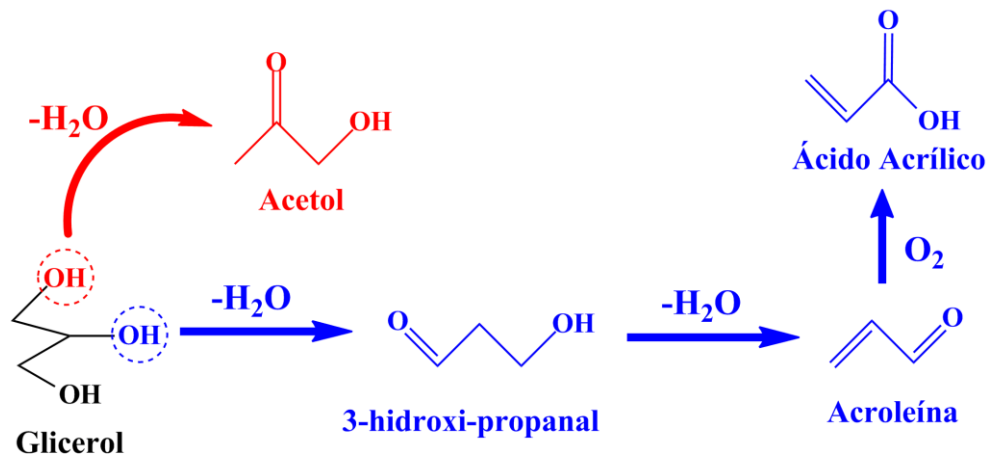
Em paralelo a essa crescente demanda de ácido acrílico e seus derivados, está a corrida rumo a busca de fontes renováveis para produção de ácido acrílico, já que o modo convencional utilizado pela indústria é através da oxidação do propileno, uma olefina derivada do petróleo.<sup>17,23</sup> Outra grande vantagem está no fato de que o preço do propileno é alto, o que torna o uso do glicerol para a produção de ácido acrílico uma rota bastante competitiva, já que o preço do mesmo está em queda e a disponibilidade cada vez maior.<sup>24</sup>

O ácido acrílico pode ser sintetizado utilizando-se preferencialmente catalisadores heterogêneos sólidos ácidos e com propriedades oxidantes em fase gás.<sup>25</sup> Análogo a oxidação do propileno, a reação química para sintetizar ácido acrílico a partir do glicerol passa por duas etapas. A primeira etapa consiste em duas desidratações consecutivas para a formação de acroleína e na segunda etapa ocorre a oxidação desta acroleína para ácido acrílico. A Figura 9 ilustra as etapas e os produtos que cada uma forma. Cada etapa exige que o catalisador tenha propriedades distintas. Para a etapa de desidratação o catalisador precisa ter propriedades ácidas para poder desidratar o glicerol, porém a primeira desidratação precisa ser seletiva para 3-hidroxiopropanal e acontecer preferencialmente no carbono secundário da molécula de glicerol, pois caso a desidratação ocorra no carbono primário haverá formação de acetol e perde-se rendimento para a acroleína e conseqüentemente para ácido acrílico. Para a etapa de oxidação o catalisador precisa ter potencial oxidativo para que assim possa ocorrer o mecanismo de Mars-van-Krevelen de oxidação.<sup>26</sup> Este mecanismo representado na Figura 10 ocorre basicamente em três etapas:

- (1) Primeiro, o reagente que no caso é a acroleína, é oxidado pelo oxigênio presente na rede do catalisador, seguido de uma dessorção do produto desta oxidação;

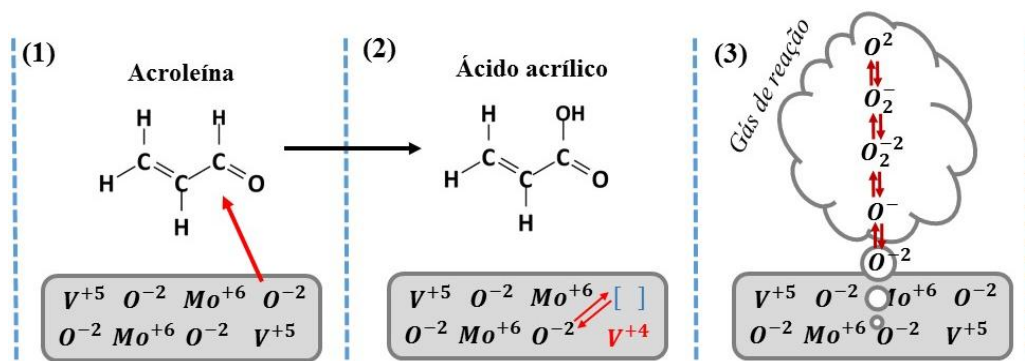
- (2) Em seguida, a vacância de oxigênio formada na rede do catalisador migra da sua origem para um outro sítio próximo;
- (3) Finalmente, uma molécula de oxigênio vinda do gás alimentado na reação preenche a vacância original, reconstituindo o estado de oxidação original do catalisador.

A conversão do glicerol em ácido acrílico pode se dar através da ocorrência das duas etapas separadamente, utilizando dois catalisadores distintos, um ácido para a etapa de desidratação e um com potencial oxidativo para a etapa de oxidação. Na literatura há relatos de bons resultados para essas reações<sup>29,30</sup>, porém tem-se buscado a utilização de apenas um catalisador para esta reação, devido ao ganho econômico no uso de apenas um catalisador ao invés de dois, além da simplificação do processo.<sup>31,32</sup> Um outro ponto importante se refere as energias de formação referentes aos produtos de cada etapa separadamente, pois a reação de desidratação tem caráter endotérmico e a de oxidação exotérmico (Tabela 1), sendo assim a transformação direta do glicerol pode ser um processo de eficiência energética se a energia liberada na última reação puder ser utilizada para a reação anterior.<sup>32,33</sup>



**Figura 9** - Representação das etapas de reação para formação de ácido acrílico.

Fonte: Modificado de Bagheri et al.<sup>16</sup> e Talebian-Kiakalaieh et al.<sup>10</sup>



**Figura 10** - Mecanismo de Mars-van-Krevelen na oxidação da acroleína a ácido acrílico.

Fonte: Modificado de Liu et al.<sup>27</sup> e Vorgelegt et al.<sup>28</sup>

**Tabela 1** - Entalpias de formação de cada etapa da reação.

Reação	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Glicerol $\longrightarrow$ Acroleína	18,0
Acroleína $\longrightarrow$ Ácido Acrílico	-298,3

Fonte: Omata et al. <sup>32</sup>

Ainda existem relativamente poucos trabalhos na literatura que utilizam uma única etapa na transformação do glicerol em ácido acrílico. <sup>20,23,26,32-41</sup> O primeiro artigo em que foi realizada a obtenção direta de ácido acrílico através do glicerol foi realizado por Deleplanque e colaboradores <sup>33</sup> no ano de 2010, alcançando uma seletividade de 28,4% para ácido acrílico, porém com alta seletividade para ácido acético (23%) e desativação. A Tabela 2 apresenta alguns dos resultados mais relevantes em seletividade para ácido acrílico na desidratação oxidativa do glicerol nos últimos anos. Alguns trabalhos mostraram bons resultados <sup>37,39,40</sup>, porém ainda existem diversas possibilidades a serem exploradas na reação em si e nos catalisadores. O principal desafio, tem sido alcançar rendimentos elevados para ácido acrílico e evitar a desativação do catalisador como consequência da formação de coque, além da formação de produtos secundários (por exemplo o ácido acético).

**Tabela 2** - Resultados para conversão direta do glicerol e seletividade para ácido acrílico retirados da literatura.

Catalisador	Conversão do glicerol (%)	Seletividade para ác. acr. (%)	Seletividade para CO <sub>x</sub> (%)	Referência
MoV/SiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	12	55,6	24
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MFI	100	17	> 60	41
Mo-V-O	95	20,1	40	36
W-V-O	100	23,7	54,7	33
W-V-O	100	26	47	26
Mo-V-O	100	26,3	35,1	33
Mo-V-Te-Nb-O	99,6	28,4	44,8	33
Mo-V-O	94	32	20	42
W-V-Nb-O	100	33,7	42,7	32
W-V-Nb-O	100	51	35	43
2.5wt% PO <sub>4</sub> /W <sub>2.2</sub> V <sub>0.4</sub> Nb <sub>2.4</sub> O <sub>14</sub>	100	59,2	22,3	32
Cs(VO) <sub>0.2</sub> (PMo) <sub>0.5</sub> (PW) <sub>0.5</sub>	100	60	13,2	39
Vanadosilicatos	93,6	85,4	10	40

Fonte: O autor.

#### 2.1.4 Óxidos mistos de vanádio e molibdênio como catalisadores bifuncionais na desidratação oxidativa do glicerol.

Nos últimos anos, diversos grupos de pesquisa têm estudado a desidratação oxidativa do glicerol usando catalisadores ácidos como as zeólitas<sup>41</sup>, os fosfatos<sup>33,35</sup>, heteropoliácidos<sup>23,31,39</sup> e os óxidos mistos metálicos.<sup>26,34,36,37,43</sup>

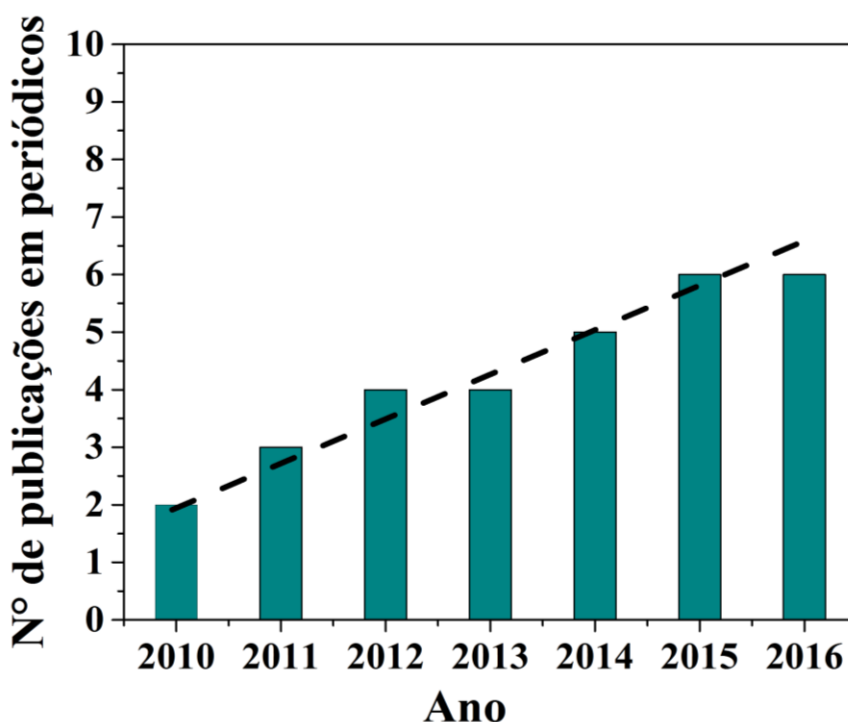
Os óxidos metálicos apresentam propriedades muito singulares e estes se caracterizam como bons catalisadores para a reação de desidratação oxidativa do glicerol. Uma destas características é a propriedade redox, conceito que é considerado como sinônimo do mecanismo de Mars-van-Krevelen na literatura. Essa propriedade se torna explorável a partir do momento em que o catalisador possuir uma ligação metal-oxigênio adequada (força moderada), pois caso a ligação for muito forte o oxigênio da rede do catalisador não será transferido e consequentemente não haverá a oxidação, além de uma estrutura cristalina flexível, não só capaz de conter o oxigênio da rede, mas também de acomodar a vacância que é formada durante o mecanismo de oxidação sem ocorrer o colapso estrutural, além de ser capaz de uma rápida difusão de oxigênio por esta vacância.<sup>44</sup> Outra característica bastante interessante dos óxidos metálicos corresponde a seus sítios ativos serem multifuncionais, podendo conter diferentes metais ao mesmo tempo e também ter diversas funcionalidades na reação. Os óxidos mistos são espécies muito interessantes para a desidratação oxidativa do glicerol pois usando metais diferentes, podemos combinar as qualidades que desejamos para o catalisador.

Os óxidos mistos contendo vanádio e molibdênio em especial são muito atrativos como catalisadores, devido a sua capacidade de catalisar diversas reações, como a desidrogenação oxidativa do etano, oxidação do propano, oxidação do n-butano, dentre outras.<sup>45</sup> Alguns pesquisadores já exploraram o uso de catalisadores a base de vanádio e molibdênio juntamente com um terceiro metal (Nb ou W, por exemplo) na reação de desidratação oxidativa do glicerol, porém ainda se vê poucos trabalhos utilizando-se apenas vanádio e molibdênio como os únicos metais. A primeira reação de desidratação oxidativa do glicerol em uma única etapa utilizando-se óxidos mistos de vanádio e molibdênio foi em 2010 onde *Deleplanque* e colaboradores<sup>33</sup> alcançaram conversão de 100% para o glicerol e seletividade de 26,3% para ácido acrílico. Alguns anos depois *Shen* e colaboradores<sup>36</sup> em 2014 alcançaram 90% de conversão e 20,1% de seletividade para ácido acrílico. O trabalho mais recente e também vindo do nosso grupo de pesquisa é de *Possato*<sup>42</sup> e colaboradores, alcançando uma conversão de 97% e seletividade de 32% para ácido acrílico, totalizando até hoje apenas 3 trabalhos que utilizam óxidos mistos de vanádio e molibdênio como catalisadores para a desidratação oxidativa do glicerol. São poucos

trabalhos e com valores ainda baixos de seletividade para ácido acrílico, o que torna esse material ainda muito explorável na reação de desidratação oxidativa do glicerol. A Figura 11 mostra o número de publicações em periódicos científicos de 2010 até 2016 referentes as palavras “glicerol”, “desidratação oxidativa” e “óxido misto”. Observa-se que de 2010 a 2016 há uma tendência no crescimento de publicações, porém as mesmas ainda são poucas, o máximo alcançado foram 6 em 2015 e em 2016, o que reforça ainda mais a necessidade de se estudar mais a fundo o uso de óxidos mistos nesta reação e ainda mais os compostos por vanádio e molibdênio.

O uso destes óxidos mistos se torna bastante interessante nesta reação devido a este sistema possuir sítios ativos e ser seletivo. A versatilidade do vanádio como catalisador para diferentes reações em fase gasosa é uma característica notável desse elemento, provavelmente único em toda a tabela periódica.<sup>46</sup> A acidez do vanádio juntamente com a sua capacidade em adotar diversos estados de oxidação, combinados com a capacidade do molibdênio de acomodar bem o vanádio na estrutura do óxido, devido à proximidade no tamanho de seus raios atômicos (Mo: 139 pm; V:134 pm), os torna ótimos candidatos a um bom catalisador bifuncional.<sup>36,47</sup> A combinação de vanádio e molibdênio proporciona uma facilidade na dinâmica dos estados de oxidação do vanádio ( $V^{+5}/V^{+4}$ ) através do mecanismo de Mars-van-Krevelen de oxidação.<sup>41</sup>

A natureza dos sítios ativos nos óxidos mistos a base de vanádio e molibdênio são influenciáveis às condições de reação, assim como a temperatura e a atmosfera de tratamento térmico, a temperatura de reação e a composição do gás alimentado durante a reação. Qualquer variação nestas condições levará a formação de fases cristalinas distintas e conseqüentemente pode levar a resultados catalíticos diferentes, o que torna estes materiais incrivelmente exploráveis na síntese e na posterior avaliação catalítica, confirmando o grande potencial deste material na reação de desidratação oxidativa do glicerol.

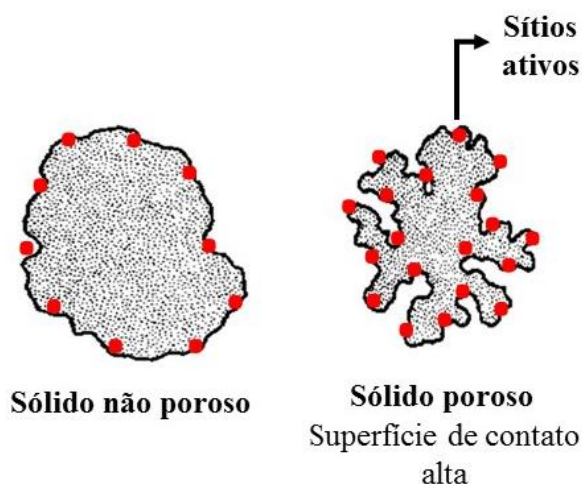


**Figura 11** - Número de publicações anuais em periódicos científicos relacionados as palavras “glicerol”, “desidratação oxidativa” e “óxido misto”.

**Fonte:** Base de dados Scopus.

### 2.1.5 A influência da porosidade nos catalisadores

Os materiais porosos têm sido amplamente estudados na literatura como catalisadores e como suportes para catalisadores. A presença de poros e de suas características como o tamanho, forma e posição, levam a esses materiais propriedades diferenciadas, possibilitando inúmeras aplicações em diferentes áreas.<sup>48</sup> De acordo com as definições da IUPAC os materiais porosos podem ser divididos em três classes distintas de acordo com o tamanho dos seus poros, são eles os microporosos (tamanho de poro  $< 2$  nm), mesoporosos (tamanho de poro entre 2-50 nm) e os macroporosos (tamanho de poro  $> 50$  nm).<sup>49</sup> A aplicação de materiais porosos como catalisadores tem chamado muita atenção devido ao aumento da área superficial e da porosidade levar a um aumento consecutivo da acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos do catalisador, o que pode levar a um aumento no rendimento do produto final desejado. A Figura 12 mostra uma representação da superfície de um material poroso e um não poroso, onde muito mais sítios ativos estão disponíveis no material poroso comparado ao não-poroso.



**Figura 12** - Representação da superfície e dos sítios ativos acessíveis de um sólido poroso e um não poroso.

**Fonte:** Modificado de Rouquerol et al. <sup>50</sup>

O conhecimento da morfologia dos poros do catalisador é de grande utilidade na compreensão do comportamento catalítico no ambiente reacional. Por um lado o processo catalítico ocorre na superfície do catalisador, então sua área afeta fortemente a atividade catalítica. Por outro lado, para atingir a superfície, as moléculas de reagente devem percorrer o sistema poroso, assim como os produtos de reação têm de deixar o catalisador. O processo de transferência de massa dentro dos grânulos depende do tamanho dos poros (difusão de massa nos macroporos, difusão de Knudsen em mesoporos e difusão molecular em microporos) e do fator de tortuosidade. A desativação também é afetada pelo tamanho dos poros, alguns exemplos são o bloqueio dos micro e mesoporos e a cobertura das paredes dos macroporos por depósitos carbonáceos. Por esses motivos é de extrema importância identificar a forma e o tamanho dos poros formados no material de interesse.<sup>51</sup>

As principais características morfológicas de interesse quando se utiliza materiais porosos são a área superficial, o volume de poros, a área e a distribuição de volume dos poros. Existem diversas técnicas para determinar essas características e a escolha da técnica irá depender do tipo de poros que o material possui. Alguns exemplos de técnicas de caracterização são:

(1) *Fisissorção de N<sub>2</sub>*

É a técnica mais usada para determinar a área superficial de um material e é usado em materiais que possuem micro e mesoporos.

(2) *Porosimetria de Hg*

Esta técnica é usada em materiais com meso e macroporos e nos dá informações sobre o volume e a distribuição de tamanho dos poros

(3) *Picnometria*

A picnometria é feita mais comumente com He e é utilizada para identificar o volume total de poros ou a porcentagem de porosidade que possui o material.

Diversos esforços tem sido feitos na última década para a síntese, caracterização e aplicação de materiais porosos, principalmente devido as suas características estruturais e na textura do material.<sup>52</sup> Diferentes tipos de materiais porosos, tais como as argilas, aluminas, nanotubos de carbono, zeólitas e assim por diante, tem sido extensivamente descritos e estudados na literatura.<sup>49</sup> Geralmente, compostos com uma elevada área superficial e com meso e macroporos em sua estrutura possuem uma performance catalítica muito melhor, especialmente em reações catalíticas de moléculas grandes.<sup>53</sup>

Materiais porosos apresentam um desempenho catalítico muito melhor comparado aos óxidos mistos de baixa porosidade. Além das interações sinérgicas entre os componentes da estrutura do material que levam a um aumento da atividade catalítica e da seletividade do material, a criação de poros pode proporcionar uma superfície altamente desejável.<sup>54</sup> É de grande importância entender a relação entre a porosidade e a atividade catalítica, a fim de compreender a catálise desta reação a nível molecular. Um estudo feito por Alves-Rosa e colaboradores<sup>55</sup>, onde avaliou-se a adição de diferentes tensoativos em cerâmicas zircônias sulfatadas na reação de desidratação do etanol, revelou que as amostras que apresentaram o melhor desempenho catalítico foram aquelas em que os sítios ativos estiveram mais disponíveis para promover a reação, isto é, combinando uma área superficial elevada, porosidade e quantidade de sítios ácidos.<sup>55</sup> Um outro estudo recente feito por Ishikawa e colaboradores<sup>56</sup>, mostrou que a adição de um tensoativo pode controlar o tamanho do cristal formado e a área formada pode esclarecer a dependência da atividade catalítica sobre a área externa do catalisador. Este estudo testa o efeito da adição de um tensoativo (Dodecil Sulfato de Sódio) no óxido misto  $\text{Mo}_3\text{VO}_x$  em oxidações seletivas do etano, propano e da acroleína. O mesmo estudo mostra que a conversão da acroleína pelos catalisadores é claramente dependente da área externa dos mesmos, sugerindo que a acroleína é convertida na superfície externa do catalisador.<sup>56</sup> Este estudo estimula ainda mais a investigação da inserção de poros em óxidos mistos metálicos, devido ainda não existir nenhum relato na literatura do uso dos mesmos da desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico.

Os óxidos mistos de vanádio e molibdênio geralmente apresentam baixa área superficial, o que pode ser uma limitação em relação a aplicação em catálise. Pensando nisso, o desenvolvimento de catalisadores óxidos de vanádio e molibdênio porosos pode levar a um estudo muito interessante e ainda não realizado na literatura com aplicação em catálise, mais especificamente na reação de desidratação oxidativa do glicerol, e acredita-se que a inserção de poros pode alavancar ainda mais as características positivas deste material e gerar uma melhora na atividade catalítica do mesmo.

## 2.2 Objetivos

### *Objetivo geral*

O objetivo principal deste projeto de pesquisa é o desenvolvimento de catalisadores porosos a base de óxidos mistos de vanádio e molibdênio via síntese hidrotérmica para a conversão em uma única etapa do glicerol em ácido acrílico, buscando entender como as condições de síntese e de tratamento térmico influenciam na formação das fases, além de avaliar as melhores condições de reação catalítica. Com estas informações, avaliar por fim como a adição dos poros irão influenciar nos resultados catalíticos, esperando-se que haja um aumento na seletividade para ácido acrílico.

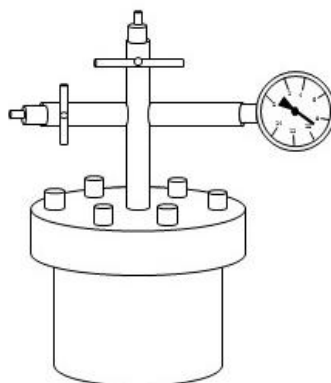
### *Objetivos específicos*

- Desenvolver um método de síntese adequado, inicialmente sem a adição de tensoativos, para identificar as condições de síntese e de tratamento térmico que forme um material com a fase mais ativa para oxidação da acroleína a ácido acrílico, além de acidez suficiente para a etapa de desidratação.
- Realizar um estudo catalítico variando-se a temperatura e o gás de arraste da reação para avaliar as condições ideais que resultem na maior seletividade para ácido acrílico, para assim, obter a amostra com o melhor desempenho catalítico e que esta seja utilizada posteriormente para a incorporação dos poros.
- Incorporar poros na amostra com melhor desempenho catalítico sintetizada na primeira etapa, avaliando se a incorporação dos poros irá influenciar em uma melhora nos resultados catalíticos, além de estudar as diferenças entre os tensoativos incorporados e a influência dos tamanhos de poros formados no desempenho catalítico da amostra.

