Luiz Gustavo Possato

Desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico em uma única etapa empregando-se catalisadores bifuncionais

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

Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins Co-orientador: Prof. Dr. José Geraldo Nery

Araraquara 2016

FICHA CATALOGRÁFICA

P856d	Possato, Luiz Gustavo Desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico em uma única etapa empregando-se catalisadores bifuncionais / Luiz Gustavo Possato. – Araraquara: [s.n.], 2016 139 f.: il.
	Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Leandro Martins Coorientador: José Geraldo Nery
	 Glicerina. 2. Catalisadores de vanádio. 3. Zeolitos. 4. Ácido acrílico. 5. Molibdênio. I. Título

Elaboração: Seção Técnica de Tratamento da Informação Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA



Câmpus de Araraquara

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico em uma única etapa empregando-se catalisadores bifuncionais"

AUTOR: LUIZ GUSTAVO POSSATO ORIENTADOR: LEANDRO MARTINS COORIENTADOR: JOSÉ GERALDO NERY

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

Prof. Dr. LEANDRO MARTINS Departamento de Bioquímica e Tecnologia / Instituto de Química de Araraquara

Prof. Dr. SIDNE SOSE LIMA RIBEIRO Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. DILSON CARDOSO Departamento de Ciências Exatas e de Tecnologia - UFSCar - São Carlos

Profa. Dra. HELOISE DE OLIVEIRA PASTORE

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

Profa. Dra. CARLA EPONINA HORI Departamento de Engenharia Química / Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - UFU - Uberlândia

Araraquara, 12 de dezembro de 2016

DADOS PESSOAIS

Nome: Luiz Gustavo Possato
Filiação: Osvaldo Luiz Possato

Clarice Maria Gonçalves Possato

Data de nascimento: 27/04/1989
Naturalidade: Araraquara/SP
Nacionalidade: Brasileiro
Estado civil: Solteiro
Endereço residencial: Av. João Michelutti, nº 330, Bairro Jardim Esperança -Santa Lúcia/SP

DADOS CURRICULARES

• Formação acadêmica

Ensino Fundamental: Escola Municipal "Padre Gregório Huberto Beule", 1996-1999, Santa Lúcia/SP e Escola Estadual "Bento de Abreu", 2000-2003, Santa Lúcia/SP.

Ensino Médio: COC Araraquara, unidade centro, 2004-2006, Araraquara/SP.

Ensino Superior: Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas pela Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Unesp, Instituto de Química, 2007-2010, Araraquara-SP.

Pós-graduação: (1) Mestrado em Química pela Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Unesp, Instituto de Química, 2011-2013, Araraquara/SP. Título da dissertação: "Transformação do glicerol em compostos de interesse petroquímico catalisada por zeólitas com ordem hierárquica de poros". Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins.

(2) Doutorado em Química (em andamento) pela Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Unesp, Instituto de Química, 2013-2016, Araraquara/SP. Título da tese: "Desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico em uma única etapa empregando-se catalisadores bifuncionais". Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins.

• Formação complementar

1. Curso de curta duração em A Cristalografia nas Áreas da Ciência, módulo I, difração de raios X. (Carga horária: 16 h), 2015. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Unesp, Araraquara/SP, Brasil.

Curso de curta duração em 1st Brazilian X-Ray Absorption Spectroscopy School. (Carga horária: 32 h), 2015. Universidade de São Paulo, USP, São Carlos/SP, Brasil

3. Curso de curta duração em A Cristalografia nas Áreas da Ciência, módulo II, absorção de raios X. (Carga horária: 16h), 2015. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Unesp, São Paulo/SP, Brasil

Curso de curta duração em 3rd School on X-ray Spectroscopy Methods. (Carga horária: 16 h), 2014. Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, CNPEM, Campinas/SP, Brasil.

4. Curso de curta duração em Cromatografia gasosa aplicada à análise de biodiesel. (Carga horária: 4 h). Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Unesp, Araraquara, Brasil.

• Experiência profissional

- 1. Nestlé Brasil LTDA, 2010-2011. Função: Operador de Máquinas II.
- Estágios, experiência profissional, bolsas e auxílios
- (1) Bolsa de Apoio Acadêmico e Extensão, BAAE.
- (2) Bolsa de Iniciação do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq.
- (3) Bolsa de Treinamento Técnico III da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP.
- (4) Bolsa de Mestrado do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq.
- (5) Bolsa de Doutorado da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP.

• Apresentação de trabalhos

1. Possato, Luiz G.; Chaves, Thiago F.; Cassinelli, Wellington H.; Pulcinelli, Sandra H.; Santilli, Celso V.; Martins, Leandro. "Alkali and acid treated MFI tyoe zeolites on glycerol dehydration", 2016. (Congresso, Apresentação de Trabalho). Meio de divulgação: Impresso. Home page: http://www.cicat2016.org/; Local: Hotel Radisson; Cidade: Montevidéu; Evento: XXV Congresso Iberoamericano de Catálise; Inst.promotora/financiadora: FISOCat; UDELAR, Facultad de Quimica; Universidad de la República Uruguay.