## 2.3 Materiais e métodos

### 2.3.1 Síntese dos catalisadores sem tensoativos (Parte 1)

A síntese dos óxidos mistos foi realizada baseada em um método hidrotérmico previamente descrito por Katou e colaboradores.<sup>57</sup> A principal diferença foi o controle da atmosfera de síntese utilizando os gases N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Um total de 0,84 g de sulfato de vanadila (VOSO<sub>4</sub>) foi dissolvido em 13,94 mL de água deionizada. Separadamente, 1,28 g de paramolibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) foi dissolvido em outros 13,94 mL de água deionizada. Ambos foram mantidos sob agitação durante 10 min a temperatura ambiente e após a dissolução completa, as duas soluções foram misturadas e deixadas sob agitação durante mais 10 min a temperatura ambiente. Nesta etapa, a solução resultante possuía um pH=2,8 e com uma razão molar Mo/(Mo+V) de 0,60, no qual corresponde a composição ótima que gera a maior conversão de glicerol a ácido acrílico, como testado já testado em um estudo prévio.<sup>42</sup> Em seguida, a solução foi inserida em um reator de aço inoxidável, representado na Figura 13, que possui um recipiente interno de Teflon de 50 mL. Preencheu-se com a solução até aproximadamente 70 % de sua capacidade. Após fechado, alimentou-se com o respectivo gás (N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>) por sucessivos ciclos de alimentação e purga para ambientação, deixando o reator com uma pressão interna de 6 Kgf.cm<sup>-2</sup>. O reator foi inserido em um banho de glicerol, aquecido por uma chapa com controle de temperatura. A reação hidrotérmica ocorreu a 160 °C durante 48h sob condições estáticas. O sólido formado foi separado através de centrifugação e seco em uma estufa a 60 °C por 24 h. As amostras foram nomeadas de acordo com a atmosfera de síntese utilizada, por exemplo, para as amostras sintetizadas em atmosfera de nitrogênio deu-se o nome MoV-N<sub>2</sub> e para as sintetizadas em oxigênio MoV-O<sub>2</sub>. Em seguida as amostras foram submetidas a calcinação a 500 °C com a atmosfera sendo composta por 100 % de N<sub>2</sub> ou 100 % de O<sub>2</sub> e obteve-se no final quatro amostras distintas nomeadas como MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>), MoV-O<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>), MoV-N<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) e MoV-N<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>), onde o nome refere-se a atmosfera de síntese e entre parênteses a atmosfera de calcinação, respectivamente.



**Figura 13** - Representação do reator utilizado para a síntese dos óxidos mistos.

**Fonte:** O autor.

### 2.3.2 Caracterizações dos catalisadores sem tensoativos (Parte 1)

A evolução das fases cristalinas durante o aquecimento das amostras MoV-N<sub>2</sub> e MoV-O<sub>2</sub> foram analisados por difração de raios-X *in situ* no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) localizado na cidade de Campinas-SP. Para a análise foi usada a radiação síncrotron com comprimento de onda de 1,6522601 Å e energia de 7,5 keV. O tratamento térmico foi realizado da temperatura ambiente até 500 °C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em uma atmosfera de 5 %O<sub>2</sub> e 100 %N<sub>2</sub>. Os dados foram coletados em um intervalo 2θ de 7° até 60°.

As formações das fases cristalinas dos catalisadores após a reação foram analisadas utilizando um difratômetro de raios-X convencional modelo RigakuMiniflex 600, com monocromador de grafite, tubo de cobre e comprimento da radiação (Cu K-alfa) de 1,5418 angstrom. Os dados foram coletados em um intervalo de 2θ de 5° até 60°, com velocidade de varredura de 2°/min, operando com 30 kV e 30 mA. Todas as fases cristalinas das amostras foram identificadas com o software Crystallographica Search Match e depois quantificadas através do refinamento pelo método de Rietveld usando o software TOPAS® 4.2.

Analisou-se a quantidade de átomos de vanádio e molibdênio presentes na água-mãe do catalisador logo após a síntese através de análise química, para avaliar a incorporação de cada elemento nas amostras. As análises foram realizadas em um espectrômetro Optima 8000 ICP-OES.

As análises termogravimétricas dos catalisadores após a reação foram conduzidas sob uma atmosfera de 100 %O<sub>2</sub> em uma vazão de 100 mL/min, usando uma termobalança SDT Q600 TGA / DSC no intervalo de temperatura de 30 a 600 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A fim de observar se houve a formação de produtos carbonáceos nos catalisadores.

A acidez dos catalisadores antes e depois da reação catalítica foi medida através da técnica de dessorção de amônia a temperatura programada. Nos experimentos, em torno de 250 mg de amostra foi submetida a uma vazão de hélio (60mL/min) a 300°C durante 1 h e em seguida resfriado até 100°C. A essa temperatura, a amostra foi exposta a uma vazão de 60 mL/min de 1 %NH<sub>3</sub>/99 %He durante 1 h. Após isso, a amostra foi submetida novamente a uma vazão de He (60 mL/min) durante 1 h ainda a 100 °C, para a retirada do excesso de NH<sub>3</sub>. Finalmente, a amostra foi aquecida de 100 °C a 500 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob vazão de He (60 mL/min). A quantidade de amônia desorvida por grama de amostra foi medida através de um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum Prisma Plus EMQ modelo 220.

A obtenção da área específica das amostras foi feita através de técnica de fisissorção de nitrogênio, onde as medidas foram realizadas a temperatura de nitrogênio líquido (-196 °C) e pressão relativa entre 0,001 e 0,998 em um sistema Micrometrics ASAP 2010. As amostras foram pré tratadas sob vácuo ( $\sim 10 \times 10^{-6}$  Pa) durante 12 h a 200 °C. O método BET foi utilizado para determinar as áreas superficiais ( $S_{BET}$ ).<sup>51</sup>

As medidas de espectroscopia de absorção de raios-X foram realizadas na borda K do vanádio no modo de transmissão na linha XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A linha XAFS1 é equipada com um monocromador (Si (111) para o vanádio), operando no modo Bragg, para a seleção do intervalo escolhido de energia de raios-X. O monocromador foi calibrado ajustando o primeiro ponto de inflexão na borda K do padrão metálico (5465 eV para o vanádio). As amostras foram preparadas utilizando-se membranas, cuja espessura foi escolhida de modo que o salto de absorção na borda ficasse próximo de 1. A análise dos dados XAS utilizando o software de interface gráfica Athena permitiu a especiação do vanádio por meio de combinações lineares dos espectros (de -20 a 120 eV ao redor da borda), usando três espectros combinados para melhorar a relação sinal-ruído. As referências utilizadas para as análises quantitativas foram: V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e folha metálica de vanádio.

### 2.3.3 Síntese dos catalisadores com tensoativo (Parte 2)

A síntese destes catalisadores foi realizada através do mesmo tratamento hidrotérmico em que foi feita a síntese dos materiais sem tensoativos. Uma massa conhecida de sulfato de vanadila (VOSO<sub>4</sub>) foi dissolvida em água deionizada. Separadamente, paramolibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O) foi dissolvido em outra quantidade de água deionizada. A proporção utilizada em mols dos reagentes utilizados foi de 1;0,2;300 VOSO<sub>4</sub>/((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O)/H<sub>2</sub>O,

com a mesma razão Mo/(V+Mo) de 0,6. Ambos foram mantidos sob agitação durante 10 min a temperatura ambiente e após a dissolução completa, as duas soluções foram misturadas e deixadas sob agitação durante mais 10 min a temperatura ambiente. Em seguida adicionou-se o tensoativo e deixou-se sob agitação durante 40 min. Variou-se a razão tensoativo/(Mo+V) de 0,05, 0,10 e 0,15 mol utilizando-se dodecil sulfato de sódio (SDS), brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB) e tergitol a fim de testar o comportamento da geração dos poros com os tensoativos aniônicos, catiônicos e não-iônicos, respectivamente. O procedimento para a síntese ocorreu da mesma maneira que a síntese sem tensoativos, com a diferença de que a síntese foi realizada apenas em atmosfera de O<sub>2</sub>. Após a síntese totalizou-se 9 amostras sendo que as mesmas foram submetidas a calcinação apenas em atmosfera de 100 % O<sub>2</sub>. As amostras foram nomeadas a partir do nome do tensoativo e da razão tensoativo/(Mo+V) que foi utilizada, como por exemplo, CTAB-0,05.

#### 2.3.3.1. Caracterizações dos catalisadores com tensoativos (Parte 2)

Os catalisadores foram caracterizados após serem tratados termicamente a 500 °C durante 2 horas sob atmosfera oxidante e após a reação catalítica. Avaliou-se a formação das fases cristalinas para os catalisadores antes e depois da reação através da difração de raios-X utilizando um difratômetro de raios-X convencional modelo RigakuMiniflex 600, com monocromador de grafite, tubo de cobre e comprimento da radiação (Cu K-alfa) de 1,5418 angstrom. A velocidade de varredura foi de 2°/ min. Operando com 30 kV e 30 mA. Todas as fases cristalinas das amostras foram identificadas com o software Crystallographica Search Match e depois quantificadas através do refinamento pelo método de Rietveld usando o software TOPAS® 4.2.

Determinou-se a porosidade através da técnica de porosimetria de intrusão de Hg. As medidas foram realizadas em um equipamento da Micromeritics - Autopore III, operando para a determinação de poros com diâmetro mínimo de 3 nm. Calculou-se o diâmetro de poros pela equação de Washburn  $\left(r = -\frac{2\gamma\cos\theta}{P}\right)$ , utilizando valores de tensão de superfície e ângulo de contato de 0,489 N/m e 135°, respectivamente. Todas as amostras antes das análises foram submetidas a uma pressão menor que 50 µmHg para limpeza da superfície.

O tamanho e morfologia dos cristais dos catalisadores foram observados por microscopia eletrônica de varredura sobre o microscópio FEI Magellan 400L. As amostras foram previamente depositadas em suporte para amostras de alumínio e recobertas com ouro durante 30 s.

As medidas de XPS dos óxidos mistos e dos óxidos puros foram realizadas utilizando um espectrômetro UNI-SPECS UHV com uma fonte de Mg-K $\alpha$  ( $\lambda=1253,6$  eV). As amostras foram deixadas durante a noite sob vácuo ( $<3,7 \cdot 10^{-11}$  Pa). As energias de ligação dos elementos químicos foram determinadas ajustando os espectros medidos e fazendo referência ao pico de C 1s (285,1 eV), com precisão de  $\pm 0,1$  eV. O ajuste das curvas foi realizado com o software CasaXPS, utilizando a função de linha de base Shirley e o perfil Voigt (70% gaussiano e 30% Lorentziano).

A fisissorção de N<sub>2</sub>, as análises termogravimétricas e a medida de acidez destes catalisadores foram realizadas da mesma forma como descrita no item 2.3.2.

#### 2.3.4 *Reação Catalítica*

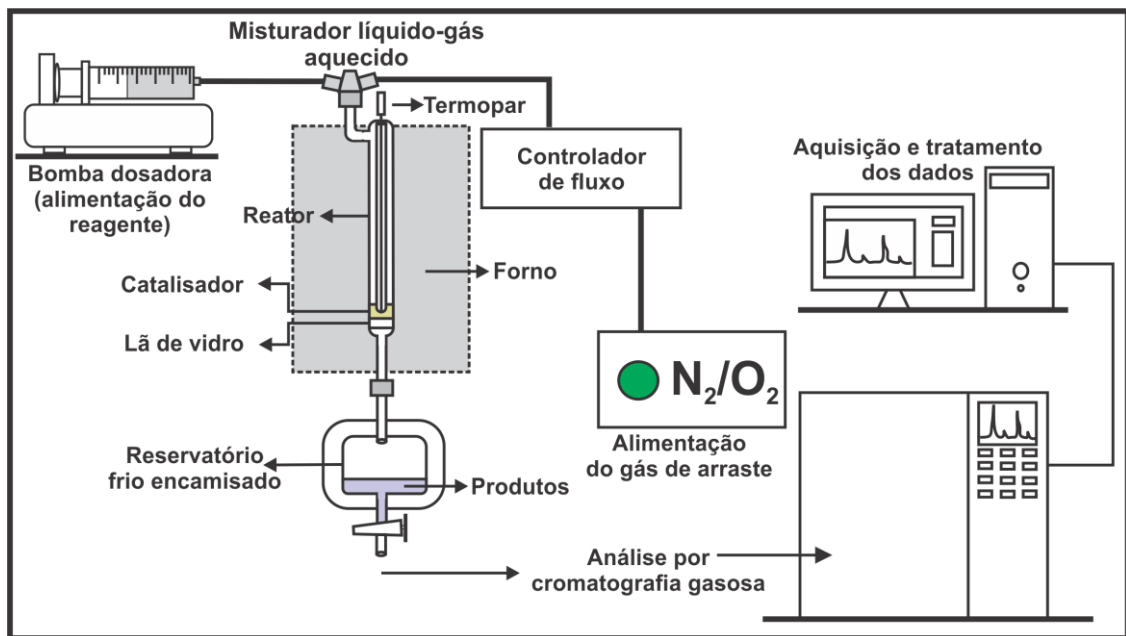
As reações catalíticas dos materiais sintetizados sem os tensoativos foram conduzidas em fase gás a diferentes temperaturas (290, 320 e 350°C) em pressão atmosférica utilizando um reator de leito fixo e gás de fluxo contínuo, sendo que foram testadas diferentes composições para o gás de fluxo (100%O<sub>2</sub>, 100%N<sub>2</sub> e 20%O<sub>2</sub>). As reações catalíticas dos materiais sintetizados com os tensoativos foram conduzidas em fase gás a 320 °C em pressão atmosférica utilizando um reator de leito fixo e gás de fluxo contínuo com composição de 100%O<sub>2</sub>. A Figura 14 apresenta uma representação da linha em que foi feita a reação catalítica. Para a reação catalítica, uma quantidade de 200mg da amostra calcinada foi pesada e inserida no reator, no qual foi aquecido até a temperatura de reação com fluxo de gás contínuo e mantido nesta temperatura por 15 min. A composição do reagente utilizado na reação é de 10% de glicerol (Sigma-Aldrich, 99%) em água com um fluxo de 0,05 mL/min. Os produtos foram coletados em um condensador a 1°C e as alíquotas foram retiradas a cada 1 h até que se completassem as 6 h de reação. Os produtos foram analisados através de um cromatógrafo a gás (Shimadzu GC-2014) equipado com uma coluna capilar (RTX-1, 30 m, 0:32 mm, 1 mM) e um detector ionizante (FID). Antes de cada injeção no cromatógrafo, uma massa conhecida de n-butanol era adicionada como padrão interno. A conversão do glicerol e a seletividade dos produtos foram calculado de acordo com as equações 1 e 2, respectivamente. O balanço de carbono foi calculado de acordo com a equação 3.

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

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

$$\text{Balanço de carbono} = \frac{\text{mols de carbono nos produtos líquidos}}{\text{mols de carbono de glicerol alimentado}} \quad (3)$$

$n_{gl}^{entra}$  e  $n_{gl}^{sai}$  representam as razões molares (mol/min) de glicerol que entram e que saem do reator.  $n_i$  representa o fluxo molar do produto  $i$ .  $Z_{gl}$  representa o número de átomos de carbono na molécula de glicerol e  $Z_i$  nos produtos.<sup>58</sup>



**Figura 14** - Representação esquemática da linha de reação catalítica.

**Fonte:** O autor.

## 2.4 Resultados e discussão

- **Parte 1**

### Caracterizações dos catalisadores

A síntese hidrotérmica resultou em um rendimento em sólidos bastante alto e conseqüentemente uma grande incorporação dos átomos de vanádio e molibdênio no sólido sintetizado (Tabela 3). A síntese realizada em atmosfera de oxigênio se mostrou muito mais efetiva do que a realizada em atmosfera de nitrogênio, já que quase 100 % dos átomos de vanádio e molibdênio foram incorporados no sólido final, o que concorda com os resultados de rendimentos, onde a síntese em oxigênio teve um rendimento superior.

As amostras também foram submetidas a análise elementar de CHNS (Tabela 3), onde os resultados mostram que não houve quantidades significativas de nenhum dos elementos analisados no sólido sintetizado, indicando que os elementos N e S presentes nos precursores se mantiveram na água-mãe como pares iônicos na forma de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Sendo assim, acredita-se que o precipitado formado está livre de sais precursores e é composto por óxidos mistos de vanádio e molibdênio.

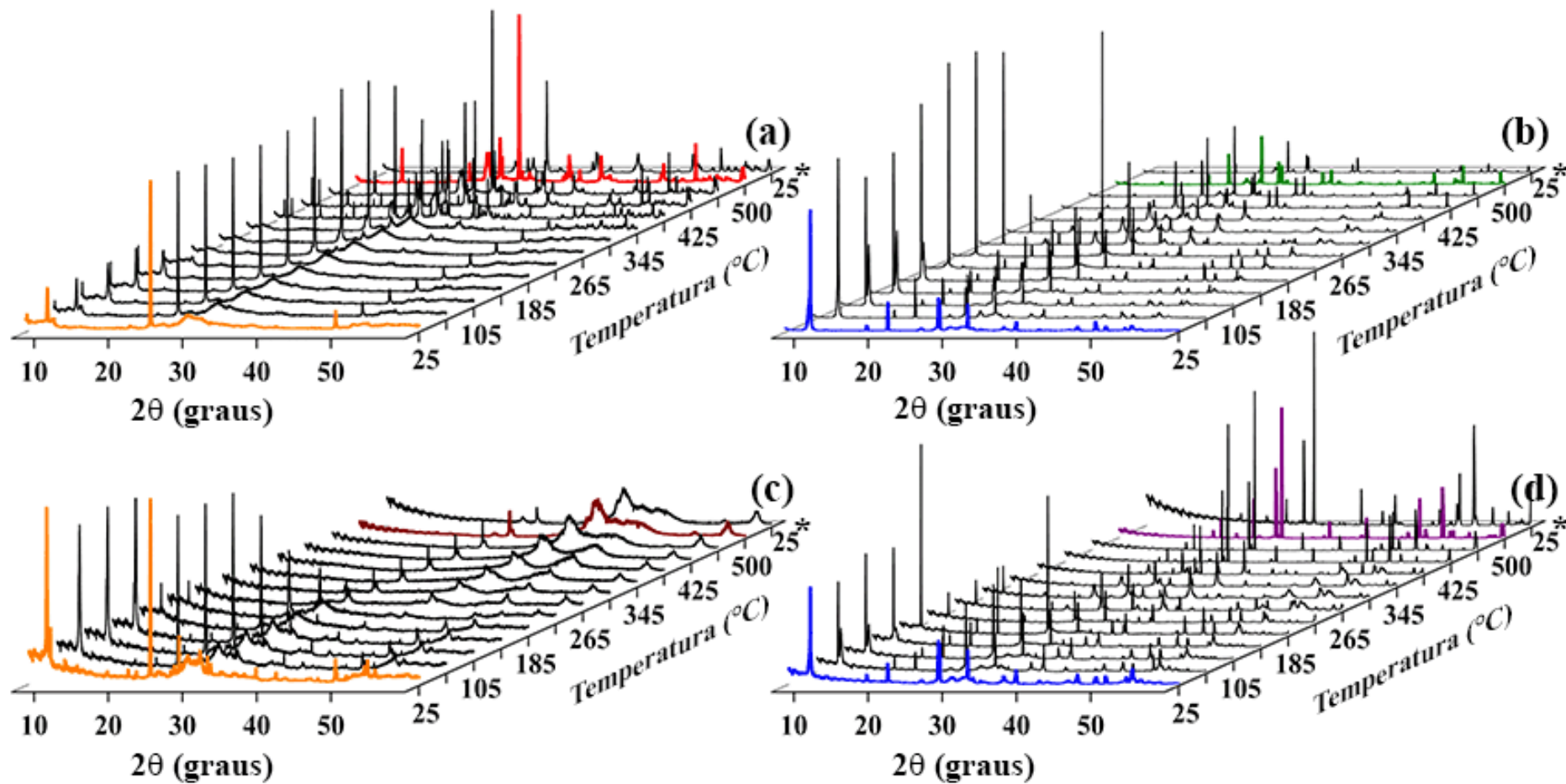
**Tabela 3** - Dados experimentais de síntese, análise química e análise elementar CHNS para os sólidos sintetizados.

Amostra	pH <sub>final</sub>	Rendimento em sólidos (%)	% do elemento incorporado no sólido		Razão molar Mo/(Mo+V) no sólido
			Mo	V	
MoV-N <sub>2</sub>	2,5	72,4	70,6	85,2	0,55
MoV-O <sub>2</sub>	1,8	98,1	98,8	97,3	0,60

Fonte: O autor.

A formação das fases cristalinas destes materiais e as mudanças das mesmas durante o tratamento térmico em atmosferas oxidante e inerte foram acompanhadas por difração de raios-X (Figura 15). A Tabela 4 lista os compostos cristalinos e o JCPDS PDF (*powder diffraction files*) associados a síntese e ao tratamento térmico realizado para todas as amostras, assim como a temperatura, a atmosfera em que os mesmos foram obtidos e o estado de oxidação do vanádio e do molibdênio na fase cristalina correspondente.

Observou-se através da Figura 15 uma grande mudança na formação das fases cristalinas durante o tratamento térmico, onde cada amostra apresentou a formação de fases cristalinas distintas ao variar-se o gás. Na Figura 16 é possível observar as fases presentes nas amostras tal como sintetizadas e após o tratamento térmico a 500°C em atmosferas de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Todas as fases cristalinas foram identificadas através do software *Crystallographica Search Match* e quantificadas com o TOPAS® utilizando o método de Rietveld (Figuras 16 e 17). A Figura 16 mostra claramente que a formação das fases é totalmente dependente da atmosfera tanto de síntese quanto de tratamento térmico, pois houve uma formação muito distinta nas fases e na quantidade de cada uma para cada amostra. A Figura 17 apresenta a quantificação das fases cristalinas presentes em todas as amostras, tanto as apenas sintetizadas quanto as tratadas termicamente.