2. Possato, L. G. "Caracterização de materiais catalíticos através de difração de raios X: estudo de caso", 2016. (Seminário, Apresentação de Trabalho). Local: Departamento de

Química - UFSCar; Cidade: São Carlos; Evento: "Workshop em Catálise: Fundamentos de Cristalografia e Difração de Raios X"; Instituição promotora/financiadora: UFSCar.

3. Possato, L. G.; Martins, L. "Glycerol oxidehydration to acrylic acid on V/Mo mixed oxide catalysts: effect of V/Mo ratio", 2016. (Congresso, Apresentação de Trabalho). Local: Uberlândia. Evento: XII Encontro Regional de Catálise; Instituição promotora/financiadora: Universidade Federal de Uberlândia.

4. Luizon Filho, R. A.; Teodoro, G. C.; Possato, L. G.; Martins, L.; Nery, J. G. Comparison between synthesized CrMFI and comercial high silica MFI zeolites on gas phase glycerol conversion into liquid products, 2015. (Congresso, Apresentação de Trabalho). Local: Arraial D'Ajuda; Cidade: Porto Seguro; Evento: XVIII Congresso Brasileiro de Catálise; Instituição promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Catálise.

5. Possato, L. G.; Garetto, T.; Cassinelli, W. H.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Martins, L. Molybdenum and vanadium mixed oxide applied on glycerol oxidehydration: Effect of Mo/(Mo+V) ratio, 2015. (Congresso, Apresentação de Trabalho). Local: Arraial D'Ajuda; Cidade: Porto Seguro; Evento: XVIII Congresso Brasileiro de Catálise; Instituição promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Catálise.

6. Possato, L. G.; Cassinelli, W. H.; Martins, L. Desidratação oxidativa do glicerol em uma única etapa utilizando catalisadores multifuncionais, 2014. (Congresso, Apresentação de Trabalho). Local: Colômbia; Cidade: Medellín; Evento: XXIV Congresso Iberoamericano de Catálisis; Instituição promotora/financiadora: Universidade de Antióquia.

7. Possato, L. G.; Righetti, D.; Martins, L. One-step glycerol oxydehydration to acrylic acid on multifunctional catalysts, 2014. (Congresso, Apresentação de Trabalho). Local: Brasil; Cidade: Campinas; Evento: XI Encontro Regional de Catálise; Instituição promotora/financiadora: Unicamp.

Possato, L. G.; Diniz, R. N.; Garetto, T.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Martins, L.
 Estudo comparativo da desidratação do glicerol catalisada por zeólitas MFI micro/mesoporosas,
 2013. (Congresso, Apresentação de Trabalho). Local: Gramado; Cidade: Gramado; Evento: XVII
 Congresso Brasileiro de Catálise; Instituição promotora/financiadora: UFRGS.

9. Possato, L. G.; Diniz, R. N.; Garetto, T.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Martins, L. Desidratação de glicerol catalisada por zeólitas dessilicadas, 2012. (Congresso, Apresentação de Trabalho) Trabalho apresentado oralmente no XXIII Congresso Ibero Americano de Catálise.; Local: Argentina; Cidade: Santa Fé; Evento: XXIII Congresso Ibero Americano de Catálise; Instituição promotora/financiadora: GICIC.

Possato, L. G.; Diniz, R. N.; Garetto, T.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Martins, L. Desidratação do glicerol catalisada por zeólitas sistematicamente dessilicadas, 2012. (Congresso, Apresentação de Trabalho) Trabalho apresentado oralmente no X Encontro Regional de Catálise, Regional 3.; Local: Centro Internacional de Convenção de Araraquara; Cidade: Araraquara; Evento: X Encontro Regional de Catálise; Instituição promotora/financiadora: Unesp.

 Zilli, B.; Diniz, R. N.; Possato, L. G.; Santilli, C. V.; Martins, L. Zeólitas MFI com ordem hierárquica de poros e diferentes tamanhos de cristais preparadas por dessilicação, 2012.
 Local: Centro Internacional de Convenção de Araraquara; Cidade: Araraquara; Evento: X Encontro Regional de Catálise; Instituição promotora/financiadora: Unesp.

12. Diniz, R. N.; Possato, L. G.; Martins, L.; Santilli, C. V. Ethanol dehydration catalyzed by micro and mesoporous hierachical zeolites, 2011. (Congresso, Apresentação de Trabalho). Local: Centro de eventos de Campos do Jordão; Cidade: Campos do Jordão SP; Evento: XVI Congresso Brasileiro de Catálise; Instituição promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Catálise.

Possato, L. G.; Regasini, L. O.; Silva, D. H. S. Relationship between lipophilicity of semisynthetic caffeates and antytrypanosomal activity, 2010. (Congresso, Apresentação de Trabalho). Local: Centro de Artes e Convenções da Universidade Federal de Ouro Preto; Cidade: Ouro Preto; Evento: Brazmedchem 2010; Instituição promotora/financiadora: NEQUIMED-PN.
 Possato, L. G.; Regasini, L. O.; Silva, D. H. S.; síntese e atividade antifúngica e

tripanocida de ésteres do ácido cafeico, 2010. (Congresso, Apresentação de Trabalho). Local: Instituto de Química; Cidade: Araraquara; Evento: Congresso de Iniciação Científica Unesp; Instituição promotora/financiadora: Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

• Participação em Eventos

1. XXV Congresso Iberoamericano de Catálisis, 2016. Montevidéu, Uruguai.

2. XII Encontro Regional de Catálise, 2016. Uberlândia/MG, Brasil.

Workshop em Catálise: Fundamentos de Cristalografia e Difração de Raios X, 2016.
 São Carlos/SP, Brasil.