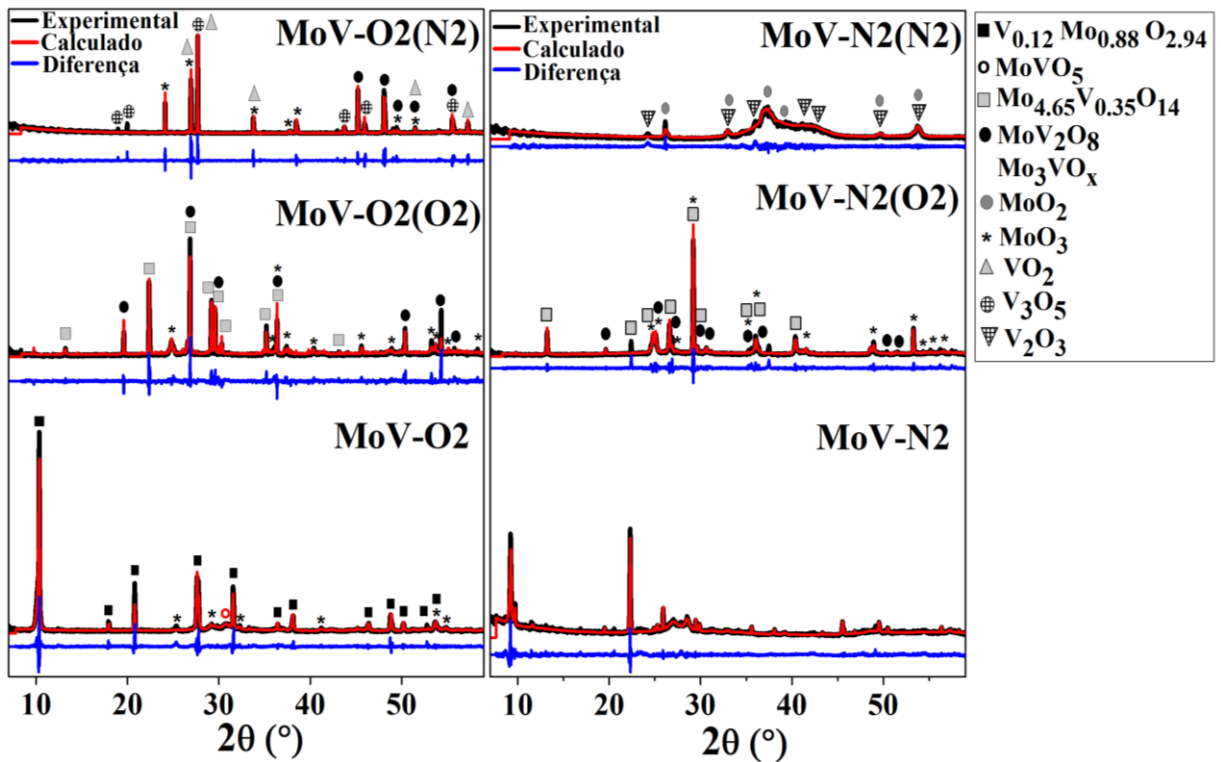
**Figura 15** - Padrões de DRX com aquecimento para as amostras (a) MoV-N<sub>2</sub> tratada em atmosfera de O<sub>2</sub>, (b) MoV-O<sub>2</sub> tratada em atmosfera de O<sub>2</sub>, (c) MoV-N<sub>2</sub> tratada em atmosfera de N<sub>2</sub> e (d) MoV-O<sub>2</sub> tratada em atmosfera de N<sub>2</sub>.

Fonte: O autor.

**Tabela 4** - Compostos cristalinos formados a partir da síntese, do tratamento térmico e após a reação catalítica com suas respectivas condições de formação e os estados de oxidação do vanádio e do molibdênio para cada fase cristalina.

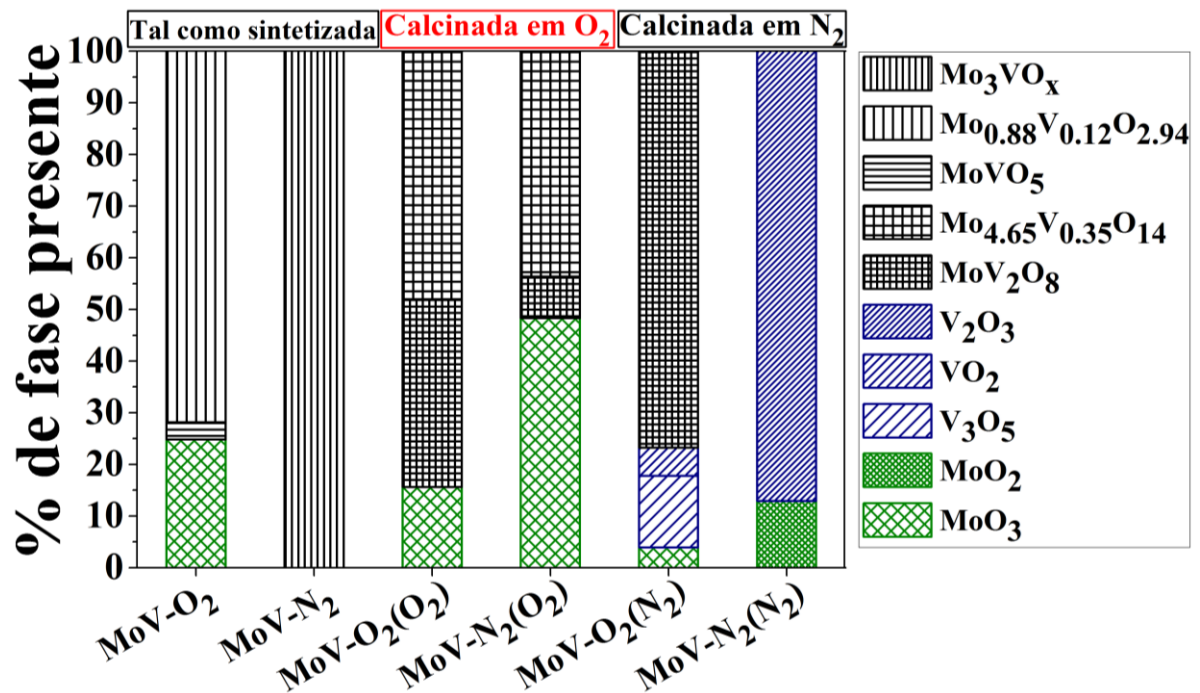
Compostos cristalinos	JCPDS PDF	Tipo de formação	Temperatura (°C)	Atmosfera	Estado de oxidação	
					V	Mo
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	70-0957	Precursor	T.A.	Ar	-	6
$\text{VOSO}_4$	19-1412	Precursor	T.A.	Ar	4	-
$\text{Mo}_3\text{VO}_x$	-	Síntese	160	$\text{N}_2$	-	-
$\text{MoO}_3$	89-5108	Síntese/ Decomposição térmica/ Pós-reação	160/500/320	$\text{O}_2/20\%\text{O}_2$	-	6
$\text{MoVO}_5$	77-0649	Síntese / Pós-reação	160/320/350	$\text{O}_2/20\%\text{O}_2$	4	6
$\text{Mo}_{0.88}\text{V}_{0.12}\text{O}_{2.94}$	81-2414	Síntese	160	$\text{O}_2$	5	6
$\text{Mo}_{4.65}\text{V}_{0.35}\text{O}_{14}$	31-1437	Decomposição térmica	500	$\text{O}_2$	5,6	5,6
$\text{MoV}_2\text{O}_8$	74-0050/74-2366	Decomposição térmica	500	$\text{O}_2$	5	6
$\text{MoO}_2$	32-0671	Decomposição térmica / Pós- reação	500/350	$\text{N}_2/20\%\text{O}_2$	-	4
$\text{V}_2\text{O}_3$	71-0347	Decomposição térmica	500	$\text{N}_2$	3	-
$\text{VO}_2$	82-0661	Decomposição térmica	500	$\text{N}_2$	4	-
$\text{V}_3\text{O}_5$	72-0524	Decomposição térmica	500	$\text{N}_2$	3,3	-

Fonte: O autor.



**Figura 16** - Refinamento Rietveld com fases indexadas para as amostras tal como sintetizadas e tratadas termicamente. Os resultados do refinamento são mostrados em vermelho e a diferença para o valor medido em azul.

Fonte: O autor.



**Figura 17** - Porcentagem de fases presentes para todas as amostras.

Fonte: O autor.

Analisando as amostras separadamente, nota-se que quando os óxidos mistos são sintetizados em atmosfera inerte é observado somente a formação da fase  $\text{Mo}_3\text{VO}_x$ , correspondente a estrutura cristalina ortorrômbica para este óxido misto já relatado anteriormente em outros trabalhos<sup>24,36,56,57,59,60</sup>, com picos característicos em  $2\Theta = 9^\circ$ ,  $24^\circ$  e  $49^\circ$ . Quando a síntese é realizada em atmosfera oxidante, outro tipo de padrão de difração é observado, composto por três diferentes fases cristalinas sendo que a majoritária com uma quantidade de quase 70% na amostra é a fase  $\text{Mo}_{0,88}\text{V}_{0,12}\text{O}_{2,94}$ , como podemos ver na Figura 7. Quando a síntese é realizada na presença de  $\text{N}_2$ , devido a sua não reatividade, a atmosfera não influencia durante a síntese. No entanto, quando  $\text{O}_2$  é usado, a atmosfera oxidante contribui na síntese, por isso foi formado quase 70% da fase  $\text{Mo}_{0,88}\text{V}_{0,12}\text{O}_{2,94}$ , no qual é derivada da fase cristalina  $\text{MoO}_3$ .

Quando a amostra sintetizada em atmosfera oxidante é submetida a um tratamento térmico também em atmosfera oxidante, observa-se a formação de outras três fases cristalinas, onde a mais encontrada foi a  $\text{Mo}_{4,65}\text{V}_{0,35}\text{O}_{14}$  com quase 50% de presença na amostra. Encontrou-se também uma quantidade substancial da fase  $\text{MoV}_2\text{O}_8$ , no qual já foi reportado por Possato e colaboradores<sup>42</sup> gerando bons resultados na reação de desidratação oxidativa do glicerol. Quando a mesma amostra sintetizada em atmosfera oxidante é submetida a um tratamento térmico em atmosfera inerte nota-se uma formação distinta de fases, com o aparecimento de pequenas quantidades de óxidos de vanádio e de molibdênio e aproximadamente 78% da fase  $\text{MoV}_2\text{O}_8$ .

Ao realizar os mesmos tratamentos térmicos com a amostra  $\text{MoV-N}_2$ , também observa-se grandes mudanças na formação das fases cristalinas. Ao submetê-la a um tratamento térmico em atmosfera oxidante nota-se a formação das mesmas fases da amostra  $\text{MoV-O}_2(\text{O}_2)$ , porém com quantidades diferentes, sendo que a quantidade da fase  $\text{Mo}_{4,65}\text{V}_{0,35}\text{O}_{14}$  manteve-se quase a mesma porém, a fase  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  diminuiu para em torno de 5% e a fase  $\text{MoO}_3$  aumentou para quase 50%. Em um trabalho recente realizado por Liu e colaboradores<sup>24</sup> foi observado que a fase cristalina  $\text{MoO}_3$  é uma das grandes responsáveis pela formação de  $\text{CO}_x$  na reação catalítica, podendo diminuir o potencial do catalisador, portanto este pode ser um ponto negativo para este catalisador já que se observa uma grande quantidade de  $\text{MoO}_3$  presente nele. Tratando a amostra  $\text{MoV-N}_2$  agora em atmosfera inerte observou-se a formação dos óxidos reduzidos  $\text{V}_2\text{O}_3$  e  $\text{MoO}_2$ , com em torno de 90% de presença na amostra para  $\text{V}_2\text{O}_3$ , sendo esta a única amostra onde não se observou a formação de óxidos mistos.

As medidas de área utilizando o método BET dos catalisadores foram realizadas através da técnica de fisissorção de nitrogênio, a fim de verificar a influência da área do catalisador na

reação catalítica. A Figura 18 apresenta as isotermas de adsorção de nitrogênio e a Tabela 5 os valores para a área externa BET. Além dos resultados para os catalisadores, a Tabela 5 apresenta também os resultados para área específica dos óxidos puros  $\text{MoO}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  como forma de comparação. Nota-se que a área destes óxidos puros está em um intervalo entre  $0,5\text{-}7,6\text{ m}^2/\text{g}$  e os catalisadores apresentaram uma área um pouco maior que este intervalo, estando entre  $7,4\text{-}12,8\text{ m}^2/\text{g}$ . Apesar de a área dos catalisadores ser maior que dos óxidos puros, o valor ainda é baixo e através do perfil das isotermas de fisissorção pode-se confirmar que não houve formação de uma estrutura porosa e assim, conclui-se que as áreas destes catalisadores não terão influência significativa nos resultados catalíticos.

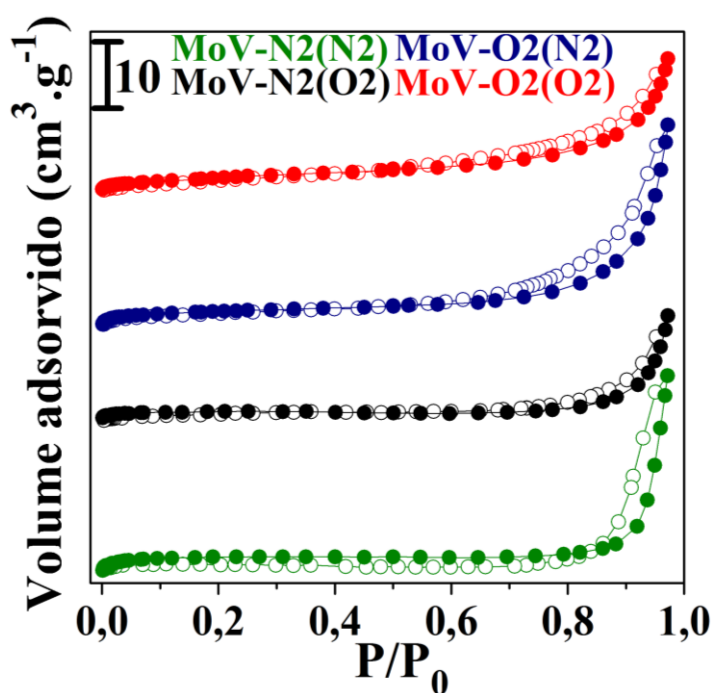


Figura 18 - Isotermas de fisissorção de  $\text{N}_2$ .

Fonte: O autor.

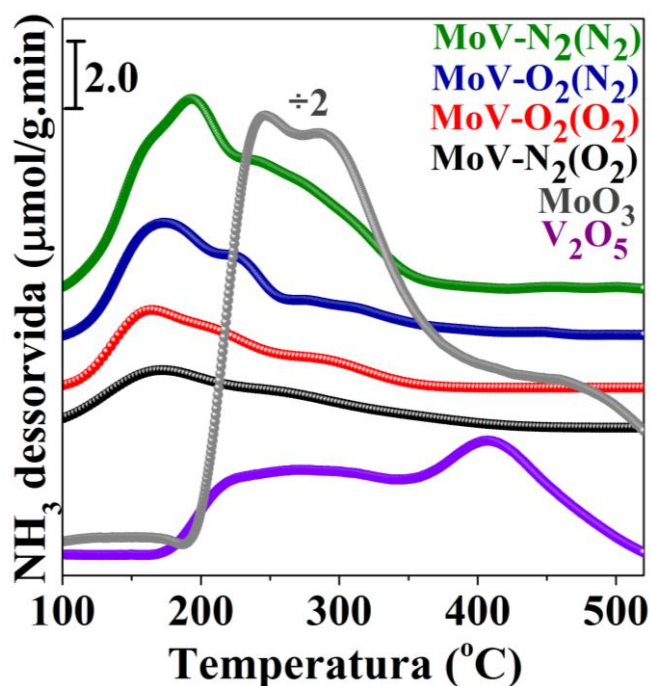
**Tabela 5** - Área BET e quantificação dos sítios ácidos através da dessorção de amônia a temperatura programada.

Catalisador	TPD-NH <sub>3</sub>				Área BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
	<sup>a</sup> Fraco (μmol.g <sup>-1</sup> )	<sup>b</sup> Médio (μmol.g <sup>-1</sup> )	<sup>c</sup> Forte (μmol.g <sup>-1</sup> )	Total (μmol.g <sup>-1</sup> )	
MoO <sub>3</sub>	51,2(12%)	205,0(48%)	170,8(40%)	427,0	0,5
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,7(10%)	25,5(38%)	34,8(52%)	67,0	7,6
MoV-O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> )	17,5(45%)	19,8(51%)	1,6(4%)	38,9	11,4
MoV-N <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> )	10,8(44%)	9,6(39%)	4,4(17%)	24,7	7,4
MoV-O <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )	26,4(58%)	13,5(30%)	5,3(12%)	45,2	10,8
MoV-N <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )	45,4(60%)	21,7(29%)	8,5(11%)	75,6	12,8

Força ácida: <sup>a</sup>Fraco (100-200°C), <sup>b</sup>Médio (200-300°C) e <sup>c</sup>Forte (>300°C)

**Fonte:** O autor.

Os resultados de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>) (Figura 19, Tabela 5) forneceram informações sobre a força e distribuição de sítios ácidos para os catalisadores calcinados e para os óxidos puros MoO<sub>3</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A força dos sítios ácidos para esses catalisadores foi distribuída em três diferentes regiões, sendo considerados os sítios no intervalo entre 100 e 200 °C como fracos, entre 200 e 300°C como médios e acima 300°C como sítios fortes. O óxido MoO<sub>3</sub> apresentou uma grande quantidade total de sítios ácidos e essa quantidade decaiu drasticamente nos óxidos mistos, alcançando um valor similar ao do óxido V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os resultados revelam que para todos os óxidos mistos a quantidade total de sítios ácidos é pequena e há uma presença dominante de sítios de força fraca e média. Há uma pequena diferença entre esses catalisadores, onde aqueles que foram calcinados em atmosfera de nitrogênio mostraram uma quantidade de sítios ácidos totais maior que aqueles que foram calcinados em atmosfera de oxigênio. No entanto, analisando os sítios ácidos separadamente foi visto que os catalisadores calcinados em atmosfera de oxigênio possuem mais sítios de força ácida média que os outros catalisadores e dentro deles o catalisador MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) é o que possui a menor quantidade de sítios fortes (4%).



**Figura 19** - Dessorção de amônia a temperatura programada para os catalisadores tratados termicamente e para os óxidos puros.

**Fonte:** O autor.

### Resultados catalíticos

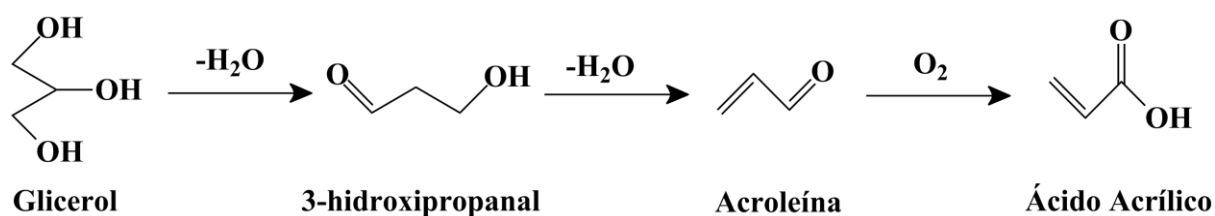
A desidratação oxidativa do glicerol realizada sob diferentes condições permitiu a elucidação dos efeitos sobre a produção de ácido acrílico nas condições empregadas nas sínteses hidrotérmicas e para a calcinação dos óxidos mistos de molibdênio e vanádio. Os óxidos mistos apresentaram desempenho superior, em comparação com os óxidos puros  $V_2O_5$  e  $MoO_3$ . No entanto, antes de discutir os resultados em termos das fases ativas que contribuíram para a conversão do glicerol e as condições de reação que maximizaram a produção de ácido acrílico, há várias questões que precisam ser consideradas:

- (a) É possível que as amostras continham quantidades de fases amorfas de óxidos de molibdênio e vanádio. Por exemplo, a Figura 17 indica que a amostra de  $MoV-N_2(N_2)$  continha mais de 80% de  $V_2O_3$  cristalino, enquanto a análise química revelou que esta amostra tinha uma razão molar  $Mo/(Mo + V)$  de 0,55 (Tabela 3). A atividade das fases amorfas nesta amostra é descrita na discussão dos testes catalíticos (abaixo).
- (b) A formação de várias fases de óxidos de Mo-V pode levar a superfícies interfaciais que criam uma reatividade única. A fim de elucidar este fenômeno de superfície, são necessárias técnicas sofisticadas, em combinação com estudos teóricos, a fim de

revelar a configuração e estrutura/morfologia da superfície, bem como a composição de espécies adsorvidas.<sup>61</sup>

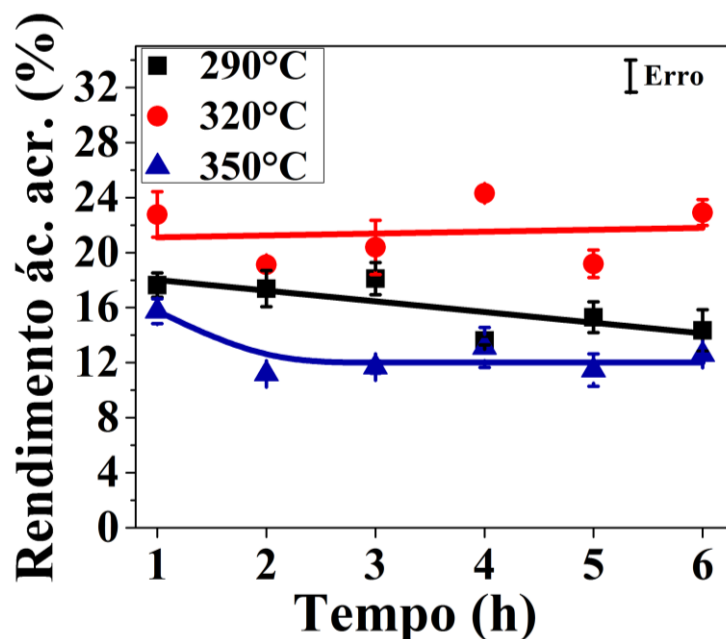
- (c) Tentou-se sintetizar amostras de fase pura para correlacionar o desempenho catalítico individualmente, mas isso se mostrou inviável devido à provável formação de  $V_2O_5$  e  $MoO_3$  como produtos de decomposição dos óxidos mistos.

Primeiramente, nos testes catalíticos referentes a desidratação oxidativa do glicerol (Esquema 1), a amostra  $MoV-O_2(O_2)$  foi submetida a três temperaturas distintas (290, 320 e 350°C) durante 6 horas a um gás de fluxo de 20% de  $O_2$  em  $N_2$ , para identificar a melhor temperatura para converter glicerol em ácido acrílico. O rendimento para ácido acrílico em cada temperatura é mostrado na Figura 20 e como pode-se observar, a temperatura mais efetiva foi 320 °C. Estes resultados podem ser explicados pelo fato de que na temperatura de 290 °C as moléculas de ácido acrílico não conseguem se desorver facilmente da superfície do catalisador, o que resulta em uma completa oxidação para formar  $CO_x$ , justificando a diminuição da seletividade para ácido acrílico. O aumento da temperatura para 320°C e conseqüentemente o aumento da energia do sistema, colabora com a rápida dessorção das moléculas de ácido acrílico da superfície do catalisador. Esta temperatura se mostra como ideal para este sistema, já que o aumento para 350°C leva a uma parte do reagente a se decompor em  $CO_x$  antes mesmo de reagir.



**Esquema 1.** Reação de desidratação do glicerol para acroleína seguida da oxidação para ácido acrílico.

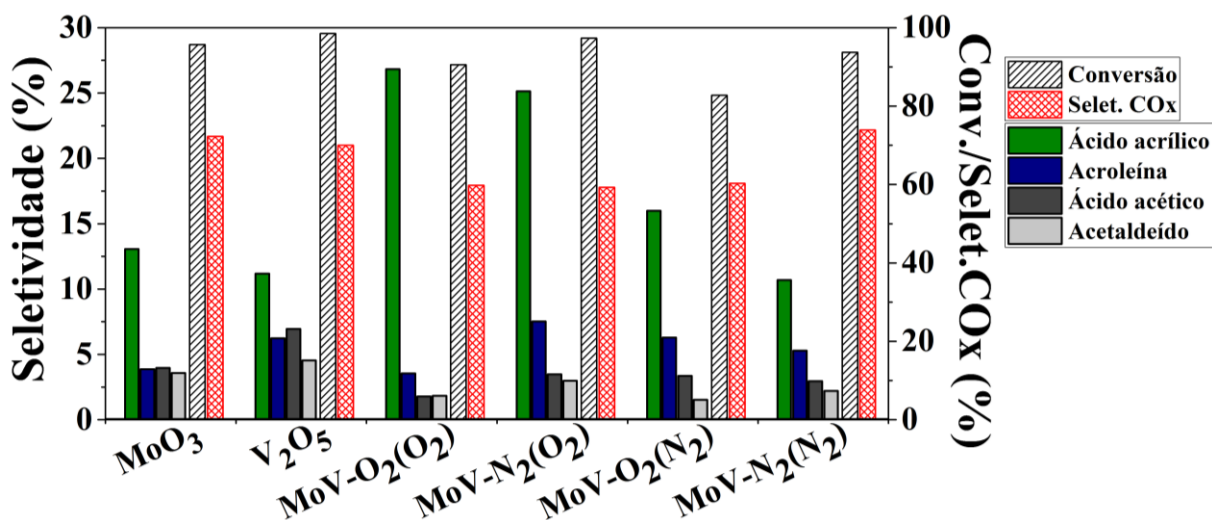
**Fonte:** Modificado de Talebian-Kiakalaieh et al.<sup>10</sup>



**Figura 20** - Rendimento em ácido acrílico para o catalisador MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) durante 6 horas em três temperaturas distintas.

**Fonte:** O autor.

A Figura 21 compara as seletividades para ácido acrílico para os catalisadores e para os óxidos puros de vanádio e molibdênio durante 1 hora a 320°C. Os catalisadores mostraram uma seletividade para CO<sub>x</sub> num intervalo entre 59,2-73,9% e as menores seletividades pertencem aos catalisadores tratados termicamente em O<sub>2</sub>. Estes catalisadores possuem um potencial oxidativo bastante alto, por isso espera-se que eles apresentem a formação de altas quantidades de CO<sub>x</sub>. O catalisador MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) apresentou o melhor desempenho em termos de conversão de glicerol a ácido acrílico, com a menor formação de CO<sub>x</sub>. Como uma tendência geral, os catalisadores MoV-N<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) e MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) tratados termicamente em atmosfera de oxigênio proporcionaram uma melhor seletividade a ácido acrílico e uma menor seletividade em relação à CO<sub>x</sub>, enquanto o MoV-N<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>) e MoV-O<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>) tratados termicamente em nitrogênio apresentaram uma seletividade a ácido acrílico semelhante a apresentada pelos óxidos puros.

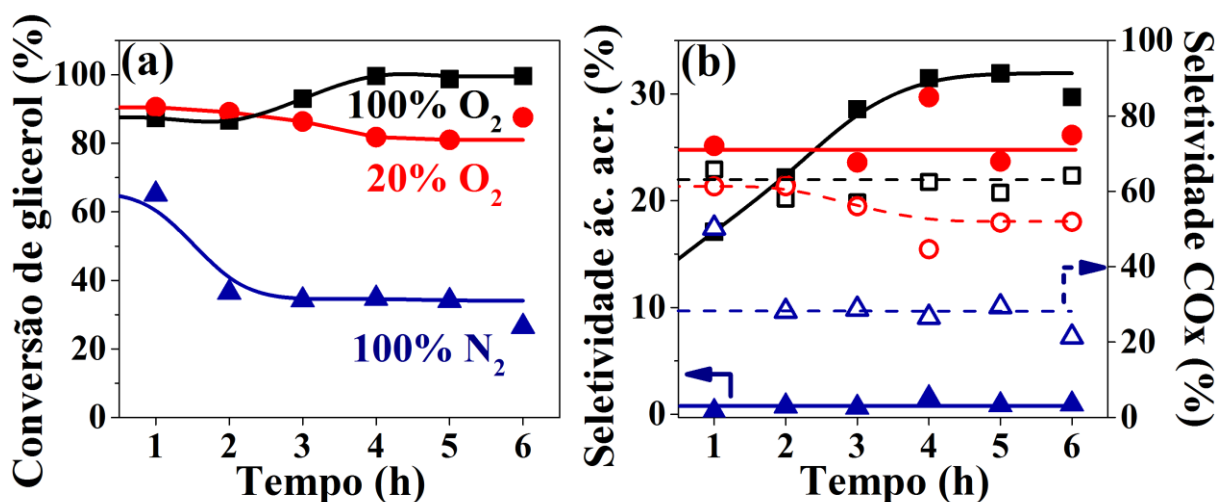


**Figura 21** - Resultados catalíticos para reações de 1 hora a 320°C sob fluxo de 20% de O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> para os óxidos mistos e os óxidos de vanádio e molibdênio puros.

**Fonte:** O autor.

A influência da composição do gás de fluxo durante a reação também foi investigada utilizando o catalisador MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) durante 6 horas a 320°C (Figura 22). O melhor resultado foi obtido para a composição do gás em 100% de O<sub>2</sub>. Quando O<sub>2</sub> está presente na atmosfera da reação, o potencial para a formação de produtos da oxidação aumenta, no entanto uma grande quantidade de O<sub>2</sub> também leva a um aumento na formação de CO<sub>x</sub>. Quando o gás é composto por 100% de N<sub>2</sub> não observou-se a formação de ácido acrílico e houve uma baixa formação de CO<sub>x</sub>, devido à ausência de uma atmosfera oxidante impedir a completa oxidação dos produtos.

A importância de alimentar O<sub>2</sub> durante a reação catalítica está relacionada com o ciclo redox: a acroleína é formada nos sítios ácidos e, em seguida, é prontamente oxidada a ácido acrílico através da redução de um átomo de vanádio na rede do óxido misto. A vacância de oxigênio e o estado de oxidação do vanádio são restaurados pelo O<sub>2</sub> alimentado ao reator. A dinâmica de redução e oxidação dos átomos de vanádio (de V<sup>5+</sup> a V<sup>4+</sup>, e depois de V<sup>4+</sup> a V<sup>5+</sup>) e a oxidação da acroleína ocorrem de acordo com o processo redox de Mars-van-Krevelen.<sup>62</sup> O estado de oxidação do molibdênio (+6) na rede do óxido misto é invariante, como já visto previamente em um estudo da literatura.<sup>42</sup> Como o cátion Mo<sup>6+</sup> possui um tamanho similar ao do V<sup>4+</sup>, ele tem um papel importante na acomodação de átomos de vanádio na rede e, conseqüentemente, na melhoria da mudança dinâmica do estado de oxidação do vanádio e na criação de vacâncias de oxigênio durante as etapas catalíticas.



**Figura 22 - (a)** Conversão do glicerol e **(b)** seletividade para ácido acrílico (símbolo fechado) e CO<sub>x</sub> (símbolo aberto) para 6 horas de reação a 320°C utilizando o catalisador MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) sob três tipos diferentes de gás de fluxo (20% de O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>, 100% O<sub>2</sub> e 100% N<sub>2</sub>).

Fonte: O autor.

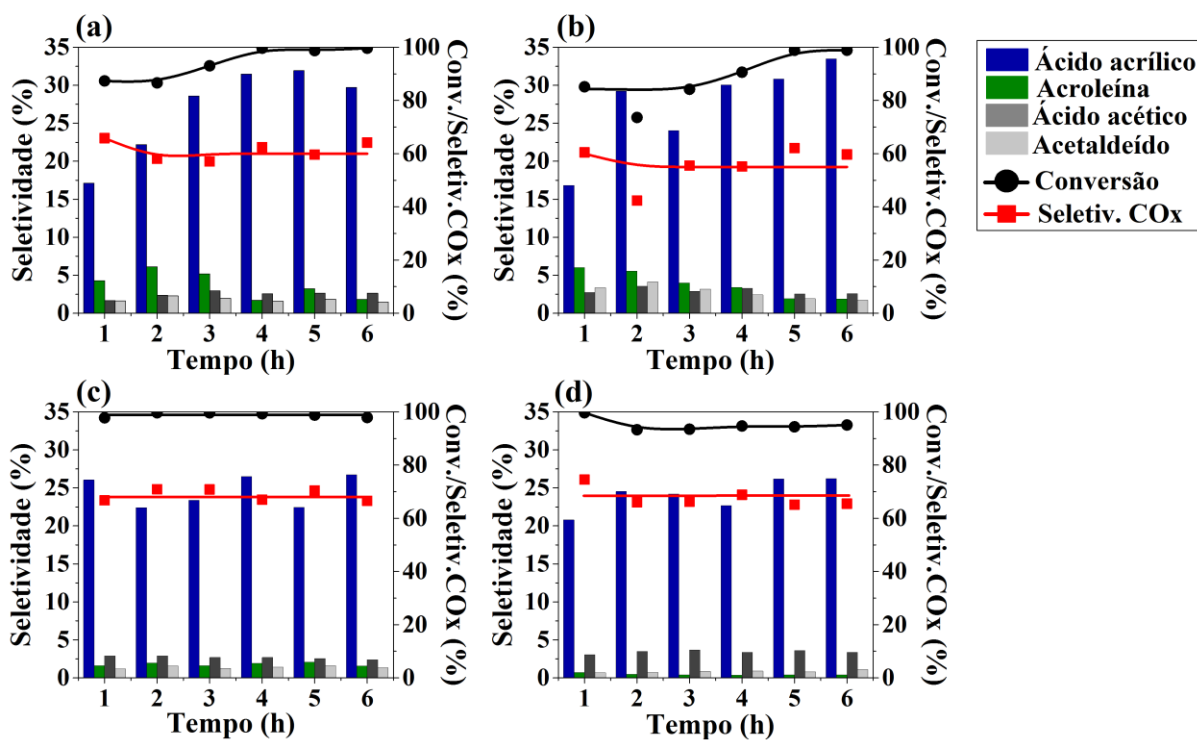
A Figura 23 mostra os resultados catalíticos para as amostras sob um fluxo de 100% de O<sub>2</sub> a 320 °C numa reação de 6 h. Como anteriormente, houve aumento da seletividade em relação a formação de ácido acrílico, enquanto que as amostras calcinadas em atmosfera inerte apresentaram seletividades menores. A Tabela 6 mostra a conversão e as seletividades para os catalisadores após 6 horas e é possível ver que a soma de outros produtos formados durante a reação (acetol, propanal, álcool alílico, ácido 3-hidroxipropanal e ácido propiônico) foi inferior a 4%. Por esse motivo, esses produtos não estão representados na Figura 23.

**Tabela 6 -** Atividade catalítica após 6 horas de reação para os óxidos mistos a 320°C sob fluxo de 100% de O<sub>2</sub>.

Catalisador		MoV-O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> )	MoV-O <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )	MoV-N <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> )	MoV-N <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )
Conversão (%)		99,7	97,9	98,9	95,0
Seletividade para os produtos	Acroleína	1,8	1,6	1,9	0,4
	Ácido acrílico	28,7	26,7	33,5	26,2
	Ácido acético	2,6	2,4	2,6	3,3
	Acetaldeído	1,4	1,3	1,7	1,1
	Produtos menores <sup>a</sup>	2,4	2,6	1,2	3,5
	CO e CO <sub>2</sub>	63,1	65,4	59,1	65,5

a. Os produtos menores se referem a soma dos produtos com seletividade menor que 2%, assim como o acetol, propanal, álcool alílico, 3-hidroxipropanal e ácido propiônico.

Fonte: O autor.



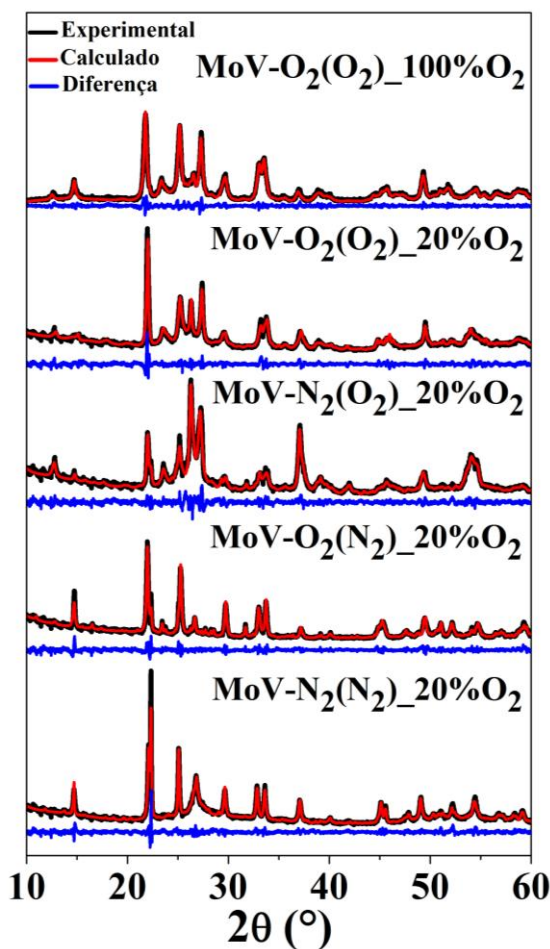
**Figura 23** - Resultados catalíticos para 6 horas de reação a 320°C sob fluxo de 100% de O<sub>2</sub> para as amostras (a) MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>), (b) MoV-N<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>), (c) MoV-O<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>) e (d) MoV-N<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>).

Fonte: O autor.

### Estudo após as reações catalíticas

Os catalisadores após as reações catalíticas foram submetidos a um estudo através da termogravimetria, difração de raios-X, absorção de raios-X e dessorção de amônia a temperatura programada. Os catalisadores submetidos a este estudo foram todos aqueles utilizados na reação a 320°C e 20% de O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> (nomeados como MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)-20%, por exemplo) e o catalisador MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) após a reação a 320°C e 100% de O<sub>2</sub>, nomeado como MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)-100%. Os resultados do refinamento Rietveld estão mostrados na Figura 24 e na Tabela 7. Todas as amostras apresentaram formação das mesmas famílias de fases cristalográficas (MoVO<sub>5</sub>, Mo<sub>4,65</sub>V<sub>0,35</sub>O<sub>14</sub> e MoO<sub>3</sub>), devido a reorganização estrutural dos óxidos mistos sob o fluxo de glicerol. Os catalisadores que foram previamente tratados termicamente em atmosfera oxidante apresentaram uma quantidade superior da fase Mo<sub>4,65</sub>V<sub>0,35</sub>O<sub>14</sub>, com uma quantidade menor da fase MoVO<sub>5</sub>. Este comportamento é o oposto daquele apresentado pelos catalisadores tratados termicamente em atmosfera inerte, no qual apresentaram predominantemente a fase MoVO<sub>5</sub>. Para o catalisador MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) submetido a reação com gás de fluxo de 100% de O<sub>2</sub>, a análise cristalográfica quantitativa revelou que o mesmo continha 44,3% da fase MoVO<sub>5</sub> e 35,6% da fase Mo<sub>4,65</sub>V<sub>0,35</sub>O<sub>14</sub>. O desempenho dos catalisadores na

reação catalítica, mostraram uma correlação com a razão molar entre as fases  $\text{MoVO}_5$  e  $\text{Mo}_{4,65}\text{V}_{0,35}\text{O}_{14}$ , como representado na Figura 25. A maior seletividade para ácido acrílico foi alcançada para uma razão  $\text{MoVO}_5/\text{Mo}_{4,65}\text{V}_{0,35}\text{O}_{14}$  em torno e 1.



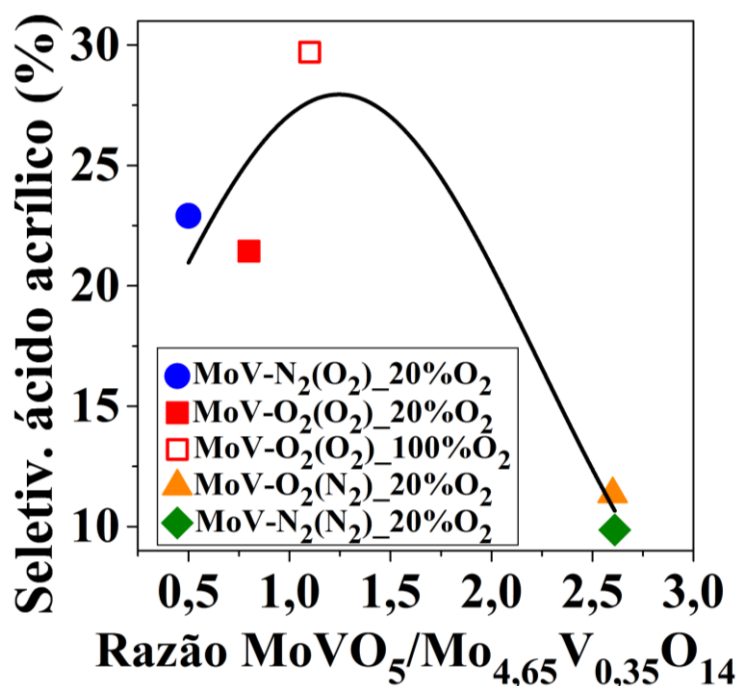
**Figura 24** - Difração de raios-X com refinamento pelo método de Rietveld para os catalisadores após a reação catalítica.

**Fonte:** O autor.

**Tabela 7** - Quantidade de fases cristalinas presentes nos catalisadores após a reação determinado pelo método de Rietveld de refinamento.

Catalisador	% de fase presente		
	$\text{MoVO}_5$	$\text{Mo}_{4,65}\text{V}_{0,35}\text{O}_{14}$	$\text{MoO}_3$
$\text{MoV-O}_2(\text{O}_2)\text{-100\%O}_2$	37,8	35,1	27,1
$\text{MoV-O}_2(\text{O}_2)\text{-20\%O}_2$	38,3	49,4	12,3
$\text{MoV-N}_2(\text{O}_2)\text{-20\%O}_2$	30,9	61,6	7,5
$\text{MoV-O}_2(\text{N}_2)\text{-20\%O}_2$	71,1	27,0	1,9
$\text{MoV-N}_2(\text{N}_2)\text{-20\%O}_2$	55,6	21,0	23,4

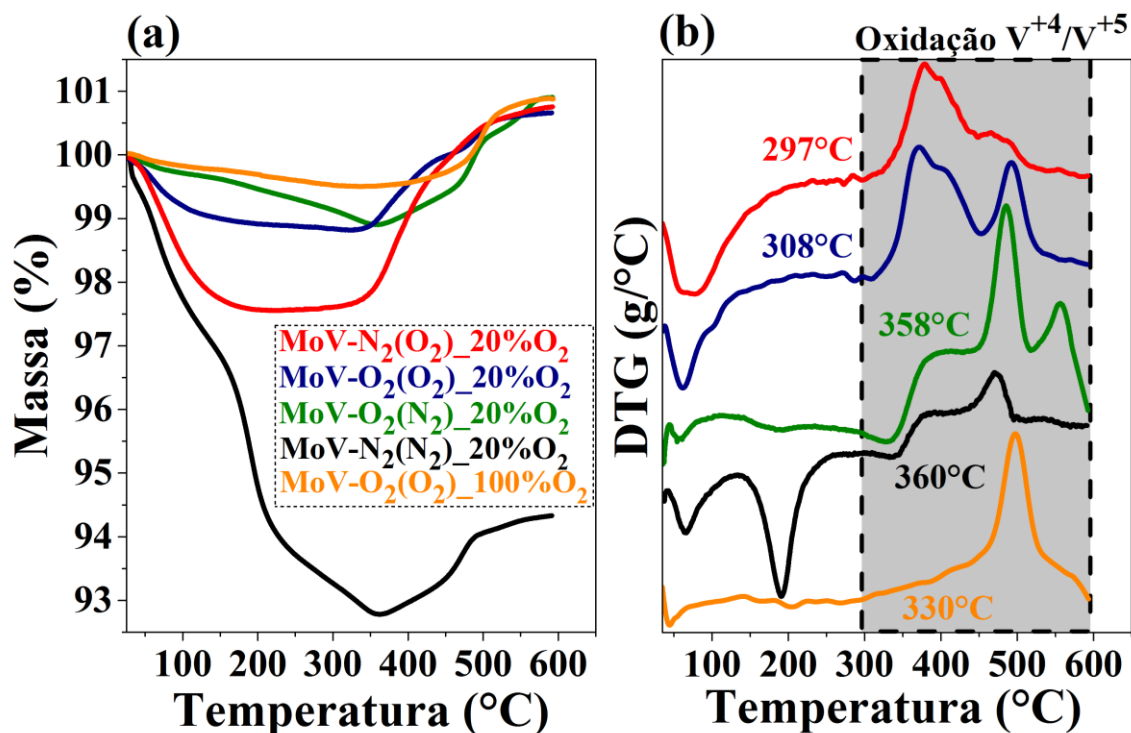
**Fonte:** O autor.



**Figura 25** - Correlação entre a seletividade para ácido acrílico na última hora de reação e a razão entre as quantidades das fases cristalinas ( $\text{MoVO}_5/\text{Mo}_{4,65}\text{V}_{0,35}\text{O}_{14}$ ) encontradas para os catalisadores após a reação.

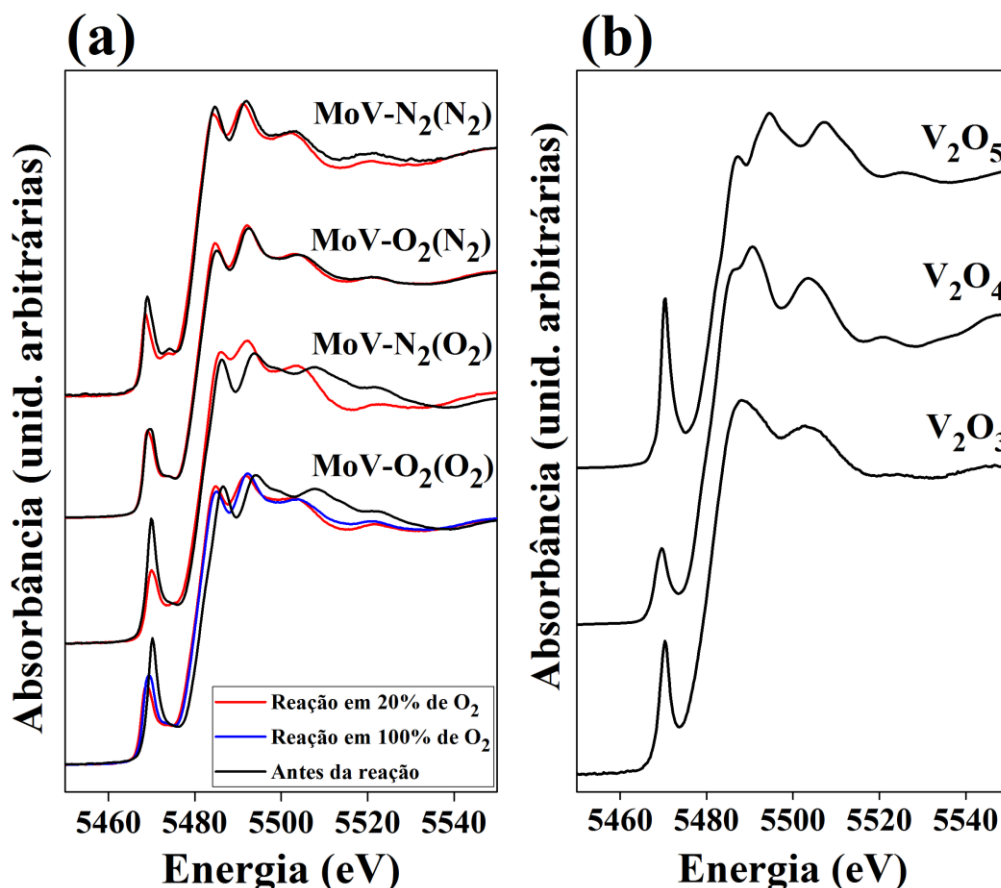
**Fonte:** O autor.

A análise química realizada destes catalisadores, encontraram valores insignificantes de carbono e de hidrogênio, evidenciando que não houve a formação de coque nos mesmos. A análise termogravimétrica destes catalisadores após a reação (Figura 26) mostrou que todos eles possuem uma perda de massa entre 100 e 200°C, correspondente a eliminação de moléculas de água fisissorvidas. Os catalisadores apresentaram também um ganho de massa em temperaturas acima de 300°C, referente a reoxidação do  $\text{V}^{4+}$  a  $\text{V}^{5+}$ . Assim sendo, a temperatura em que se inicia a oxidação é bastante importante, pois ela determina a facilidade em que os sítios redox são restaurados. Os catalisadores tratados termicamente em  $\text{N}_2$  apresentaram temperaturas de reoxidação maiores (acima de 350°C), comparados aos catalisadores tratados termicamente em  $\text{O}_2$  (temperatura de reoxidação abaixo de 320°C).



**Figura 26 - (a)** Análise termogravimétrica e **(b)** derivada para os catalisadores após a reação catalítica.  
**Fonte:** O autor.