4. 24th North American Catalysis Society Meeting, 2015. Pittsburgh/PA, Estados Unidos.

5. Simpósio em Comemoração ao Ano Internacional da Cristalografia: Impacto da Cristalografia nas Diferentes Áreas da Ciência, módulo I, difração e espalhamento de raios X, 2015. Araraquara/SP, Brasil.

6. Simpósio em Comemoração ao Ano Internacional da Cristalografia: Impacto da Cristalografia nas Diferentes Áreas da Ciência, módulo II, absorção de raios X, 2015. Araraquara/SP, Brasil.

- 7. 24th Annual Users Meeting (RAU), 2014. Campinas/SP, Brasil.
- 8. 3rd School on X-ray Spectroscopy Methods, 2014. Campinas/SP, Brasil.
- 9. XI Encontro Regional de Catálise, 2014. Campinas/SP, Brasil.
- 10. XXIV Congresso Iberoamericano de Catálisis, 2014. Medellín, Colômbia.
- 11. XVII Congresso Brasileiro de Catálise, 2013. Gramado/RS, Brasil.
- 12. X Encontro Regional de Catálise, 2012. Araraquara/SP, Brasil.
- 13. XVI Congresso Brasileiro de Catálise, 2011. Campos do Jordão/SP, Brasil.
- 14. Congresso de Iniciação Científica Unesp, 2010. Araraquara/SP, Brasil.

• Publicações

1. Possato, L. G.; Cassinelli, W. H.; Meyer, C. I.; Gareto, T.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Martins, L. Thermal treatments of precursors of molybdenum and vanadium oxides and the formed MoxVyOz phases active in the oxydehydration of glycerol. Applied Catalysis A: General. Fator de Impacto (2016 JCR): 4,012, v.532, p. 1-11, 2017.

1. Possato, L. G.; Chaves, T. F.; Cassinelli, W. H.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Martins, L. The multiple benefits of glycerol conversion to acrolein and acrylic acid catalyzed by vanadium oxides supported on micro-mesoporous MFI zeolites. Catalysis Today (Print). Fatro de Impacto (2016 JCR): 4,312, in press, 2016.

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 and Mesoporous Materials (Print). Fator de Impacto (2016 JCR): 3,455, v.232, p.151 - 160, 2016.

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 (Print). Fator de Impacto (2016 JCR): 4,012, v.492, p.243 - 251, 2015.

4. Possato, L. G.; Diniz, R. N.; Garetto, T.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Martins, L. A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites. Journal of Catalysis (Print). Fator de Impacto (2016 JCR): 7,482, v.300, p.102 - 112, 2013.

• Patentes

 Paula, A. S.; Nery, J. G.; Possato, L. G.; Martins, L. Processo de obtenção de ácido acrílico a partir do glicerol e uso de vanadosilicatos microporosos no referido processo, 2014. Categoria: Produto e Processo. Instituição onde foi depositada: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. País: Brasil. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: BR 10 2014 01144. Data da concessão: 12/05/2014. Data de depósito: 12/05/2014. Depositante/Titular: Alex Silva Paula. Depositante/Titular: Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

Dedico a Deus por sempre encaminhar-me pela melhor estrada. Aos meus pais, mãe Clarice e pai Osvaldo (in memorian) e aos meus irmãos, Érica e Henrique, pelo suporte a todos os anos dedicados ao estudo. À minha namorada Vanessa, pelo amor e por não permitir que eu enfraquecesse, mesmo quando as condições foram bastante desfavoráveis. À Cristal e à Pipoca por mostrarem-me uma forma pura de amor.

AGRADECIMENTOS

Sou muito grato pela orientação do Prof. Dr. Leandro Martins e também pela sua grande disponibilidade em ajudar-me sempre que precisei.

O Prof. Dr. Wellington Henrique Cassinelli e o Dr. Thiago Faheina Chaves são muito amigos e aconselharam-me pelos mais variados aspectos da vida.

O Me. Luiz Henrique Vieira permitiu que filosofássemos sobre os conceitos da ciência.

Os companheiros de trabalho do Grupo de Pesquisas em Catálise deixaram que eu aprendesse que sozinho não vamos a lugar algum.

O Prof. Dr. Miguel Ruiz depositou em mim a confiança para ministrar durante 2 anos as disciplinas na graduação de Introdução à Cristalografia e Cristalografia.

Aprendi muito com os alunos dessas duas disciplinas nesse tempo.

Pela acessibilidade ao o Grupo de Físico-Química de Materiais, na pessoa do Prof. Dr. Celso Valentim Santilli.

A professora Teresita Garetto (INCAPE-Argentina) sempre foi muito solícita quanto às caracterizações de acidez dos materiais.

Aos servidores do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química, em especial para Zilda Donnagelo e Luísa Theruko. A Luísa sempre deu suporte às questões burocráticas das disciplinas da graduação. Sou bastante grato. E a todo o Instituto de Química.

Pela oportunidade dos experimentos e de aprendizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Também ao Síncrotron Soleil, na pessoa da Dra. Valerie Briois.