Os resultados de espectroscopia de absorção de raios-X próximo da borda K do vanádio (região de XANES) para os catalisadores antes e após a reação estão demonstrados na Figura 27a. Os ajustes das combinações lineares dos espectros de XANES foram realizados utilizando os espectros do  $V_2O_5$ ,  $V_2O_4$  e  $V_2O_3$  como referências (Figura 27b), mostrando que houve um aumento na quantidade de  $V^{4+}$  para todos os catalisadores após a reação, comparados as quantidades antes da reação (Tabela 8 e Figura 27a). Os catalisadores MoV-N<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)-20%, MoV-N<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)-20% e MoV-O<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)-20% apresentaram as maiores quantidades de  $V^{4+}$ . Curiosamente, dentre todos os catalisadores, estes materiais obtiveram os piores rendimentos para ácido acrílico na última hora de reação. Os catalisadores MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)-20% e MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)-100% apresentaram as menores quantidades de  $V^{4+}$ , com valores de 57% e 43%, respectivamente, e os melhores resultados em termos de rendimento para ácido acrílico na última hora de reação, como mostrado na Tabela 8.



**Figura 27** - Espectroscopia de absorção de raios-X próximo da borda K do vanádio para (a) os catalisadores antes e depois das reações catalíticas e para (b) os padrões V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (V<sup>3+</sup>), V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (V<sup>4+</sup>) e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (V<sup>5+</sup>).

Fonte: O autor.

**Tabela 8** - Quantidade de V<sup>4+</sup> nos catalisadores antes e após a reação, determinado por espectroscopia de XANES próximo da borda K do vanádio e rendimento para ácido acrílico após 6 horas de reação.

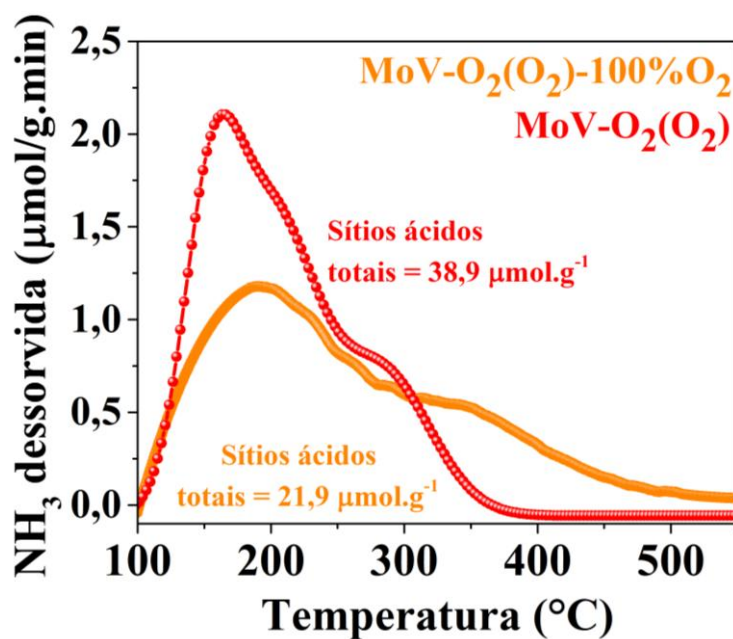
Catalisador	V <sup>4+</sup> antes da reação (%)	V <sup>5+</sup> antes da reação (%)	V <sup>4+</sup> após a reação (%)	V <sup>5+</sup> após a reação (%)	Rendimento para ác. acr. na última hora (%)
MoV-O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> )-100% O <sub>2</sub>	36	64	43	57	29,6
MoV-O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> )-20% O <sub>2</sub>	36	64	57	43	22,9
MoV-N <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> )-20% O <sub>2</sub>	58	42	89	11	9,8
MoV-O <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )-20% O <sub>2</sub>	55	45	80	20	10,3
MoV-N <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )-20% O <sub>2</sub> *	18	0	70	30	11,3

\*Este catalisador possui 82 % de V<sup>3+</sup> antes da reação.

Fonte: O autor.

A dessorção de amônia a temperatura programada do catalisador MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)-100%, foi realizada a fim de observar quaisquer mudanças na acidez comparadas ao do mesmo catalisador antes da reação catalítica. Os resultados são mostrados na Figura 28 e observa-se

que a quantidade de sítios ácidos totais diminuiu ao compararmos com o catalisador antes da reação, 21,9 e 38,9  $\mu\text{mol}/\text{min.g}$ , respectivamente.



**Figura 28** - Dessorção de amônia a temperatura programada para o catalisador  $\text{MoV-O}_2(\text{O}_2)$  antes e após a reação catalítica conduzida a 320 $^\circ\text{C}$  sob fluxo de 100% de  $\text{O}_2$ .

**Fonte:** O autor.

### Discussão dos resultados

Por meio dos padrões de difração de raios-X *in situ*, foi possível seguir a formação de diversas fases cristalinas dos óxidos mistos, os quais foram dependentes das atmosferas utilizadas durante a síntese e tratamento térmico. Analisando a Figura 17 é possível observar que a presença das fases de óxidos mistos é mais abundante nos catalisadores tratados em atmosfera de  $\text{O}_2$  (síntese ou tratamento térmico). Esta observação é coerente se compararmos os estados de oxidação do vanádio no sal precursor,  $\text{VOSO}_4$  ( $\text{V}^{+4}$ ), e na fase formada do óxido misto, onde, basicamente, em todas elas o vanádio se apresenta em um estado de oxidação mais elevado. A amostra sintetizada em atmosfera de oxigênio, que apresenta aproximadamente 70% da fase  $\text{Mo}_{0,88}\text{V}_{0,12}\text{O}_{2,94}$ , quando tratada termicamente em atmosfera oxidante ou inerte, apesar de sofrer uma reestruturação de fases, tende a preservar uma maior quantidade de fases de óxidos mistos. Quando sintetizada em atmosfera de  $\text{N}_2$ , após o tratamento térmico em atmosfera oxidante, a amostra apresenta a formação das fases mistas  $\text{Mo}_{4,65}\text{V}_{0,35}\text{O}_{14}$  e  $\text{MoV}_2\text{O}_8$ , porém uma quantidade considerável da fase  $\text{MoO}_3$  também é formada no material. Após o tratamento térmico em atmosfera inerte esta mesma amostra apresenta a formação apenas de fases de óxidos puros com vanádio e molibdênio em suas formas reduzidas. As fases mistas observadas

neste trabalho são, basicamente, formadas pela incorporação de átomos de vanádio na estrutura de óxidos de molibdênio. Comparando esses resultados, pode-se observar que nas condições de síntese propostas neste trabalho, o vanádio em estados de oxidação elevada, que possui um raio iônico menor em comparação com formas reduzidas de vanádio, como  $V^{4+}$ , pode ser facilmente introduzido e acomodado em estruturas de óxido de molibdênio. A atmosfera oxidante desempenha um papel importante, de modo que as estruturas de óxidos mistos com formas reduzidas de vanádio, como  $MoVO_5$ , não são formadas preferencialmente quando se utiliza uma atmosfera inerte, provavelmente pela incorporação difícil dos íons  $V^{4+}$  que possuem um maior raio iônico nestas condições de síntese. Devido à composição de fase variada, não foi possível estabelecer uma relação direta entre a estrutura do óxido misto e a atividade catalítica. No entanto, os catalisadores mais ativos, tratados termicamente em oxigênio, apresentaram aproximadamente 45% da fase cristalina  $Mo_{4,65}V_{0,35}O_{14}$ , que estava ausente nos catalisadores tratados termicamente em nitrogênio. A formação da fase cristalina  $Mo_{4,65}V_{0,35}O_{14}$  foi observada também na síntese do catalisador  $MoV/SiW/Al_2O_3$  e foi identificada como a fase mais ativa na oxidação da acroleína em ácido acrílico.<sup>24</sup>

Apesar dos catalisadores não possuírem grandes quantidades de sítios ácidos totais, sítios de força média e forte estão presentes, mais notavelmente nas amostras tratadas termicamente em  $O_2$  (>50%), no qual pode ser benéfico para a etapa de desidratação. Alguns estudos têm demonstrado que a força adequada dos sítios ácidos é importante, pois a adsorção do glicerol em sítios de força ácida moderada favorece a formação de 3-hidroxiopropanal, no qual conseqüentemente desidrata para acroleína.<sup>63,64</sup> Na desidratação oxidativa do glicerol, a formação de CO e  $CO_2$  pode ser comumente associada com a presença das espécies  $(Mo,V)O_x$ , os óxidos puros, que promovem a completa oxidação dos intermediários como acetol, 3-hidroxiopropanal e ácido acrílico.<sup>24,65</sup>

Para todas as amostras, a mudança na composição do gás de fluxo para 100% de  $O_2$  ocasionou em um aumento na conversão do glicerol e na seletividade para ácido acrílico. O uso de  $O_2$  puro permite um reestabelecimento mais efetivo das vacâncias de oxigênio, descrito previamente pelo mecanismo de Mars-van-Krevelen de oxidação. Os sítios ativos do catalisador foram, portanto, mantidos e estavam prontamente disponíveis para oxidar a acroleína, além de inibir a deposição de coque.<sup>65-67</sup> No entanto, o excesso de oxigênio molecular por si só não é suficiente para explicar o aumento no desempenho do catalisador. Em um estudo prévio feito por Wang e colaboradores<sup>68</sup>, reportou-se altas seletividades para acroleína, com baixa formação de ácido acrílico na reação do glicerol utilizando catalisadores a base de vanádio

com um gás de fluxo rico em O<sub>2</sub>. Deste modo, o papel da estrutura e da composição dos óxidos mistos na direção da reação para certos produtos é claramente importante.

A composição inicial dos óxidos mistos nos catalisadores antes da reação é outro ponto importante a ser considerado, pois ela determina a reorganização estrutural das fases durante a reação e a capacidade de mudanças nos estados de oxidação V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup>, medida por absorção de raios-X próximo da borda K do vanádio. Durante a reação, os catalisadores foram reestruturados, com as fases Mo<sub>4,65</sub>V<sub>0,35</sub>O<sub>14</sub>, MoVO<sub>5</sub> e MoO<sub>3</sub> sendo formadas em todos os casos (Figura 24). No entanto, os catalisadores após a reação apresentaram formação de quantidades diferentes para cada fase (Tabela 7). Ambos os sítios ativos ácidos e redox são necessários para efetuar a desidratação oxidativa do glicerol, porém a produção de ácido acrílico parece depender principalmente do estabelecimento de um equilíbrio adequado das fases reduzida e oxidada (Figura 25). A produtividade máxima é alcançada em uma razão MoVO<sub>5</sub>/Mo<sub>4,65</sub>V<sub>0,35</sub>O<sub>14</sub> em torno de 1. As medidas de XANES (Tabela 8, Figura 27) mostraram que quando a reação é feita em 100% de O<sub>2</sub> a 320°C, o catalisador MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) apresentou 43% de V<sup>4+</sup>. Embora este catalisador contenha uma menor quantidade de V<sup>4+</sup> em comparação com os outros catalisadores, ele proporcionou uma maior seletividade para ácido acrílico. Estes resultados sugerem que V<sup>4+</sup> em excesso não beneficiou a formação de ácido acrílico. No entanto, o equilíbrio entre V<sup>4+</sup> e V<sup>5+</sup> pareceu ser necessário, devido principalmente a labilidade resultante dessa variação para o O<sub>2</sub>. Já foi relatado em alguns trabalhos que a presença de V<sup>4+</sup> estabiliza o íon intermediário acrilato e que se a adsorção de acrilato for prejudicada, ele pode ser oxidado a CO<sub>2</sub>.<sup>69,70</sup>

As análises termogravimétricas realizadas para os catalisadores após a reação (Figura 26) revelaram diferenças na temperatura inicial de reoxidação para os catalisadores tratados termicamente em N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Para os catalisadores tratados termicamente em atmosfera inerte, a oxidação do V<sup>4+</sup> para V<sup>5+</sup> começa em uma temperatura maior que a temperatura da reação catalítica (320°C), no qual está associada com uma quantidade maior da fase cristalina reduzida MoVO<sub>5</sub>. Para os catalisadores MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)-20% e MoV-N<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)-20%, a temperatura de reoxidação foi significativamente menor que a temperatura da reação catalítica, favorecendo a oxidação do V<sup>4+</sup> para V<sup>5+</sup>, no qual pode ser associado com a maior formação da fase oxidada Mo<sub>4,65</sub>V<sub>0,35</sub>O<sub>14</sub>. O catalisador MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)-100% a temperatura de reoxidação muito próxima da temperatura da reação catalítica, que pode explicar as quantidades similares das fases oxidadas e reduzidas vistas na quantificação de fases pelo método de Rietveld.

As análises de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>) do catalisador MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) antes e após a reação catalítica (Figura 28) revelaram que a acidez

após as 6 horas de reação diminui, onde o total de sítios ácidos cai de 38,9 para 21,9  $\mu\text{mol NH}_3\cdot\text{g}^{-1}$ . Este resultado já era esperado, pois através das medidas de XANES foi visto que a quantidade de  $\text{V}^{+4}$  aumenta nos catalisadores após a reação comparado ao antes da reação. Mais  $\text{V}^{+4}$  leva à redução dos sítios de  $\text{V}^{+5}$ , o que diminui a acidez do catalisador. De acordo com *Possato e colaboradores*<sup>42</sup> e *Takita e colaboradores*<sup>71</sup>, a razão para a redução dos sítios ácidos é a influência do vapor de água durante a reação, onde a molécula de água pode dissociar-se na superfície do catalisador tornando o oxigênio mais disponível para a reação, o que reduz os sítios de  $\text{V}^{+5}$  e diminui a acidez do catalisador.

A Tabela 9 mostra uma comparação dos resultados da parte 1 deste trabalho com outros da literatura para a reação de desidratação oxidativa do glicerol para ácido acrílico em fase gás, usando catalisadores sólidos ácidos. O melhor resultado alcançado nesta primeira parte do trabalho foi de 33,5%, maior que a maioria dos resultados da literatura e o melhor resultado alcançado até hoje para os catalisadores a base de Mo-V-O (até agora apenas três trabalhos foram publicados na literatura<sup>33,36,42</sup>). Infelizmente, todos os catalisadores, independente das condições (temperatura ou composição do gás de reação), apresentaram formação de  $\text{CO}_x$  acima de 50% e acredita-se que é devido à oxidação do glicerol e do ácido acrílico causado pela presença de sítios de vanádio<sup>72</sup>, o que é inevitável como já foi relatado em vários estudos (Tabela 9). Apesar da formação de  $\text{CO}_x$  para o melhor resultado catalítico ser alto (em torno de 60%), o ácido acrílico foi o produto condensado mais abundante formado (33,5%) com uma menor formação de produtos secundários (< 4%) e 100% de conversão, não apresentando desativação após 6 horas. *Possato e colaboradores*<sup>42</sup> apresentaram um catalisador a base de Mo-V-O para a desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico com seletividade de 32% e 20% de seletividade para  $\text{CO}_x$ , no entanto, o catalisador desativa após as 8 horas de reação e na última hora a seletividade para ácido acrílico está em torno de 5% e a seletividade para  $\text{CO}_x$  em torno de 80%. Apenas quando a reação é conduzida sob um fluxo de gás de 100% de  $\text{O}_2$  o catalisador não desativa, mantendo a seletividade para ácido acrílico em 28% e seletividade para  $\text{CO}_x$  em torno de 60%. Isto mostra que o catalisador apresentado neste trabalho ainda é o melhor resultado alcançado em termos de conversão de glicerol, seletividade para ácido acrílico e estabilidade sem desativação para óxidos mistos de vanádio e molibdênio na literatura.

**Tabela 9** - Comparação entre os resultados da literatura e os resultados da parte 1 deste trabalho para a reação de desidratação oxidativa do glicerol em ácido acrílico, conversão do glicerol e seletividade para CO<sub>x</sub>.

Catalisador	Conversão do glicerol (%)	Seletividade para ác. acr. (%)	Seletiv. CO <sub>x</sub> (%)	Ref.
MoV/SiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	12	55,6	24
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MFI	100	17	> 60	41
Mo-V-O	95	20,1	40	36
W-V-O	100	23,7	54,7	33
W-V-O	100	26	47	26
Mo-V-O	100	26,3	35,1	33
Mo-V-Te-Nb-O	99,6	28,4	44,8	33
Mo-V-O	94	32	20	42
<b>Mo-V-O</b>	<b>100</b>	<b>33,5</b>	<b>59</b>	<b>Parte 1</b> <sup>73</sup>
W-V-Nb-O	100	33,7	42,7	32
W-V-Nb-O	100	51	35	43
<b>Mo-V-O</b>	<b>100</b>	<b>56</b>	<b>36,3</b>	<b>Parte 2</b>
2.5wt% PO <sub>4</sub> /W <sub>2,2</sub> V <sub>0,4</sub> Nb <sub>2,4</sub> O <sub>14</sub>	100	59,2	22,3	32
Cs(VO) <sub>0,2</sub> (PMo) <sub>0,5</sub> (PW) <sub>0,5</sub>	100	60	13,2	39
Vanadosilicatos	93,6	85,4	10	40

Fonte: O autor.

- **Parte 2**

### Caracterizações dos catalisadores

Os materiais porosos foram inicialmente submetidos a caracterizações para avaliar a formação dos poros, tais como a fisissorção de nitrogênio, porosimetria de mercúrio e a picnometria de hélio. Os resultados para cada amostra podem ser vistos na Tabela 10 e na Figura 29. O catalisador nomeado como “referência” se refere ao MoV-O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>), escolhido devido aos bons resultados demonstrados na Parte 1.

Através destes resultados constata-se que para os três tipos diferentes de tensoativos utilizados (catiônico, aniônico e não iônico) houve a formação de macroporos, observado através da porosimetria de mercúrio (Figura 29), em que a região que ocorre a maior quantidade de distribuição de volume de poros está na faixa do macroporos (> 50 nm). Por essa razão observou-se através da fisissorção de nitrogênio uma baixa área BET, já que esta técnica proporciona uma investigação na região dos micro e mesoporos, sendo que estes catalisadores possuem apenas macroporos. Na região acima dos 10µm de diâmetro, vê-se uma quantidade de volume de poros, no qual acredita-se estar associado a poros inter cristalinos.

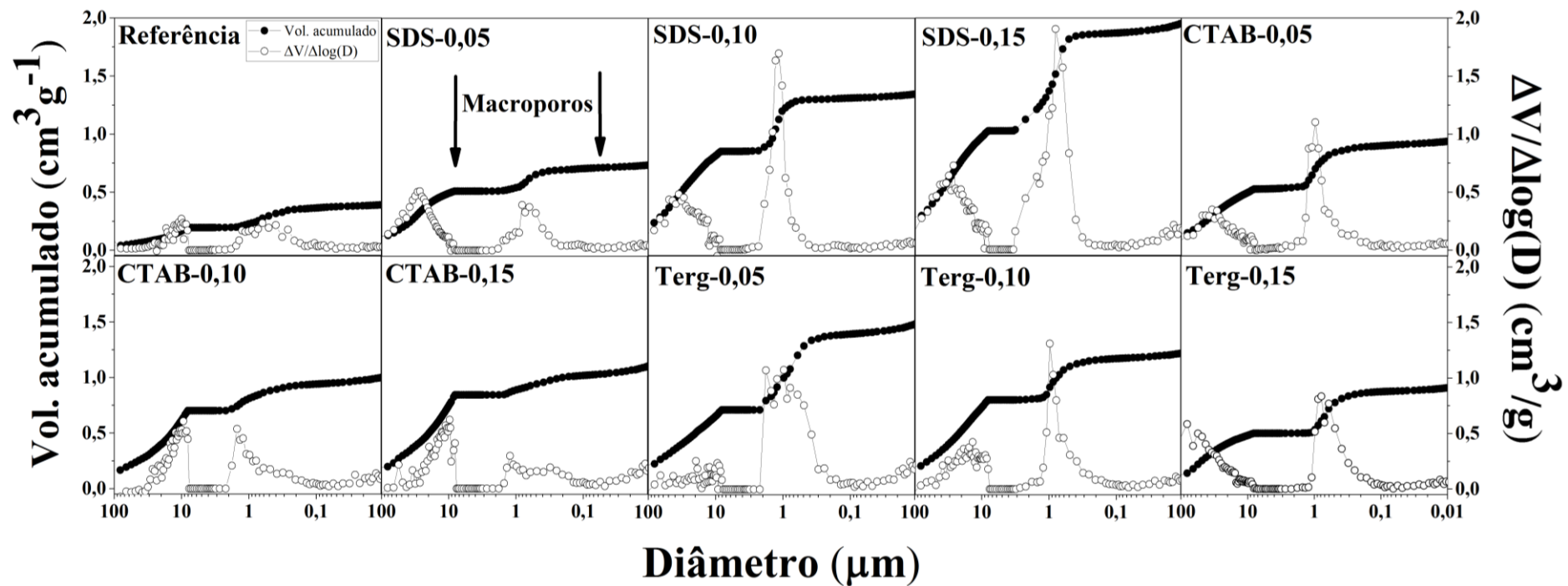
Dentre os tensoativos utilizados, nota-se que o dodecil sulfato de sódio (SDS) possui uma clara distinção na distribuição do tamanho dos poros ao comparar as três frações tensoativo/(Mo+V), demonstrando que quanto maior é esta fração, maior é o volume de poros. Já o CTAB apresentou uma variação pequena no volume de macroporos formados, diminuindo o mesmo conforme aumentou-se a razão tensoativo/(Mo+V). O Tergitol apresentou um comportamento semelhante ao do CTAB, pois ao aumentar a razão tensoativo/(Mo+V), observou-se uma diminuição do volume dos poros bastante considerável.

**Tabela 10** - Picnometria de He e Fisissorção de N<sub>2</sub> para os catalisadores porosos e para a referência.

	<b>Picnometria de He</b>	<b>Porosimetria de Hg</b>	<b>Fisissorção de N<sub>2</sub></b>
<b>Amostra</b>	<b>% de porosidade</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>
Referência	69,3	0,22	11,4
SDS-0,05	67,0	0,27	3,9
SDS-0,10	82,7	1,21	1,4
SDS-0,15	88,9	1,85	1,9
CTAB-0,05	79,2	0,75	2,6
CTAB-0,10	77,9	0,51	5,9
CTAB-0,15	81,1	0,23	2,7
Terg-0,05	81,0	1,55	3,7
Terg-0,10	84,0	0,60	4,4
Terg-0,15	82,2	0,49	1,0

**Fonte:** O autor.

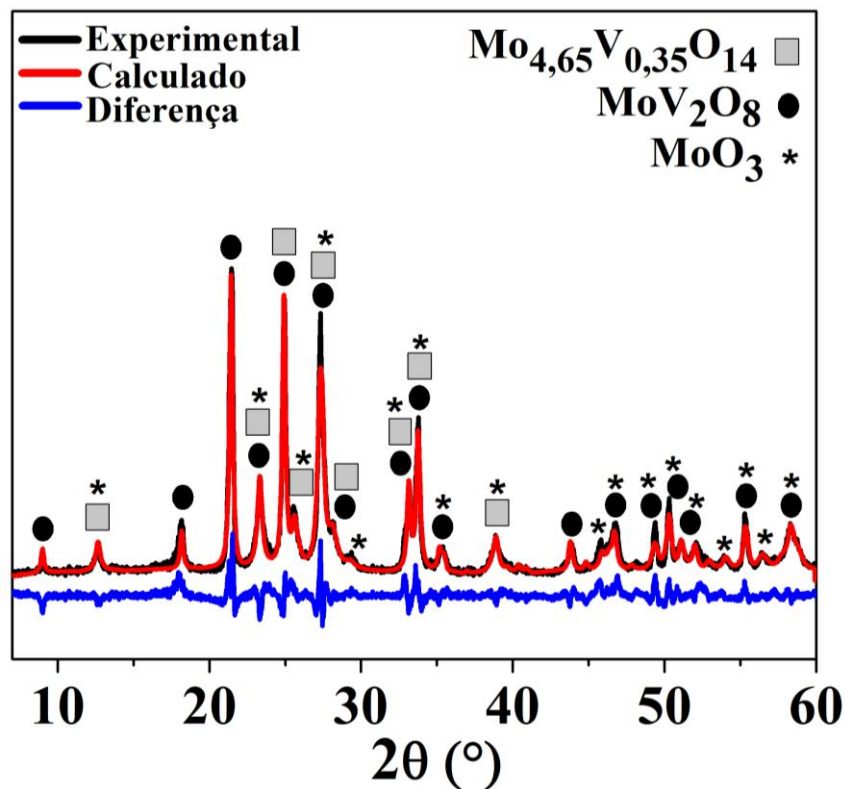
Através dos resultados de picnometria de hélio pode-se observar uma concordância com os resultados obtidos pela porosimetria de mercúrio, já que para as amostras feitas com SDS a porcentagem de porosidade aumenta com o aumento da razão tensoativo/(Mo+V). Para as amostras feitas com CTAB e Tergitol observou-se uma porcentagem de porosidade bastante semelhante para os três, apesar do volume e poros para ambos diminuir com o aumento da razão tensoativo/(Mo+V).



**Figura 29** - Porosimetria de Hg para os catalisadores porosos e para a referência.

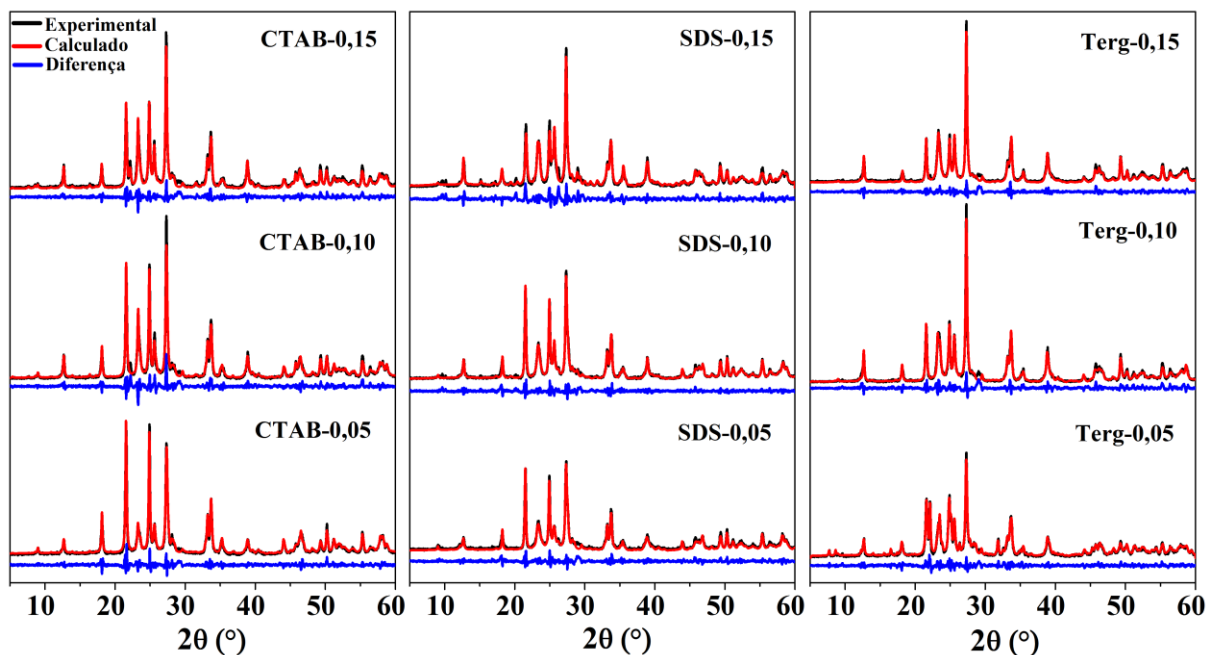
Fonte: O autor.

Submeteu-se os catalisadores após o tratamento térmico a 500°C a difração de raios-X para analisar a formação de fases e compará-las com a amostra referência. Pelos dados obtidos, nota-se que ocorreu a formação das mesmas fases que as observadas na referência (Figura 30) para todas as amostras sintetizadas com tensoativos, são elas  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Mo}_{4,65}\text{V}_{0,35}\text{O}_{14}$  e  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  (Figura 31). Este resultado indica que a adição dos tensoativos, independentes da natureza dos mesmos, não influenciaram na formação de fases dos catalisadores já que foram as mesmas vistas no catalisador referência, mesmo após as amostras terem sido calcinadas e os tensoativos retirados. Embora tenhamos identificado as fases presentes em todos os catalisadores, já foi visto em outros estudos <sup>72,74</sup> que as fases presentes nos catalisadores antes dos mesmos serem submetidos a reação catalítica podem não ter relação com a atividade catalítica, pois as fases ativas do catalisador podem ser formadas no ambiente reacional.



**Figura 30** - Difração de raios-X com as fases indexadas e com refinamento Rietveld para a amostra referência. Os resultados do refinamento são mostrados em vermelho e a diferença para o valor medido em azul.

**Fonte:** O autor.

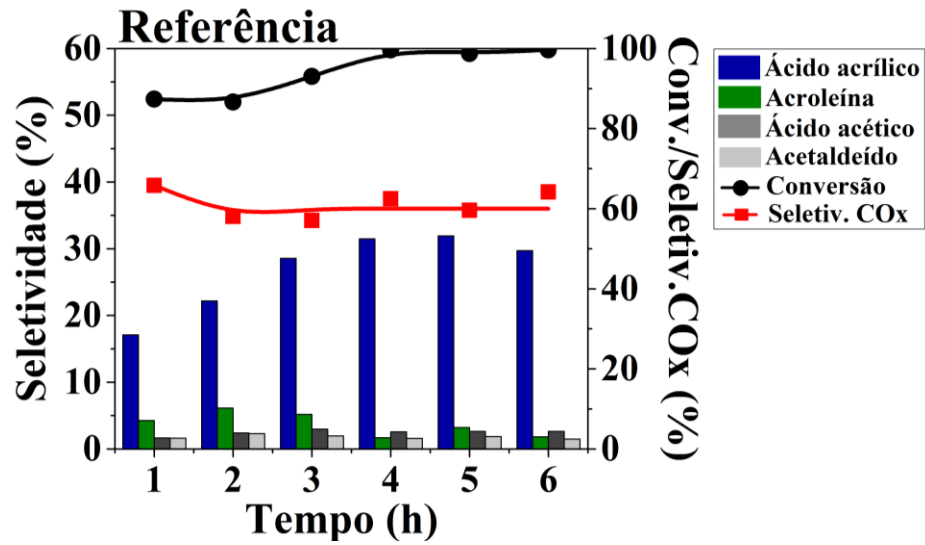


**Figura 31** - Difração de raios-X para os catalisadores porosos com refinamento Rietveld. Os resultados do refinamento são mostrados em vermelho e a diferença para o valor medido em azul.

**Fonte:** O autor.

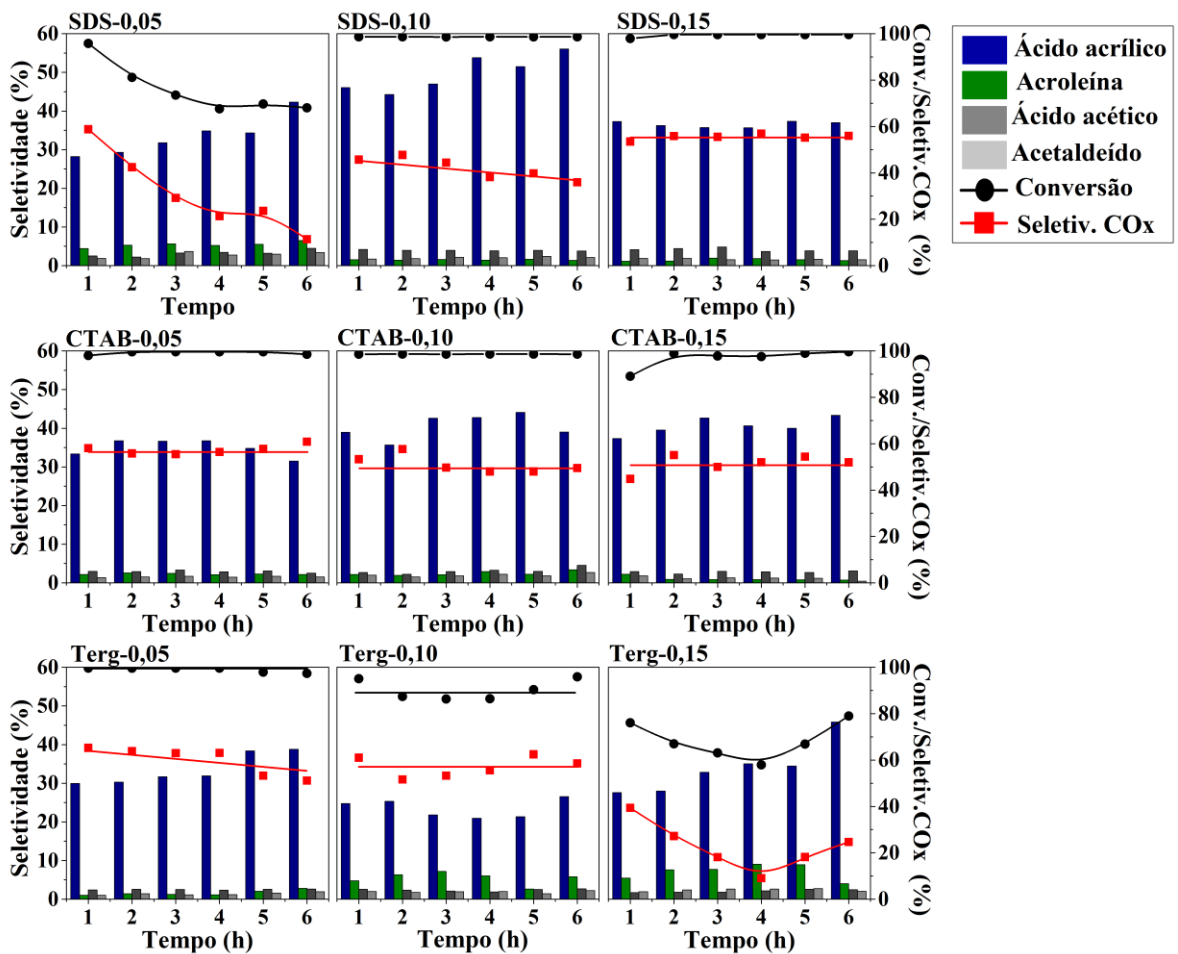
Realizou-se um estudo catalítico das amostras na reação de desidratação oxidativa do glicerol nas melhores condições que resultaram nos melhores resultados encontradas na Parte 1 deste trabalho, sendo eles a temperatura de 320°C e com gás de arraste na reação composto por 100% de oxigênio durante 6 h, a fim de também investigar a estabilidade catalítica dos mesmos. As Figuras 32 e 33 mostram os resultados catalíticos encontrados para a referência e para os catalisadores porosos, respectivamente, em termos conversão do glicerol, seletividade para CO<sub>x</sub> e de seletividade para ácido acrílico, acroleína, ácido acético e acetaldeído. Houve também a formação de outros produtos como o propanal, álcool alílico, 3-hidroxiopropanal e ácido propiônico, porém como a quantidade formada dos mesmos foi muito pequena (soma < 3 %), elas não foram representadas nas figuras.

Pelos resultados da Figura 33 observa-se que quase todos os catalisadores apresentaram resultados em termos de seletividade para ácido acrílico superior a seletividade máxima encontrada para a amostra referência (31,5 %), o que já mostra que o objetivo de aumentar a seletividade para ácido acrílico foi alcançado. Pode-se associar esse aumento da atividade catalítica ao fato de que quando a porosidade do material é aumentada ao serem criados os macroporos, o transporte de massa e a difusão dos gases pelo material é facilitada.



**Figura 32** - Resultados catalíticos para 6 horas de reação a 320°C sob fluxo de 100% de O<sub>2</sub> para a amostra referência.

Fonte: O autor.



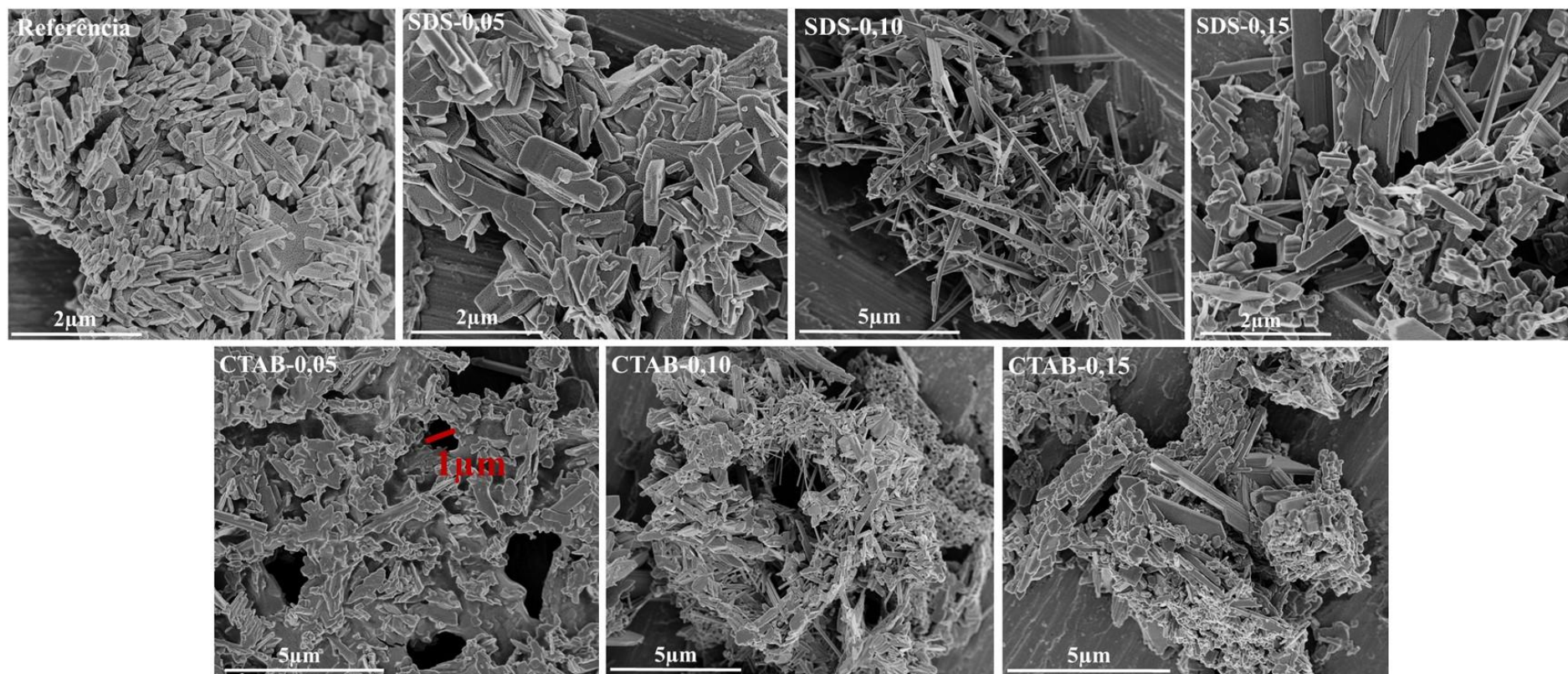
**Figura 33** - Resultados catalíticos para 6 horas de reação a 320°C sob fluxo de 100% de O<sub>2</sub> para os catalisadores porosos.

Fonte: O autor.

O melhor resultado catalítico obtido dentre todos, foi para a amostra SDS-0,10, chegando na sexta hora de reação a uma seletividade de 56 %, 100 % de conversão e 36,3 % de seletividade para CO<sub>x</sub>, sendo todos estes resultados melhores que os da referência. Ao comparar com alguns trabalhos da literatura (Tabela 9), vemos que este catalisador é um dos que se obtiveram os melhores resultados em termos de seletividade para ácido acrílico. Além do mais, dentro dos catalisadores a base de Mo-V-O, este resultado é até mesmo melhor que o resultado alcançado na primeira parte deste trabalho, publicado recentemente na literatura.<sup>73</sup>

Ao efetuar uma análise mais minuciosa dos resultados para cada tensoativo, observa-se algumas diferenças. No caso do uso do SDS, apesar do mesmo aumentar volume de poros dos catalisadores, conforme se aumentou a razão tensoativo/(Mo+V), o aumento da atividade catalítica não acompanhou este aumento, sendo a razão 0,10 a que se obteve o melhor resultado (56 % de seletividade para ácido acrílico). Para as amostras sintetizadas com CTAB ocorreu o oposto, quanto maior a razão tensoativo/(Mo+V) menor o volume de poros e a razão 0,10 também foi o melhor resultado dentre os 3 (44% de seletividade para ácido acrílico e 100% de conversão). Com o uso do Tergitol ocorreu o mesmo comportamento que do CTAB, porém a razão com o melhor resultado foi a 0,15 (45% de seletividade para ácido acrílico e 80% de conversão).

Os catalisadores foram submetidos também a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 34 observa-se as imagens referentes a amostra de referência e das amostras sintetizadas com CTAB e SDS, sendo elas as que apresentaram os melhores resultados catalíticos. Pelas imagens pode-se perceber algumas diferenças interessantes entre elas, como por exemplo, que as amostras CTAB-0,10 e SDS-0,10 foram as únicas que apresentaram uma grande formação morfológica de agulhas, os outros catalisadores apresentaram formas mais semelhantes com as da referência porém com um maior espaçamento entre elas, além de uma nítida formação de poros, que pode-se considerar como sendo os macroporos, detectados pela porosimetria de mercúrio. Como exemplo, para a imagem da amostra CTAB-0,15 foi feita a medida do tamanho de um dos poros formados e observou-se que o mesmo mede 1µm ou 1000nm, sendo considerado assim como um macroporo (> 50nm). O desempenho catalítico superior dessas amostras em relação a amostra referência pode estar associado a formação dos macroporos juntamente com a possível formação de superfícies ativas devido a adição dos tensoativos na síntese, o que pode ter elevado o potencial redox dos catalisadores porosos.

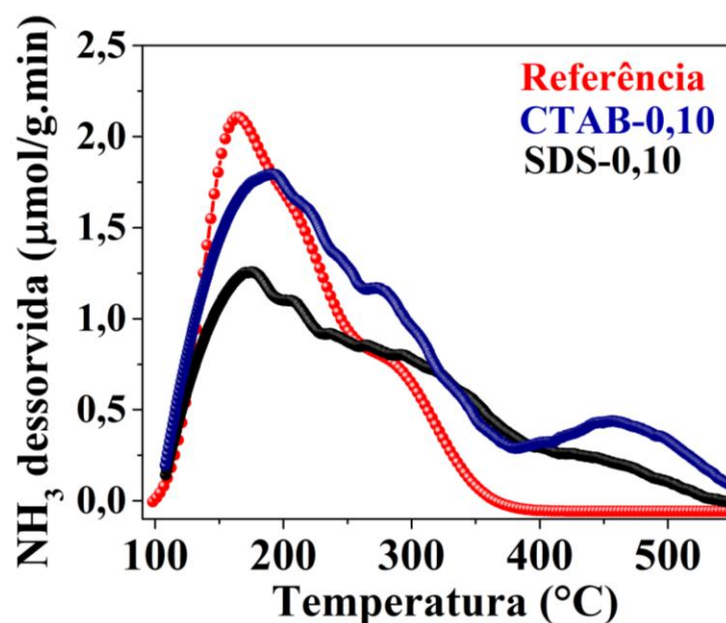


**Figura 34** - Microscopia eletrônica de varredura para a referência e para os catalisadores sintetizados com Dodecil sulfato de sódio (SDS) e Brometo de cetil trimetil amônio (CTAB).

**Fonte:** O autor.

Em um trabalho feito por Ishikawa e colaboradores<sup>75</sup> observou-se que a adição do tensoativo dodecil sulfato de sódio (SDS) leva a uma formação de bastões mais finos do que o do catalisador sem SDS, demonstrando uma observação feita por Liu e colaboradores em diversos trabalhos<sup>76-79</sup>, de que a adição do SDS aumenta a supersaturação e diminui a energia de interface do núcleo, o que induz a formação mais fácil de núcleos de cristais. Ou seja, no caso deste trabalho a adição de SDS e do CTAB facilitou a formação dos bastões como visto na microscopia (Figura 34), porém acredita-se que 0,10 seja o valor ideal para que essa formação ocorra, pois em 0,05 e em 0,15 não foram observados os bastões.

A Figura 35 e a Tabela 11 mostram os resultados de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>) referentes a amostra referência e aos catalisadores que apresentaram os melhores resultados catalíticos (CTAB-0,10 e SDS-0,10). Ao comparar os resultados destes catalisadores com a referência podemos observar que houve uma pequena diminuição na quantidade de sítios totais, principalmente para o catalisador SDS-0,10, porém para os dois catalisadores porosos houve um aumento na quantidade de sítios mais fortes (> 300°C). Apesar de ser observado uma diferença nesses resultados com a referência, os valores de acidez são baixos e provavelmente devido a isso, não significativo para os resultados catalíticos, mostrando que a etapa determinante no caso desses materiais para esta reação é a etapa de oxidação.



**Figura 35** - Dessorção de amônia a temperatura programada para a referência, CTAB-0,10 e SDS-0,10.

**Fonte:** O autor.

**Tabela 11** - Quantificação dos sítios ácidos através da dessorção de amônia a temperatura programada.

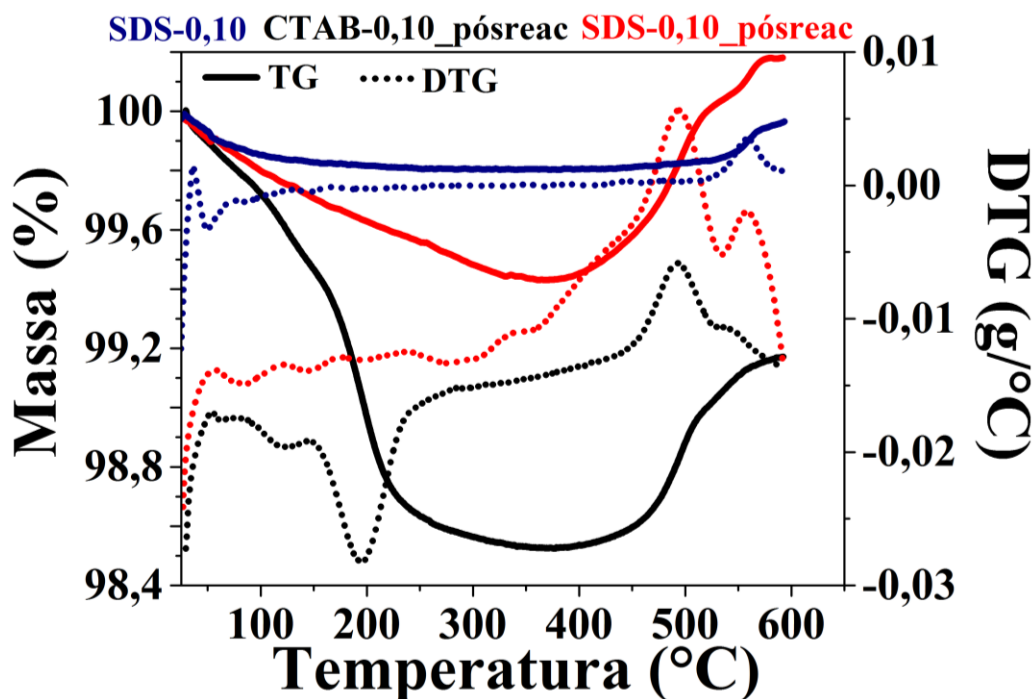
Catalisadores	TPD-NH <sub>3</sub>			
	Fraco ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	Médio ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	Forte ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) <sup>c</sup>	Total ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )
Referência	17,5(45%)	19,8(51%)	1,6(4%)	38,9
CTAB-0,10	12,0(36%)	13,0(38%)	8,9(26%)	33,9
SDS-0,10	8,9(33%)	9,5(35%)	8,6(32%)	27,0

*Força ácida: <sup>a</sup>Fraco (100-200°C), <sup>b</sup>Médio (200-300°C) e <sup>c</sup>Forte (>300°C)*

**Fonte:** O autor.

Após realizadas as reações catalíticas, as amostras foram submetidas a análises de difração de raios-X e termogravimetria para avaliar o seu comportamento. As amostras CTAB-0,10 e SDS-0,10 foram as escolhidas por terem obtido os dois melhores resultados em termos de seletividade para ácido acrílico, com isso, elas foram nomeadas após a reação como CTAB-0,10\_pósreac e SDS-0,10\_pósreac.