Aos que, de alguma forma, contribuíram até aqui e à minha família.

À FAPESP pela bolsa de estudo no período (Processo FAPESP 2013/10204-2).

Triste época! É mais fácil desintegrar um átomo do que um preconceito. Albert Einstein

RESUMO

O aumento da produção do biodiesel tem levado à formação de grandes quantidades de glicerol, o qual pode ser convertido em compostos de interesse petroquímico, como o ácido acrílico. A primeira parte consiste no estudo do comportamento de catalisadores bifuncionais V₂O₅/MFI com propriedades ácidas e oxidantes aplicados na desidratação oxidativa do glicerol em fase gasosa. Um dos principais produtos da reação foi o ácido acrílico (17%), produzido pela desidratação do glicerol à acroleína sítio ácido e sua subsequente oxidação em um sítio redox. A comparação da impregnação por via úmida com sulfato de vanadila (VOSO₄) e metavanadato de amónio (NH₄VO₃) mostrou que a impregnação com VOSO₄ forneceu o melhor desempenho para a conversão do glicerol e seletividade para o ácido acrílico. Medidas de XPS dos catalisadores frescos e usados auxiliaram a elucidação da dinâmica dos ciclos redox de óxido de vanádio durante a oxidação de acroleína. A presença de vanádio na zeólita aumentou a estabilidade do catalisador devido à capacidade multifuncional das espécies de óxido de vanádio para converter a acroleína e ácido acrílico e como catalisador para a oxidação dos produtos coqueificados da reação. Análises qualitativas e quantitativas do coque depositado nos catalisadores usados foram realizadas utilizando RMN de ¹³C e termogravimetria. A segunda parte está relacionada com a zeólita ZSM-5 (estrutura MFI, Si/Al = 40) tratada utilizando NaOH e ou ácido oxálico, ou HCI visando a obtenção de materiais com características hierárquicas diferentes, seguida pela impregnação com VOSO₄ (precursor de V_2O_5) para gerar sítios redox. O impacto dos vários tratamentos na eficiência e a estabilidade dos catalisadores para a conversão de glicerol em acroleína e ácido acrílico (25%) foi investigada e correlacionada com porosidade catalisador, acidez e composição química. Os estudos demonstraram que o desempenho catalítico dos materiais dependeu das propriedades ácidas e texturais das zeólitas, que influenciaram tanto a dispersão de V2O5 quanto a sua interação com os sítios ácidos do suporte zeolítico A terceira parte apresenta um estudo in situ das fases cristalinas formadas durante o tratamento térmico de precursores de óxidos de vanádio e molibdénio, medidos por difração de raios X. O interesse na especiação de óxidos mistos Mo_xV_yO_z reside no excelente desempenho catalítico desses materiais para a conversão seletiva do glicerol ao ácido acrílico. A estrutura cristalográfica das fases ativas de Mo_xV_yO_z influencia diretamente sobre a valência do vanádio e, consequentemente, altera as dinâmicas dos estados de oxidação do vanádio durante a reação catalítica. O tratamento térmico de uma mistura de precursores de Mo e V sob atmosferas oxidante ou inerte revelou a maior formação de MoV₂O₈ (61%) ou de Mo₄V₆O₂₅ (29%), respectivamente, a uma temperatura final de 500 °C. A fase mais ativa para a formação do ácido acrílico foi MoV₂O₈ (3,5 vezes mais ativa do que os óxidos dos metais separados), devido à instabilidade da fase em relação ao oxigênio de rede na temperatura da reação. O ciclo de redução e oxidação do vanádio em MoV₂O₈ durante a reação auxiliou a dinâmica da criação de vacâncias de oxigênio, resultando em 97% de conversão de glicerol e 32% de seletividade ao ácido acrílico. A quarta e última parte é relacionada à dispersão dos óxidos mistos de vanádio e molibdênio na matriz zeolítica.

Palavras-chave: Desidratação oxidativa do glicerol. Catalisadores bifuncionais. ZSM-5.

Ácido acrílico. Óxidos mistos. Óxidos de vanádio e molibdênio.

ABSTRACT

The increased production of biodiesel has led to the formation of large amounts of glycerol, which can be converted into compounds of petrochemical interest, such as acrylic acid. The first part consists in the study of catalytic behavior of bifunctional V₂O₅/MFI catalysts with acid and oxidizing properties investigated for the gas-phase oxidehydration of glycerol. One of the main reaction products was acrylic acid, produced by dehydration of glycerol to acrolein at an acidic site and subsequent oxidation at a redox site. Comparison of wet impregnation with vanadyl sulfate (VOSO₄) and ammonium metavanadate (NH₄VO₃) showed that VOSO₄ impregnation provided the best performance for the conversion of glycerol and selectivity towards acrylic acid (17%). XPS measurements of the fresh and spent catalysts enabled elucidation of the dynamic redox cycles of vanadium oxide during oxidation of acrolein. The presence of vanadium in the zeolite improved the catalyst lifetime, because of the multifunctional ability of the vanadium oxide species to convert acrolein to acrylic acid and act as catalyst for the oxidation of coked glycerol products. Qualitative and quantitative analyses of the coke deposited in the spent catalysts were performed using ¹³C NMR and thermogravimetry, respectively. The second chapter is related to ZSM-5 zeolite (MFI structure, Si/Al = 40) treated using NaOH and either oxalic acid or HCl to obtain hierarchical materials with different characteristics, followed by impregnation with vanadium oxides (V_2O_5) to generate redox-active sites. The impact of the multiple treatments on the efficiency and stability of the catalysts in the conversion of glycerol to acrolein and acrylic acid (25%) was investigated and correlated with catalyst porosity, acidity, and chemical composition. The studies showed that the catalytic performance of the materials depended on the acidic and textural properties of the zeolites, which influenced both the dispersion of V₂O₅ and its interaction with the acid sites of the supporting zeolites. The third part presents an *in situ* study of the crystallographic phases formed during the thermal treatment of precursors of vanadium and molybdenum oxides, measured under synchrotron X-ray diffraction. The interest in the speciation of Mo_xV_yO_z mixed oxides lies in the excellent catalytic performance of these materials for the selective conversion of glycerol to acrylic acid employing the oxidehydration reaction. The crystallographic structure of the active phases of Mo_xV_yO_z directly influences on the nearby metal valence and, therefore, on the dynamic changes in metal oxidation states during the catalytic reaction. The thermal treatment of a mixture of the precursors of Mo and V under oxidizing or inert atmospheres revealed the major formation of 61 % of MoV₂O₈ or 29 % of Mo₄V₆O₂₅, respectively, at a final temperature of 500 °C. The most active phase for acrylic acid formation was MoV₂O₈ (3.5 times more active than the separate metal oxides), due to the instability of the phase with respect to framework oxygen at the reaction temperature. The cycle of reduction and oxidation of the vanadium in MoV₂O₈ during the reaction caused dynamic creation of oxygen vacancies, resulting in 97 % conversion of glycerol and 32 % selectivity towards acrylic acid. The fourth and last part is related to the mixed oxides dispersed on the zeolite support.

Keywords: Glycerol oxidehydration. Bifunctional catalysts. ZSM-5. Acrylic acid. Mixed oxides. Vanadium-molybdenum oxides.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - A crescente produção mundial de biodiesel em função dos anos. Até 2013 são valores reais, enquanto que de 2014 a 2020 são estimativas
Figura 2 - Etapas reacionais da síntese da epicloridrina através do glicerol
Figura 3 - Síntese de acetais através da reação do benzaldeído com o glicerol23
Figura 4 - Eterificação do glicerol pela catálise ácida com isobuteno24
Figura 5 - Etapas da esterificação (transesterificação) seletiva de monoacilglicerol25
Figura 6 - Esquema da hidrogenólise do glicerol. Os principais produtos são 1,2- e 1,3- propanodiol
Figura 7 - Esquema simplificado da oxidação do glicerol27
Figura 8 - Esquema da desidratação do glicerol. Em sítios ácidos fortes de Brønsted, o principal produto é a acroleína
Figura 9 - Etapas de reação para a formação da acroleína considerando (A) uma etapa iônica e (B) uma etapa radicalar
Figura 10 - Cálculo das energias para a desidratação do glicerol
Figura 11 - Esquema da formação de coque em sistemas micro e micro- mesoporosos 32
Figura 12- Estrutura microporosa MCM-22, pilarizada MCM-36 e deslaminada ITQ-233
Figura 13 - Correntes principais da oxidação do propeno ao ácido acrílico
Figura 14 - Etapas da desidratação oxidativa do glicerol
Figura 15 - Mecanismo de Mars-van Krevelen para a oxidação da acroleína40

Figura 16 - I	nfluência do isolamento especial de sítios na oxidação parcial do propeno41
Figura 17 - (Cooperação de fases na oxidação do propano ao ácido acrílico42
Figura 18 - N	Aigração de vacância em no processo de oxidação43
Figura 19 - E	Esquema da eficiência catalítica em função da força de ligação metal-oxigênio. 44
Figura 20 - R	Representação da cela unitária monoclínica da fase α-Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂ 45
Figura 21 - A	A amoxidação do propeno em catalisadores Bi-Mo-O46
Figura 22 - S	Sistema de avaliação catalítica e aquisição de dados56
Figura 23 - A	Análises de difração de raios X (método de pó) da zeólita MFI precursora, dos atalisadores impregnados V _A MFI e V _B MFI e do óxido comercial V ₂ O ₅ 65
Figura 24 - E N	Espectros de espalhamento Raman dos sais precursores de vanádio VOSO ₄ e IH4VO ₃ , dos catalisadores bifuncionais V _A MFI e V _B MFI e do óxido V ₂ O ₅ 66
Figura 25 - E do va	Espectros de absorção de raios X na região de XANES e na borda K de absorção o vanádio durante a calcinação das amostras impregnadas com os precursores de anádio A) VOSO ₄ e B) NH ₄ VO ₃ a partir de 25 °C até 500 °C67
Figura 26 - E in lin	Especiação dos compostos de vanádio durante a calcinação das zeólitas npregnadas com (A) VOSO ₄ e (B) NH ₄ VO ₃ feitos pelo ajuste da combinação near dos espectros de XANES
Figura 27 - Is ca ca po do	sotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio da zeólita precursora MFI, dos atalisadores bifuncionais V _A MFI e V _B MFI além dos óxidos formados pela alcinação dos sais VOSO ₄ , NH ₃ VO ₄ , V ₂ O ₅ -A e V ₂ O ₅ -B, respectivamente. Os ontos preenchidos correspondem à adsorção, enquanto os pontos vazios à essorção do nitrogênio68
Figura 28 - (. V 	A) Sinal de EXAFS dos catalisadores impregnados V_AMFI e V_BMFI e do óxido V_2O_5 e (B) transformada de Fourier correspondente de cada espectro de EXAFS.