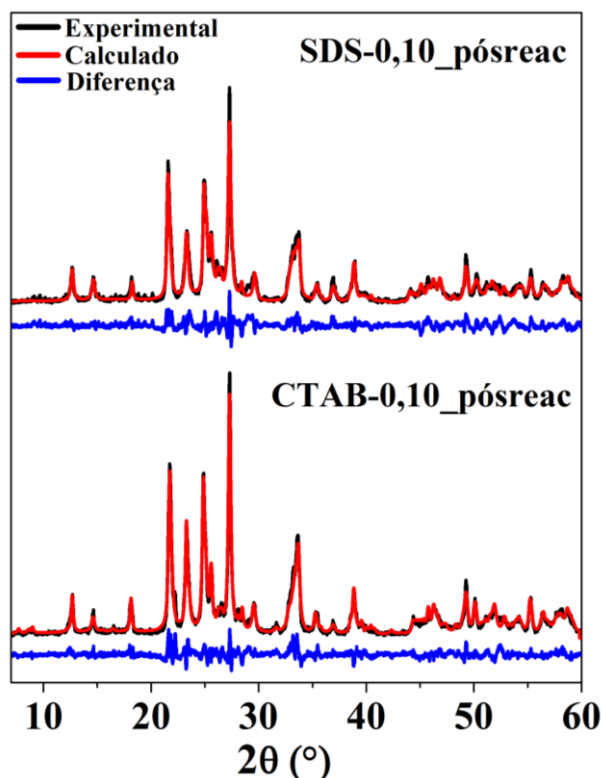
A Figura 36 mostra as curvas de termogravimetria (TG) e de sua derivada (DTG). Pelos resultados obtidos pode-se observar que os dois catalisadores apresentaram um comportamento bastante semelhante, sem formação de coque e com perdas de massa até em torno de 300°C referentes a água dessorvida, seguido de um ganho de massa ao final referente a oxidação  $V^{+4}/V^{+5}$ . Como já foi citado na Parte 1 deste trabalho, a não formação de coque ocorre devido principalmente à alimentação do reator com O<sub>2</sub> que inibe a formação do coque, devido a oxidação dele e também acredita-se que a acroleína se converte muito rapidamente em ácido acrílico que não chega a dar tempo de ocorrer a formação do coque.<sup>72</sup> A amostra SDS-0,10 também foi analisada e inserida na figura como forma de comparação (curva azul), para mostrar que praticamente não houve perdas de massa significativas, apenas no começo referentes a pequenas quantidades de água fisissorvida e um pequeno ganho de massa no fim também, referentes a poucas oxidações  $V^{+4}/V^{+5}$ .



**Figura 36** - Curvas de TG e DTG para os catalisadores após a reação catalítica.

Fonte: O autor.

A Figura 37 mostra os resultados de difração de raio-X para os catalisadores após a reação catalítica. Realizou-se a quantificação das fases presentes através do método de refinamento de Rietveld, onde se observou a presença de 4 fases distintas, sendo que dentre elas 3 são as mesmas observadas antes da reação ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Mo}_{4,65}\text{V}_{0,35}\text{O}_{14}$  e  $\text{MoV}_2\text{O}_8$ ) e uma nova foi observada ( $\text{MoVO}_5$ ). A Tabela 12 traz os dados das quantificações das fases realizadas. Se realizarmos a mesma comparação feita na parte 1 deste trabalho da razão entre fases que contém  $\text{V}^{+4}$  e  $\text{V}^{+5}$ , vê-se uma razão praticamente igual entre os catalisadores, sendo assim, o motivo da diferença em termos catalíticos para estas amostras não pode ser explicado pela razão entre as fases como foi feito na parte 1 deste trabalho, já que não houve quase diferença entre ambas.



**Figura 37** - Difração de raios-X com refinamento pelo método de Rietveld para os catalisadores porosos após a reação catalítica.

**Fonte:** O autor.

**Tabela 12** - Dados da quantificação pelo método de Rietveld para as amostras após a reação catalítica.

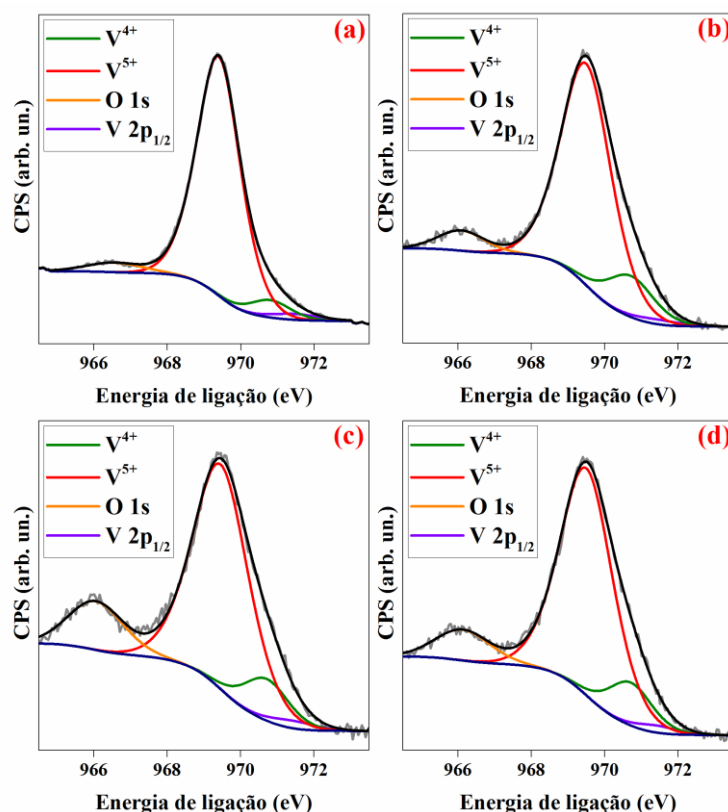
Catalisador	% de fase presente				Razão
	MoVO <sub>5</sub>	Mo <sub>4,65</sub> V <sub>0,35</sub> O <sub>14</sub>	MoO <sub>3</sub>	MoV <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	V <sup>4+</sup> /V <sup>5+</sup> *
SDS-0,10_pósreac	53,69	18,94	15,74	11,62	1,75
CTAB-0,10_pósreac	48,64	10,86	22,88	17,61	1,70

\*Razão entre as fases cristalinas que contém V<sup>4+</sup> (MoVO<sub>5</sub>) e V<sup>5+</sup> (Mo<sub>4,65</sub>V<sub>0,35</sub>O<sub>14</sub> e MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub>).

**Fonte:** O autor.

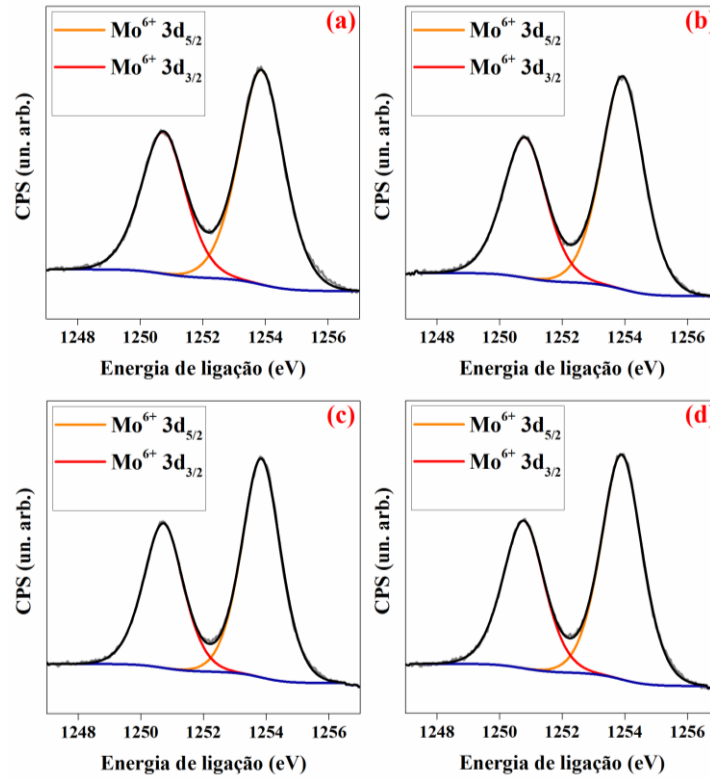
Os espectros de XPS para o vanádio (V 2p), molibdênio (Mo 3d) e oxigênio (O 1s) para os óxidos puros de vanádio e molibdênio, o óxido misto de referência e os catalisadores SDS-0,10 e CTAB-0,10 são mostrados nas Figuras 38, 39 e 40, respectivamente. Na Figura 38 nota-se um perfil muito parecido entre o óxido de vanádio e a referência com as amostras SDS-0,10 e CTAB-0,10. A distribuição das espécies de vanádio na superfície dos materiais, calculada através dos espectros de XPS dos materiais (Tabela 13) confirma que a introdução de ambos os surfactantes na síntese não altera significativamente a o equilíbrio V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> dos catalisadores. Os espectros de XPS na região do Mo 3d (Figura 39) mostraram que, tanto no óxido misto de referência como nos materiais sintetizados com os surfactantes, somente é encontrado

molibdênio no estado de oxidação +6 na superfície dos mesmos. Analisando os espectros na região do O 1s nota-se uma diminuição significativa das ligações O-H das amostras porosas em relação a referência, o que podemos associar com a queda na acidez já vista pela dessorção de amônia. Notou-se também a diminuição significativa (~10%) nas ligações O-V da amostra SDS-0,10 em relação ao óxido misto de referência. A ausência dessas ligações pode estar relacionada a uma menor incorporação do vanádio na estrutura desses materiais. Em contrapartida a menor incorporação de vanádio, esse catalisador apresentou uma porosidade elevada em relação ao CTAB-0,10, quando comparados os volumes de poros obtidos por porosimetria de Hg desses materiais, e também foi o mais seletivo para a formação de ácido acrílico dentre os materiais estudados, mostrando a contribuição positiva da porosidade na acessibilidade aos sítios ativos, mesmo que estes se apresentem em menor quantidade no catalisador.



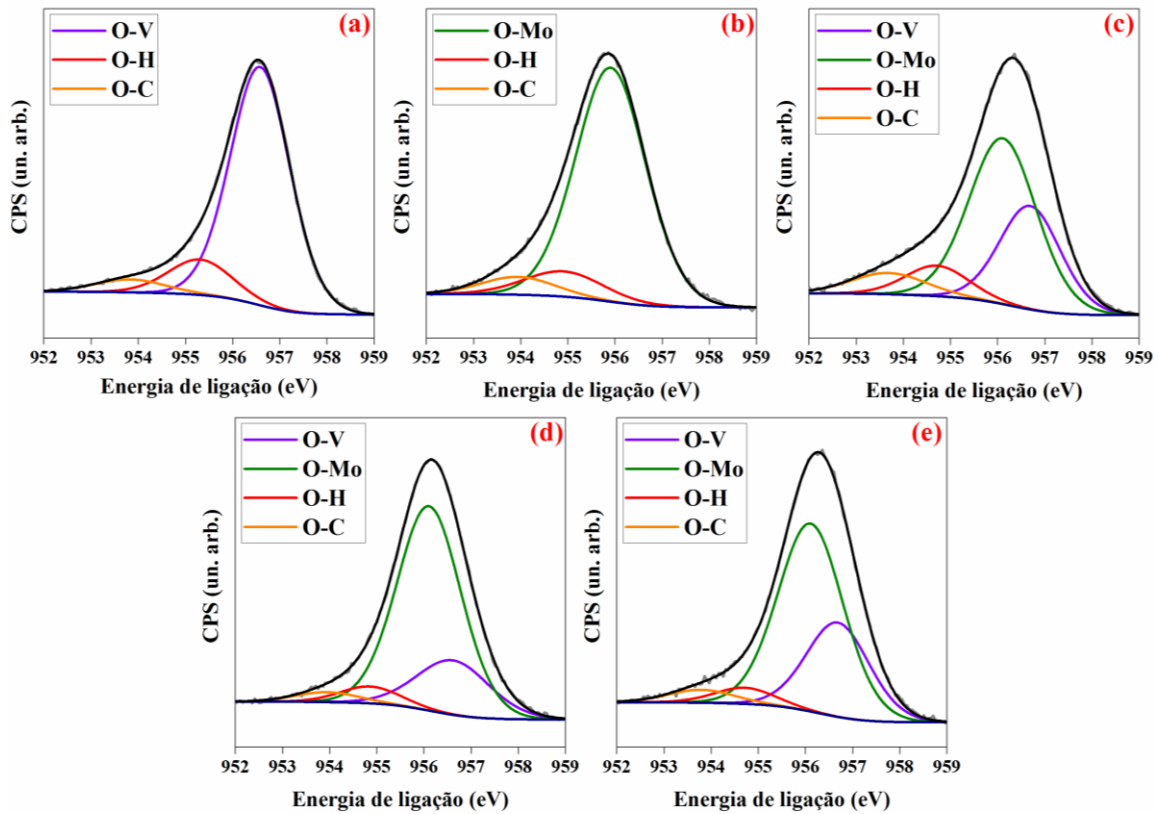
**Figura 38** - Espectros de XPS V2p para os catalisadores (a) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (b) Referência, (c) SDS-0,10 e (d) CTAB-0,10.

**Fonte:** O autor.



**Figura 39** - Espectros de XPS Mo3d para os catalisadores (a) MoO<sub>3</sub>, (b) Referência, (c) SDS-0,10 e (d) CTAB-0,10.

**Fonte:** O autor.



**Figura 40** - Espectros de XPS O1s para os catalisadores (a) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (b) MoO<sub>3</sub>, (c) Referência, (d) SDS-0,10 e (e) CTAB-0,10.

**Fonte:** O autor.

**Tabela 13** - Distribuição das espécies de vanádio, molibdênio e oxigênio na superfície dos catalisadores.

Amostra	Vanádio (%)		Molibdênio (%)	Oxigênio (%)			
	V <sup>4+</sup>	V <sup>5+</sup>	Mo <sup>6+</sup>	O-C	O-H	O-V	O-Mo
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,3	93,7	100	5,0	13,0	82,0	-
MoO <sub>3</sub>	-	-	100	6,6	10,1	-	83,3
Referência	14,5	85,5	100	7,5	9,2	30,0	53,3
SDS-0,10	12,8	87,2	100	3,4	5,4	20,9	70,3
CTAB-0,10	13,3	86,7	100	4,2	4,8	29,5	61,5

**Fonte:** O autor.

A partir de todas as análises realizadas nota-se que os catalisadores SDS-0,10 e CTAB-0,10, que obtiveram os dois melhores resultados catalíticos, apresentaram resultados distintos entre si em termos de seletividade para ácido acrílico, sendo o SDS-0,10 com o melhor resultado, devido principalmente a uma maior porosidade do mesmo, tanto em termos de volume de poros quanto de porosidade total, comparado ao do CTAB-0,10 (Tabela 10). Outra diferença encontrada foi na medida de acidez dos catalisadores, onde o catalisador SDS-0,10 apresentou em termos de porcentagem em relação a quantidade de sítios ácidos totais, uma quantidade maior de sítios ácidos mais fortes, o que pode estar relacionado também a atividade catalítica superior deste catalisador. Outras análises realizadas como a termogravimetria e a quantificação das fases após a reação, apresentaram resultados bastante semelhantes para ambos, o que indica que a superioridade catalítica do SDS-0,10 em relação ao CTAB-0,10 está realmente relacionada principalmente com a porosidade deste catalisador e com a possível formação de superfícies ativas devido a adição dos tensoativos na síntese.

Em dois de seus trabalhos publicados na literatura Ishikawa e colaboradores<sup>56,75</sup> sintetizam o catalisador Mo<sub>3</sub>VO<sub>x</sub> com o tensoativo SDS em diferentes razões SDS / (Mo+V) e os avaliaram na oxidação do etano, propano e acroleína, observando o efeito da temperatura de síntese e da razão do tensoativo utilizado. Neste trabalho ele observa que a conversão da acroleína é dependente da área externa, ou seja, foi visto que ao aumentar a área externa do catalisador a conversão da acroleína aumentava, porém o aumento percebido na área externa dos catalisadores foi muito baixo, com uma variação de 5,9 a 15,4 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, comparável aos resultados encontrados na Tabela 10. Os trabalhos de Ishikawa não exploraram a possível formação dos macroporos e seu efeito na seletividade dos produtos, diferente do que é feito neste trabalho na transformação do glicerol em ácido acrílico, o que foi uma das motivações para esta Parte 2 deste trabalho.

### 3 CONCLUSÃO

Os óxidos mistos de vanádio e molibdênio foram preparados e tratados termicamente em diferentes atmosferas. Devido a composição de fase variada, não foi possível estabelecer uma relação direta entre a estrutura do óxido misto e a atividade catalítica. No entanto, os catalisadores mais ativos, aqueles tratados termicamente em O<sub>2</sub>, apresentaram o melhor desempenho catalítico em termos de seletividade para ácido acrílico, sendo que eles apresentaram aproximadamente 45 % da fase cristalina Mo<sub>0,65</sub>V<sub>0,35</sub>O<sub>14</sub>, que estava ausente nos catalisadores tratados termicamente em N<sub>2</sub>. Verificou-se que as reações realizadas a 320 °C, com fluxo de gás composto por 100% de O<sub>2</sub>, proporcionaram a maior seletividade para ácido acrílico e melhor estabilidade do catalisador a longo prazo, além de que os catalisadores tratados termicamente em oxigênio apresentam as melhores seletividades, atingindo 33,5 % de seletividade para ácido acrílico. A explicação para isto foi que um fluxo de gás rico em O<sub>2</sub> resultou na formação de um equilíbrio adequado para as fases de óxidos mistos contendo V<sup>4+</sup> e V<sup>5+</sup> (MoVO<sub>5</sub> e Mo<sub>0,65</sub>V<sub>0,35</sub>O<sub>14</sub>, respectivamente). A evidência obtida nesta etapa deste estudo sobre as diferentes fases de óxidos mistos e o desempenho dos catalisadores na desidratação oxidativa do glicerol realça a importância do controle das atmosferas de síntese e calcinação destes materiais. A fim de buscar elevar os resultados catalíticos obtidos na primeira parte deste trabalho, utilizou-se das condições ideais de síntese e tratamento térmico para sintetizar óxidos mistos de vanádio e molibdênio poroso. Encontrou-se os melhores resultados em termos de seletividade para ácido acrílico para os catalisadores SDS-0,10 e CTAB-0,10, sendo o SDS-0,10 o melhor dentre eles (56% de seletividade para ácido acrílico e 100% de conversão), devido principalmente à sua maior porosidade e maior volume de macroporos, além de uma possível formação de superfícies ativas devido a adição dos tensoativos na síntese, o que poderia ser investigado através de outras técnicas de caracterização. Com estes resultados, pode-se dizer que os objetivos estipulados inicialmente foram alcançados.

## REFERÊNCIAS

- 1 CHHEDA, J. N.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 46, n. 38, p. 7164-7183, 2007.
- 2 HUBBERT, M. K. Energy from fossil fuels. **Science**, v. 108, n. 2823, p. 589-590, 1948.
- 3 BASKAR, G.; AISWARYA, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 496-504, 2016.
- 4 GALADIMA, A.; MURAZA, O. A review on glycerol valorization to acrolein over solid acid catalysts. **Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineer**, v. 67, p. 29-44, 2016.
- 5 McKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresources Technology**, v. 83, n. 1, p. 47-54, 2002.
- 6 MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. da; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
- 7 SUNDUS, F.; FAZAL, M. A.; MASJUKI, H. H. Tribology with biodiesel: a study on enhancing biodiesel stability and its fuel properties. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 399-412, 2017.
- 8 SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.
- 9 MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S. Química e sustentabilidade: novas fronteiras em biocombustíveis. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1483-1490, 2013.
- 10 TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; HEZAVEH, H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 28-59, 2014.
- 11 MOTA, C. J. A. Valorization of the glycerol by-product of biodiesel production. In: LUQUE, R.; MELERO, J. A. (Ed.). **Advances in biodiesel production: processes and technologies**. Oxford: Woodhead Publ., 2012. Chap. 10, p. 232-253. (Woodhead publishing series in energy, n. 39).
- 12 GHOLAMI, Z.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K. T. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 327-341, 2014.
- 13 KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; DUMEIGNIL, F. Recent developments in the field of catalytic dehydration of glycerol to acrolein. **ACS Catalysis**, v. 3, p. 1819-1834, 2013.
- 14 PAGLIARO, M.; ROSSI, M. Glycerol: properties and productions. In: \_\_\_\_\_. **The future of glycerol**. 2nd ed. Cambridge: RSC Publishing, c2010. Chap. 1, p. 1-28.

- 15 YANG, F.; HANNA, M. A.; SUN, R. Value-added uses for crude glycerol-a byproduct of biodiesel production. **Biotechnology Biofuels**, v. 5, p. 5-13, 2012.
- 16 BAGHERI, S.; JULKAPLI, N. M.; YEHYE, W. A. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 113-127, 2015.
- 17 FENG, X.; SUN, B.; YAO, Y.; SU, Q.; JI, W.; AU, C. Renewable production of acrylic acid and its derivative: new insights into the aldol condensation route over the vanadium phosphorus oxides. **Journal of Catalysis**, v. 314, p. 132-141, 2014.
- 18 BADISCHE ANILIN; SODA-FABRIK AKTTENGESCLLSCHAFT (Germany). W. Reppe; R. Stadler. **Process for producing acrylic acid**. US 3023237, 1 May 1959, 27 Feb. 1962.
- 19 GRASSELLI, R. K.; TRIFIRO, F. Acrolein and acrylic acid from biomass. **Rendiconti Lincei**, 2017. doi:10.1007/s12210-017-0610-6.
- 20 YUN, Y. S.; LEE, K. R.; PARK, H.; KIM, T. Y.; YUN, D.; HAN, J. W.; YI, J. Rational design of a bifunctional catalyst for the oxydehydration of glycerol: a combined theoretical and experimental study. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 82-94, 2014.
- 21 LIN, M. M. Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen. **Applied Catalysis A: General**, v. 207, n. 1/2, p. 1-16, 2001.
- 22 ICIS pricing. 2014. Disponível em: < [www.icis.com/about/price-reports](http://www.icis.com/about/price-reports)>. Acesso em: 28 jan. 2017.
- 23 THANASILP, S.; SCHWANK, J. W.; MEEYOO, V.; PENG PANICH, S.; HUNSOM, M. Preparation of supported POM catalysts for liquid phase oxydehydration of glycerol to acrylic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 380, p. 49-56, 2013.
- 24 LIU, L.; WANG, B.; DU, Y.; ZHONG, Z.; BORGNA, A. Bifunctional  $\text{Mo}_3\text{VO}_x/\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for one-step conversion of glycerol to acrylic acid: catalyst structural evolution and reaction pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174/175, p. 1-12, 2015.
- 25 KONAKA, A.; TAGO, T.; YOSHIKAWA, T.; NAKAMURA, A.; MASUDA, T. Conversion of glycerol into allyl alcohol over potassium-supported zirconia-iron oxide catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 146, p. 267-273, 2014.
- 26 SORIANO, M. D.; CONCEPCIÓN, P.; LÓPEZ-NIETO, J. M.; CAVANI, F.; GUIDETTI, S.; TREVISANUT, C. Tungsten-vanadium mixed oxides for the oxydehydration of glycerol into acrylic acid. **Green Chemistry**, v. 13, p. 2954-2962, 2011.
- 27 LIU, X.; CONTE, M. Catalytic oxygen activation versus autoxidation for industrial applications: a physicochemical approach. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 715-731, 2014.

- 28 HARTH, M. **Investigation of oxygen defect formation in supported vanadium oxide catalysts by impedance spectroscopy**. 2012. 113 f. Dissertation (Doktor der Ingenieurwissenschaften) - Fakultät III - Prozesswissenschaften, echnischen Universität Berlin, Berlin, 2012.
- 29 LIU, R.; WANG, T.; CAI, D.; JIN, Y. Highly efficient production of acrylic acid by sequential dehydration and oxidation of glycerol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 8667-8674, 2014.
- 30 WITSUTHAMMAKUL, A.; SOOKNOI, T. Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration-oxidation bed system. **Applied Catalysis A: General**, v. 413/414, p. 109-116, 2012.
- 31 LIU, F.; YUAN, W.; LI, T.; ZHANG, Z. Synthesis and electrochemical performance of mesoporous nickel oxide using mixed surfactant template. **Materials Research Innovation**, v. 19, p. 70-75, 2015.
- 32 OMATA, K.; MATSUMOTO, K.; MURAYAMA, T.; UEDA, W. Direct oxidative transformation of glycerol to acrylic acid over Nb-based complex metal oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 259, p. 205-212, 2015.
- 33 DELEPLANQUE, J.; DUBOIS, J. L.; DEVAUX, J. F.; UEDA, W. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 157, p. 351-358, 2010.
- 34 CHIEREGATO, A.; BASILE, F.; CONCEPCIÓN, P.; GUIDETTI, S.; LIOSI, G.; SORIANO, M. D.; TREVISANUT, C.; CAVANI, F.; LÓPEZ-NIETO, J. M. Glycerol oxidehydration into acrolein and acrylic acid over W/V/Nb bronzes with hexagonal structure. **Catalysis Today**, v. 197, p. 58-65, 2012.
- 35 WANG, F.; XU, J.; DUBOIS, J.; UEDA, W. Catalytic oxidative dehydration of glycerol over a catalyst with iron oxide domains embedded in an iron orthovanadate phase. **ChemSusChem**, v. 3, p. 1383-1389, 2010.
- 36 SHEN, L.; YIN, H.; WANG, A.; LU, X.; ZHANG, C. Gas phase oxidehydration of glycerol to acrylic acid over Mo/V and W/V oxide catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 168-177, 2014.
- 37 CHIEREGATO, A.; SORIANO, M. D.; BASILE, F.; LIOSI, G.; ZAMORA, S.; CONCEPCIÓN, P.; CAVANI, F.; LÓPEZ-NIETO, J. M. One-pot glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional catalysts: focus on the influence of the reaction parameters in respect to the catalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150/151, p. 37-46, 2014.
- 38 GIEBELER, L.; KAMPE, P.; WIRTH, A.; ADAMS, A. H.; KUNERT, J.; FUESS, H.; VOGEL, H. Structural changes of vanadium – molybdenum – tungsten mixed oxide catalysts during the selective oxidation of acrolein to acrylic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 259, p. 309-318, 2006.

- 39 LI, X.; ZHANG, Y. Oxidative dehydration of glycerol to acrylic acid over vanadium substituted cesium salts of keggin-type heteropolyacids. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 5, p. 2785-2791, 2016.
- 40 PAULA, A. S.; POSSATO, L. G.; RATERO, D. R.; CONTRO, J.; KEINAN-ADAMSKY, K.; SOARES, R. R.; GOOBES, G.; MARTINS, L.; NERY, J. G. One-step oxidehydration of glycerol to acrylic acid using ETS-10-like vanadosilicates. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 232, p. 151-160, 2016.
- 41 POSSATO, L. G.; CASSINELLI, W. H.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. One-step glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional zeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 492, p. 243-251, 2015.
- 42 POSSATO, L. G.; CASSINELLI, W. H.; MEYER, C. I.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. Thermal treatments of precursors of molybdenum and vanadium oxides and the formed  $\text{MoxVyOz}$  phases active in the oxidehydration of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 532, p. 1-11, 2017.
- 43 CHIEREGATO, A.; SORIANO, M. D.; GARCÍA-GONZALES, E.; PUGLIA, G.; BASILE, F.; CONCEPCIÓN, P.; BANDINELLI, C.; LÓPEZ NIETO, J. M.; CAVANI, F. Multielement crystalline and pseudocrystalline oxides as efficient catalysts for the direct transformation of glycerol into acrylic acid. **ChemSusChem**, v. 8, p. 398-406, 2015.
- 44 CALLAHAN, J. L.; GRASSELLI, R. K. A selectivity factor in vapor-phase hydrocarbon oxidation catalysis. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 9, n. 6, p. 755-760, 1963.
- 45 CHIEREGATO, A.; LÓPEZ NIETO, J. M.; CAVANI, F. Mixed-oxide catalysts with vanadium as the key element for gas-phase reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 301/302, p. 3-23, 2015.
- 46 CHIEREGATO, A.; BANDINELLI, C.; CONCEPCIÓN, P.; SORIANO, M. D.; PUZZO, F.; BASILE, F.; CAVANI, F.; LÓPEZ NIETO, J. M. Structure-reactivity correlations in vanadium-containing catalysts for one-pot glycerol oxidehydration to acrylic acid. **ChemSusChem**, v. 10, p. 234-244, 2017.
- 47 PAULING, L. Atomic radii and interatomic distances in metals. **Journal of American Chemical Society**, v. 69, p. 542-553, 1947.
- 48 SANTOS, A. V.; VIANA, M. M.; MEDEIROS, F. H. A.; MOHALLEN, N. D. S. O incrível mundo dos materiais porosos: características, propriedades e aplicações. **Química Nova na Escola**, v. 38, n. 1, p. 4-11, 2016.
- 49 TAGUCHI, A.; SCHUTH, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 77, p. 1-45, 2005.
- 50 ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Introduction. In: \_\_\_\_\_. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. 2nd ed. San Diego: Academic Press, c1999. Chap. 1. p. 1-26.
- 51 LEOFANTI, G.; PAPOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, p. 207-219, 1998.

- 52 WANG, D. W.; LI, F.; CHENG, H. M. Hierarchical porous nickel oxide and carbon as electrode materials for asymmetric supercapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 185, p. 1563-1568, 2008.
- 53 LI, L.; WANG, Y.; SHI, K.; CHEN, S.; YANG, Z.; LU, X. Preparation and characterization of mesoporous MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite with high surface area by self-supporting and ammonia method. **Catalysis Letters**, v. 142, p. 480-485, 2012.
- 54 SKLIRI, E.; LYKAKIS, I. N.; ARMATAS, G. S. Ordered mesoporous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub> composite catalysts for efficient oxidation of aryl alcohols. **RSC Advances**, v. 4, p. 46170-46178, 2014.
- 55 ALVES-ROSA, M. A.; MARTINS, L.; HAMMER, P.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Sulfated zirconia foams synthesized by integrative route combining surfactants, air bubbles and sol-gel transition applied to heterogeneous catalysis. **RSC Advances**, v. 6, p. 6686-6694, 2016.
- 56 ISHIKAWA, S.; YI, X.; MURAYAMA, T.; UEDA, W. Catalysis field in orthorhombic Mo<sub>3</sub>VO<sub>x</sub> oxide catalyst for the selective oxidation of ethane, propane and acrolein. **Catalysis Today**, v. 238, p. 35-40, 2014.
- 57 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. **Chemistry Letters**, v. 32, p. 1028-1029, 2003.
- 58 SUPRUN, W.; LUTECKI, M.; HABER, T.; PAPP, H. Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: activity and deactivation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 309, p. 71-78, 2009.
- 59 SADAKANE, M.; WATANABE, N.; KATOU, T.; NODASAKA, Y.; UEDA, W. Crystalline Mo<sub>3</sub>VO<sub>x</sub> mixed-metal-oxide catalyst with trigonal symmetry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 1493-1496, 2007.
- 60 ISHIKAWA, S.; TASHIRO, M.; MURAYAMA, T.; UEDA, W. Seed-assisted synthesis of crystalline Mo<sub>3</sub>VO<sub>x</sub> oxides and their crystal formation mechanism. **Crystal Growth & Design**, v. 14, p. 4553-4561, 2014.
- 61 CHIU, C.; VOGT, T.; ZHAO, L.; GENEST, A.; ROSCH, N. Structure and electronic properties of MoVO type mixed-metal oxides - a combined view by experiment and theory. **Journal of the Chemical Society**, v. 44, p. 13778-13795, 2015.
- 62 DOORNKAMP, C.; PONEC, V. The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 162, p. 19-32, 2000.
- 63 YUN, D.; YUN, Y. S.; KIM, T. Y.; PARK, H.; LEE, J. M.; HAN, J. W.; YI, J. Mechanistic study of glycerol dehydration on brønsted acidic amorphous aluminosilicate. **Journal of Catalysis**, v. 341, p. 33-43, 2016.
- 64 VIEIRA, L. H.; CARVALHO, K. T. G.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. Effects of crystal size, acidity, and synthesis procedure on the catalytic performance of gallium and aluminum MFI zeolites in glycerol dehydration. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 148-157, 2015.

- 65 RESSLER, T.; WALTER, A.; HUAG, Z.; BENSCH, W. Structure and properties of a supported MoO<sub>3</sub>-SBA-15 catalyst for selective oxidation of propene. **Journal of Catalysis**, v. 254, p. 170-179, 2008.
- 66 SANKARANARAYANAN, T. M.; INGLE, R. H; GAIKWAD, T. B.; LOKHANDE, S. K.; RAJA, T.; DEVI, R. N.; RAMASWAMY, V.; MANIKANDAN, P. Selective oxidation of ethane over Mo-V-Al-O oxide catalysts: insight to the factors affecting the selectivity of ethylene and acetic acid and structure-activity correlation studies. **Catalysis Letters**, v. 121, p. 39-51, 2008.
- 67 TICHÝ, J. Oxidation of acrolein to acrylic acid over vanadium-molybdenum oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 157, p. 363-385, 1997.
- 68 WANG, F.; DUBOIS, J.; UEDA, W. Catalytic dehydration of glycerol over vanadium phosphate oxides in the presence of molecular oxygen. **Journal of Catalysis**, v. 268, p. 260-267, 2009.
- 69 KUZNETSOVA, T. G.; BORESKOV, G. K.; ANDRUSTTKEVICH, T. V.; GRIGORKINA, Y. A.; MAKSIMOV, N. G.; OLENKOVA, I. P.; PLYASOVA, L. M.; GORSHKOVA, T. P. Studies of V-Mo-O systems with small vanadium content in acrolein oxidation. **Catalysis Letters**, v. 19, p. 405-409, 1982.
- 70 KUZNETSOVA, T. G.; BORESKOV, G. K.; ANDRUSTTKEVICH, T. V.; PLYASOVA, L. M.; MAKSIMOV, N. G.; OLENKOVA, I. P. Formation of the active component of a vanadium-molybdenum oxide catalyst in acrolein oxidation. **Catalysis Letters**, v. 12, p. 531-536, 1979.
- 71 TAKITA, Y. Oxidation of olefins over oxide containing molybdenum. **Journal of Catalysis**, v. 1, p. 95-101, 1978.
- 72 SUN, D.; YAMADA, Y.; SATO, S.; UEDA, W. Glycerol as a potential renewable raw material for acrylic acid production. **Green Chemistry**, 2017. Ahead of print. doi:10.1039/c7gc00358g.
- 73 RASTEIRO, L. F.; VIEIRA, L. H.; POSSATO, L. G.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. Hydrothermal synthesis of Mo-V mixed oxides possessing several crystalline phases and their performance in the catalytic oxydehydration of glycerol to acrylic acid. **Catalysis Today**, 2017. Ahead of print. doi:10.1016/j.cattod.2017.04.006.
- 74 KAMPE, P.; GIEBELER, L.; SAMUELIS, D.; KUNERT, C. J.; DROCHNER, A.; HAAB, F.; ADAMS, A. H.; OTT, J.; ENDRES, S.; SCHIMANKE, G.; BUHRMESTER, T.; MARTIN, M.; FUESS, H.; VOGEL, H. Heterogeneously catalysed partial oxidation of acrolein to acrylic acid: structure, function and dynamics of the V-Mo-W mixed oxides. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p. 3577-3589, 2007.
- 75 ISHIKAWA, S.; YI, X.; MURAYAMA, T; UEDA, W. Heptagonal channel micropore of orthorhombic Mo<sub>3</sub>VO<sub>x</sub> as catalysis field for the selective oxidation of ethane. **Applied Catalysis A: General**, v. 474, p. 10-17, 2014.
- 76 LIU, C.; MA, D.; JI, X.; WANG, B.; ZHAO, S. A facile surfactant assistant synthesis of self-assembled cuprous oxide nanostructured superlattice. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, p. 2266-2268, 2011.

77 LIU, C.; ZHAO, S.; JI, X.; WANG, B.; MA, D. A novel reflux-hydrothermal synthesis of thermally stable lamellar crystalline zirconia via SDS template. **Materials Chemistry and Physics**, v. 133, p. 579-583, 2012.

78 LIU, C.; MA, D.; JI, X.; ZHAO, S.; LI, S. Surfactant assisted synthesis of lamellar nanostructured LiFePO<sub>4</sub> at 388 K. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 4529-4531, 2011.

79 LIU, C.; JI, X.; CHENG, G. Template synthesis and characterization of highly ordered lamellar hydroxyapatite. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 6840-6843, 2007.

## APÊNDICE

### APÊNDICE A - Cálculos para síntese dos materiais sem tensoativos (Parte 1).

Composto	MM (g/mol)	PF (°C)
VOSO <sub>4</sub>	163,0	105
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O	1235,9	90

Massa meio reacional (g) =	<b>30</b>
Massa por autoclave (g) =	<b>30</b>
Número de autoclaves =	<b>1,0</b>

Reagentes	Proporção em mol	MM (g/mol)	Massa (g)	% mássica	Massa no meio reacional
VOSO <sub>4</sub>	1,00	163	163,0	2,8	0,84
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,20	1236	247,2	4,3	1,28
H <sub>2</sub> O	300	18	5400,0	92,9	27,88
			<b>Massa total (g) =</b>		<b>30</b>

<b>Proporção Mo/V =</b>	1,4	VOSO <sub>4</sub>
<b>Mo/(V+Mo) =</b>	0,6	VOSO <sub>4</sub>

### APÊNDICE B - Cálculos para síntese dos materiais com tensoativos (Parte 2).

Composto	MM (g/mol)	PF (°C)
VOSO <sub>4</sub>	163,0	105
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O	1235,9	90

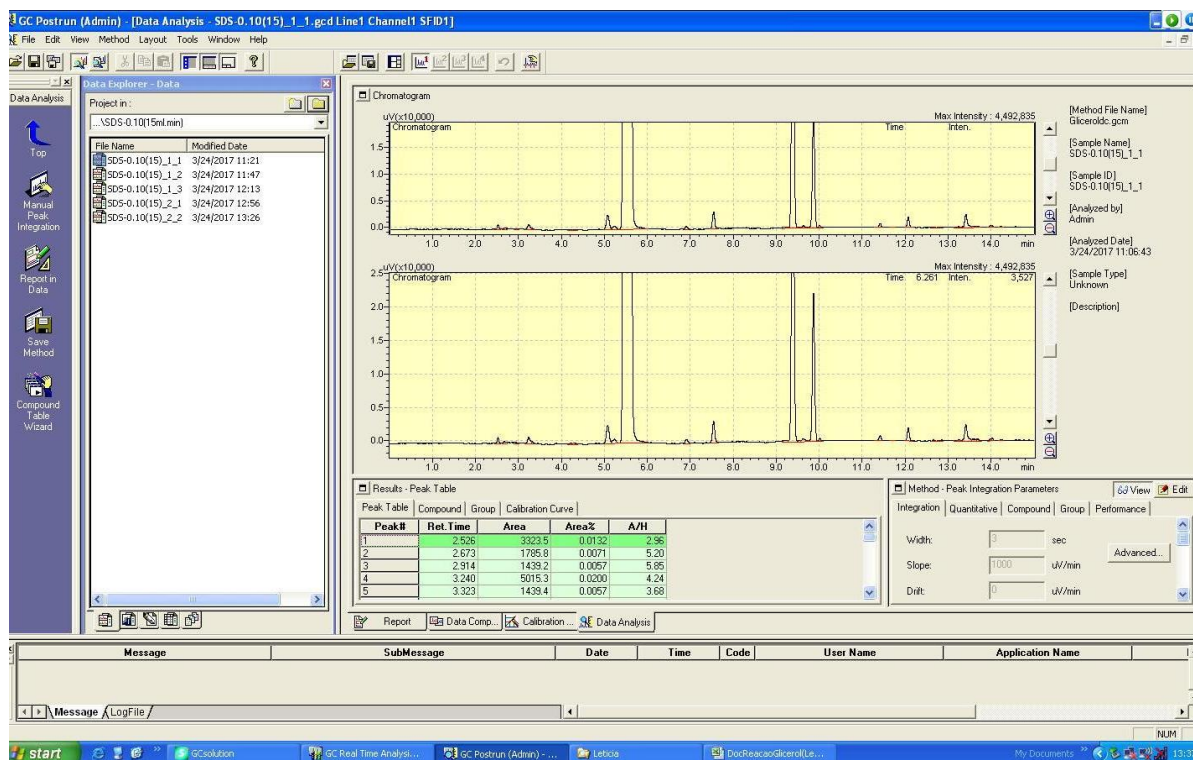
Massa meio reacional (g) =	<b>30</b>
Massa por autoclave (g) =	<b>30</b>
Número de autoclaves =	<b>1,0</b>

Reagentes	Proporção em mol	MM (g/mol)	massa (g)	% mássica	Massa no meio reacional
Tergitol 15 S 9	0,00	596	0,0	0,0	0,00
DSNa	0,24	288	69,2	1,2	0,35
CTAB	0,00	364	0,0	0,0	0,00
VOSO <sub>4</sub>	1,00	163	163,0	2,8	0,83
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,20	1236	247,2	4,2	1,26
H <sub>2</sub> O	300	18	5400,0	91,8	27,55
			<b>Massa total (g) =</b>		<b>30</b>

<b>Tensoativo / (Mo + V) =</b>	0,100
--------------------------------	-------

<b>Proporção Mo/V =</b>	1,4	VOSO <sub>4</sub>
<b>Mo/(V+Mo) =</b>	0,6	VOSO <sub>4</sub>

## APÊNDICE C - Cromatograma típico de uma análise de desidratação oxidativa do glicerol.



Tempo (min)	Composto
3,254	Acetaldeído
5,084	Acroleína
5,247	Propanal
6,908	Álcool Alílico
7,540	Ácido Acético
9,216	3-hidroxiopropanal
9,383	Butanol
9,629	Ácido propiônico
9,865	Ácido acrílico
13,411	Glicerol

APÊNDICE D - Exemplo de tabela da avaliação catalítica.

Ponto	Massa alicota (g)	Massa Butanol (g)	Tempo (min)	AreaAcetaldeido (2.83 min)	AreaAcetol (3.95 min)	AreaAcroleína (4.56 min)	AreaPropanal (4.72min)	AreaAlilíco (6.39 min)	Ac. Acetico (7.20 min)	3-Hidroxiopropanal(8.72 min)	AreaButanol (9.05 min)	Acido Acrílico (9.53 min)	Acido Prop. (9.26 min)	Descoonheido (9.6)	AreaGlicerol (13.03 min)	AreaOutros
1	2.6655	0.0844	60	15411	297.6	10999.2	5762.7	2564.5	3979.0	701.8	198613.2	43739.6	1724.4		35481.0	
2	2.6655	0.0844	60	2126.9	476.6	12014.5	5996.8	2790.5	4306.3	758.9	211726.9	53134.6	2273.4		36963.6	
3	2.6655	0.0844	60	1270.4		9281.6	6642.7	3138.2	4311.6		190005.1	45429.0	1742.6		36881.8	
3	2.6655	0.0844	60													
<b>Média 1</b>																
<b>DesvPad</b>																

Massa água =	<b>9.00</b>	
Massa glicerol =	<b>1.00</b>	
Vazao volumetrica=	<b>3</b>	mL/h
Densidade mistura glicerol/água =	<b>1.03</b>	g/mL
Fração Massica =	<b>0.100</b>	
Vazao massica glicerol =	<b>0.3078</b>	g/h
M. molecular acetaldeido =	44.05	g/mol
M. molecular acetol =	74.09	
M. molecular acroleína =	56.06	
M. molecular propanal =	58.09	
M. molecular Ac. Acetico =	60.05	
M. molecular Al. Alílico =	58.09	
M. molecular 3-hidroxi=	74	
M. molecular Ac. Propionico =	74	
M. molecular Ac. Acrílico =	72	
M. molecular glicerol =	92.09	

Area										
Acetaldeido/Butanol	Acetol/Butanol	Acroleina/Butanol	Propanal/Butanol	Alililico/Butanol	Ac. Acetico/Butanol	Ac. Ac/Butanol	3-hidroxiopropanal/Butanol	Ac. Prop./Butanol	Glicerol/Butanol	outros/Butanol
0.008	0.001	0.055	0.029	0.013	0.020	0.220	0.004	0.009	0.179	0.000
0.010	0.002	0.057	0.028	0.013	0.020	0.251	0.004	0.011	0.175	0.000
0.007	0.000	0.049	0.035	0.017	0.023	0.239	0.000	0.009	0.194	0.000

Massa										
Acetaldeído/Butanol	Acetol/Butanol	Acroleína/Butanol	Propanal/Butanol	Alililico/Butanol	Ac. Acético/Butanol	3-hidroxiopropanal/Butanol	Ac. Ac./Butanol	Ac. Prop./Butanol	Glicerol/Butanol	outros/Butanol
0.022	0.002	0.082	0.050	0.022	0.034	0.005	0.374	0.015	0.466	0.000
0.027	0.003	0.084	0.049	0.022	0.035	0.005	0.427	0.018	0.456	0.000
0.020	0.000	0.072	0.059	0.025	0.039	0.000	0.406	0.016	0.506	0.000

Saída (g)										
Acetaldeído (g)	Acetol (g)	Acroleína (g)	Propanal (g)	Alililico (g)	Ac. Acético	3-hidroxiopropanal	Ac. Ac.	Ac. Pro.	Glicerol (g)	Outros (g)
0.002	0.000	0.007	0.004	0.002	0.003	0.000	0.032	0.001	0.039	0.000
0.002	0.000	0.007	0.004	0.002	0.003	0.000	0.036	0.002	0.038	0.000
0.002	0.000	0.006	0.005	0.002	0.003	0.000	0.034	0.001	0.043	0.000

Saída (mol)										
Acetaldeído	Acetol	Acroleína	Propanal	Alililico	Ac. Acético	3-hidroxiopropanal	Ac. Ac.	Ac. Prop.	Glicerol	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Seletividade (%)											
Balço Massa (Sai/Entra)	X(%)	Acetaldeído	Acetol	Acroleína	Propanal	Alililico	Ac. Acético	3-hidroxi	Ac.Ac.	Ac. Prop.	Outros
0.294	87.21	1.47	0.09	4.24	2.50	1.08	1.64	0.21	15.05	0.58	73.15
0.309	87.50	1.75	0.13	4.33	2.44	1.08	1.66	0.21	17.10	0.71	70.59
0.313	86.13	1.36	0.00	3.79	2.97	1.26	1.88	0.00	16.55	0.62	71.58
#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
#DIV/0!	87.356	1.612	0.110	4.283	2.467	1.080	1.652	0.209	16.076	0.645	71.868
#DIV/0!	0.201	0.195	0.031	0.064	0.042	0.006	0.014	0.002	1.446	0.095	1.810