Figura 29 - Perfis de dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH₃).....70

Figura 30) - Efeitos do método de inserção de vanádio (V2O5), da atmosfera e da tem	iperatura
	na reação de desidratação oxidativa do glicerol	71

Figura 31 - Curvas de análise termogravimétrica das amostras comerciais V₂O₄ e V₂O₅ e do catalisador V₂O₅ após 1 h na reação de desidratação oxidativa do glicerol......73

Figura 32	- Espectros de XPS de V 2p _{3/2} na zeólita (A) V _A MFI antes da avaliação catalítica	
	(B) V _A MFI após a avaliação catalítica e (C) V _A MFI reoxidado a 350 °C sob	
	atmosfera de ar	74

Figura 33 - Conversão de glicerol, seletividade aos principais produtos da reação e condensados e seletividade aos produtos condensados nos catalisadores (A) MFI e (B) V_AMFI após 8 h de reação de desidratação oxidativa do glicerol a 300 °C....75

Figura 34 - (A) Análise termogravimétrica, (B) DTG e (C) DTA dos catalisadores usados..77

Figura 35 - Espectros de RMN ¹³C da amostra MFI após a avaliação catalítica a 300 °C e do catalisador V_AMFI após as reações a 300 °C, 320°C e 350 °C......79

Figura 37 -	Padrões de difração de raios X das amostras A (sem tratamento), B tratada com	1
]	NaOH), C (tratada após o NaOH com H ₂ C ₂ O ₄), e D (tratada após o NaOH com	
]	HCl), usando $\lambda = 1,3775$ Å: experimental (linha preta), calculado (linha	
,	vermelha), e diferença experimental/calculado (linha azul) obtidos a partir do	
1	refinamento de Rietveld.	.83

Figura 38	(a) Espectros de RMN ²⁷ Al dos suportes e (b) deconvolução do espectro da	
	amostra B.	84
		-

Figura 39	- (a) Isotermas de adsorção de N ₂ e (b) distribuição de poros dos suportes	
	zeolíticos	85

Figura 41 -	Espectros	de reflectância	difusa na re	gião do UV	V-Vis das a	amostras impr	egnadas.
			•••••	•••••			

Figura 42	 Desidratação e desidratação oxidativa do glicerol. Os pontos preenchidos correspondem à vazão de 3,0 mL/h, enquanto os pontos vazios são referentes à vazão de 6,0 mL/h
Figura 43	- Seletividade aos produtos condensáveis e balanço de carbono da desidratação (a) e da desidratação oxidativa (b) do glicerol após 1 hora de reação a 300 e 350 °C, respectivamente
Figura 44	- Curvas de TG (a) e DTA (b) das amostras impregnadas após 6 h de atividade catalítica na desidratação oxidativa do glicerol93
Figura 45	- Padrões de difração de raios X in situ da amostra D (Mo/(V+Mo) = 0,6) obtidos nas atmosferas (a) oxidante e (b) inerte96
Figura 46	- Especiação das fases cristalográficas e dos gases resultantes da decomposição dos sais por espectroscopia de massas durante a ativação térmica da amostra D em (a) atmosfera oxidante e (b) atmosfera inerte. Os pontos vazios representam a análise quantitativa de fases dos difratogramas de 2 θ entre 7 e 60 ° a cada 100 °C97
Figura 47 -	- Curvas de análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial da amostra D nas atmosferas oxidante e inerte. As temperaturas indicadas representam os eventos que ocorrem a 1) 70, 2) 150, 3) 210, 4) 270, e 5) >300 °C.
Figura 48 -	 Comparação dos espectros de absorção de raios X na borda K de absorção da a amostra D calcinada e dos padrões de óxidos com estado de oxidação conhecidos para (A) vanádio e (B) molibdênio101
Figura 49	- Padrões de difração de raios X de V ₂ O ₅ (A), MoO ₃ (F) e óxidos mistos de vanádio e molibdênio. Em vermelho está o resultado calculado para a análise quantitativa de fases aplicando o método de Rietveld, com o resíduo apresentado em azul
Figura 50	- Resultado da análise quantitativa de fases usando o refinamento de Rietveld103
Figura 51	- Análise termogravimétrica do catalisador D usado sob fluxo de (20% O_2/N_2)107
Figura 52	 Avaliação catalítica das amostras A-F calcinadas em atmosfera oxidante e da amostra D calcinada em N₂na desidratação oxidativa do glicerol apresentando a conversão, o balanço de CO_x e a seletividade aos principais produtos

Figura 53 - Atividade catalítica em função do tempo da amostra D na atmosfera de reação (20% O ₂ /80% N ₂ e (b) 100% O ₂ 10	a) 09
Figura 54 - Difratogramas de raios X e análise quantitativa de fases da amostra D após a avaliação catalítica em atmosfera de (a) 20% O ₂ /80% N ₂ (b) 100% O ₂ e (c) sob fluxo de água a 3 mL/h e 20% O ₂ /80% N ₂ 1	10
Figura 55 - Dessorção à temperatura programada de amônia da amostra D calcinada em ar, usada e calcinada em N ₂ 1	11
Figura 56 - Padrões de difração de raios X da amostra precursora MFI e das amostras impregnadas1	14
Figura 57 - Padrões de difração de raios X em alta resolução durante a calcinação das amostras 100M-MFI e 050M-MFI. Os índices cristalográficos indicados são referentes à fase cristalina MoV ₂ O ₈ 1	16
Figura 58 - Espectros de RMN de ²⁷ Al da amostra precursora e das amostras impregnadas.	17
Figura 59 - Conversão de glicerol, seletividade aos principais produtos da reação e condensados e seletividade aos produtos condensados no catalisador D disperso na matriz zeolítica	17

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	 Relação da acidez de Hammett na seletividade a acroleína de alguns catalisadores utilizados na desidratação do glicerol
Tabela 2-	ΔG_f e ΔH_f dos compostos envolvidos na formação do ácido acrílico
Tabela 3	 Principais catalisadores e atividade catalítica presentes na literatura para a desidratação oxidativa do glicerol
Tabela 4	 Caracterização dos catalisadores. Áreas de BET e de microporos, volume de microporos, quantificação da acidez por DTP-NH₃ e massa de compostos carbonáceos depositada durante a desidratação oxidativa do glicerol
Tabela 5	- Propriedades químicas e texturais dos suportes e dos catalisadores impregnados. 82
Tabela 6	 Vazão do reagente, conversão no tempo zero, desativação catalítica, e massa de coque depositada após 6 horas de reação: (1) desidratação e (2) desidratação oxidativa do glicerol
Tabela 7	 Perfis dos compostos cristalinos envolvidos na decomposição térmica mista e cooperativa sais de vanádio e molibdênio (amostra D Mo/(V+Mo) =6)98
Tabela 8	 Estados de oxidação do vanádio e do molibdênio nos óxidos mistos tratados a 500 °C sob atmosfera de O₂/He e determinados por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de absorção de raios X (XAS)104
Tabela 9	- Área superficial (S _{BET}) e resultados de dessorção de amônia dos catalisadores A-F.

Tabela 10 - Atividade catalítica da amostra D na reação de desidratação oxidativa do glicerolnas temperaturas de 300 e 350 °C sob fluxo de 20% de O2/N2......106

SUMÁRIO

1	INTRODUÇAO	21
1.1	A motivação pelo uso do glicerol	22
1.1.1	Formação de acetais e cetais do glicerol	23
1.1.2	Síntese de éteres	24
1.1.3	Síntese de ésteres	25
1.1.4	Hidrogenólise do glicerol	26
1.1.5	Oxidação do glicerol	27
1.1.6	Desidratação do glicerol	27
1.2.6.1	O efeito da acidez na desidratação do glicerol	29
1.2.6.2	O mecanismo da desidratação e sua relação energética	30
1.2.6.3	Exemplos de zeólitas aplicada na desidratação do glicerol	32
1.1.7	Desidratação oxidativa do glicerol e a evolução da formação do ácido acrílico	34
1.1.8	Catalisadores de oxidação e o mecanismo de Mars-van Krevelen	39
1.2.8.1	O papel do isolamento espacial de sítios na oxidação seletiva	41
1.2.8.2	Cooperação de fases	42
1.2.8.3	Oxigênio da estrutura cristalina	43
1.2.8.4	Ligação metal-oxigênio	43
1.2.8.5	A estrutura do hospedeiro	44
1.2.8.6	Propriedades redox	45
1.2.8.7	Sítios ativos multifuncionais	45
1.1.9	A evolução dos catalisadores de desidratação oxidativa do glicerol	46
1.2	Objetivos	52
2	EXPERIMENTAL	53
2.1	Catalisadores impregnados (V ₂ O _x)	
2.1 2.1.1	Catalisadores impregnados (V2Ox) <i>Preparação dos catalisadores</i>	53
2.1 2.1.1 2.1.2	Catalisadores impregnados (V2Ox) <i>Preparação dos catalisadores</i> <i>Caracterizações dos catalisadores</i>	53 53
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.2.1	Catalisadores impregnados (V2Ox) <i>Preparação dos catalisadores</i> <i>Caracterizações dos catalisadores</i> Difração de raios X	53 53 53
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.2.1 2.1.2.2	Catalisadores impregnados (V₂O_x) <i>Preparação dos catalisadores</i> <i>Caracterizações dos catalisadores</i> Difração de raios X Adsorção de nitrogênio	53 53 53 53 53
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.2.1 2.1.2.2 2.1.2.3	Catalisadores impregnados (V2Ox) Preparação dos catalisadores Caracterizações dos catalisadores Difração de raios X Adsorção de nitrogênio Espectroscopia Raman	53 53 53 53 53 53
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.2.1 2.1.2.2 2.1.2.3 2.1.2.4	Catalisadores impregnados (V2Ox) Preparação dos catalisadores Caracterizações dos catalisadores Difração de raios X Adsorção de nitrogênio Espectroscopia Raman Absorção de raios X	53 53 53 53 53 54 54
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.2.1 2.1.2.2 2.1.2.3 2.1.2.4 2.1.2.5	Catalisadores impregnados (V2Ox) Preparação dos catalisadores Caracterizações dos catalisadores Difração de raios X Adsorção de nitrogênio Espectroscopia Raman Absorção de raios X Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH ₃)	53 53 53 53 53 54 54 54
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.2.1 2.1.2.2 2.1.2.3 2.1.2.4 2.1.2.5 2.1.2.6	Catalisadores impregnados (V2Ox) Preparação dos catalisadores Caracterizações dos catalisadores Difração de raios X Adsorção de nitrogênio Espectroscopia Raman Absorção de raios X Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH ₃) Análise termogravimétrica	53 53 53 53 53 54 54 55
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.2.1 2.1.2.2 2.1.2.3 2.1.2.4 2.1.2.5 2.1.2.6 2.1.2.7	Catalisadores impregnados (V2Ox) Preparação dos catalisadores. Caracterizações dos catalisadores. Difração de raios X. Adsorção de nitrogênio. Espectroscopia Raman. Absorção de raios X. Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH3). Análise termogravimétrica. Espectroscopia de fotoelétrons.	53 53 53 53 53 54 54 55 55
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.2.1 2.1.2.2 2.1.2.3 2.1.2.4 2.1.2.5 2.1.2.6 2.1.2.7 2.1.2.8	Catalisadores impregnados (V2Ox) Preparação dos catalisadores Caracterizações dos catalisadores Difração de raios X Adsorção de nitrogênio Espectroscopia Raman Absorção de raios X Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH ₃) Análise termogravimétrica Espectroscopia de fotoelétrons Ressonância magnética nuclear ¹³ C (RMN ¹³ C)	53 53 53 53 53 54 54 55 55 55
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.2.1 2.1.2.2 2.1.2.3 2.1.2.4 2.1.2.5 2.1.2.6 2.1.2.7 2.1.2.8 2.1.2.8 2.1.3	Catalisadores impregnados (V2Ox) Preparação dos catalisadores Caracterizações dos catalisadores Difração de raios X Adsorção de nitrogênio Espectroscopia Raman Absorção de raios X Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH ₃) Análise termogravimétrica Espectroscopia de fotoelétrons Ressonância magnética nuclear ¹³ C (RMN ¹³ C) Avaliação catalítica	53 53 53 53 53 53 54 55 55 55 55 56
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.2.1 2.1.2.2 2.1.2.3 2.1.2.4 2.1.2.5 2.1.2.6 2.1.2.7 2.1.2.8 2.1.2.8 2.1.3 2.2	Catalisadores impregnados (V2Ox) Preparação dos catalisadores. Caracterizações dos catalisadores. Difração de raios X. Adsorção de nitrogênio. Espectroscopia Raman. Absorção de raios X. Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH ₃). Análise termogravimétrica Espectroscopia de fotoelétrons. Ressonância magnética nuclear ¹³ C (RMN ¹³ C). Avaliação catalítica. Catalisadores hierárquicos impregnados (V2Ox).	53 53 53 53 53 53 54 55 55 55 55 56 57
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.2.1 2.1.2.2 2.1.2.3 2.1.2.4 2.1.2.5 2.1.2.6 2.1.2.7 2.1.2.8 2.1.2.8 2.1.3 2.2 2.2.1	Catalisadores impregnados (V ₂ O _x) Preparação dos catalisadores Caracterizações dos catalisadores Difração de raios X Adsorção de nitrogênio Espectroscopia Raman Absorção de raios X Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH ₃) Análise termogravimétrica Espectroscopia de fotoelétrons Ressonância magnética nuclear ¹³ C (RMN ¹³ C) Avaliação catalítica Catalisadores hierárquicos impregnados (V ₂ O _x) Preparação dos suportes zeolíticos e preparação dos catalisadores	53 53 53 53 53 54 55 55 55 55 56 57
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.2.1 2.1.2.2 2.1.2.3 2.1.2.4 2.1.2.5 2.1.2.6 2.1.2.7 2.1.2.8 2.1.3 2.2 2.2.1 2.2.1 2.2.2	Catalisadores impregnados (V2Ox) Preparação dos catalisadores Caracterizações dos catalisadores Difração de raios X Adsorção de nitrogênio Espectroscopia Raman Absorção de raios X Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH ₃) Análise termogravimétrica Espectroscopia de fotoelétrons Ressonância magnética nuclear ¹³ C (RMN ¹³ C) Avaliação catalítica Catalisadores hierárquicos impregnados (V2Ox) Preparação dos suportes zeolíticos e preparação dos catalisadores Caracterizações dos catalisadores	53 53 53 53 53 53 55 55 55 55 55 56 57 57 58
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.2.1 2.1.2.2 2.1.2.3 2.1.2.4 2.1.2.5 2.1.2.6 2.1.2.7 2.1.2.8 2.1.2.8 2.1.3 2.2 2.2.1 2.2.2 2.2.2.1	Catalisadores impregnados (V ₂ O _x)	53 53 53 53 53 53 54 55 55 55 55 56 57 58 58
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.2.1 2.1.2.2 2.1.2.3 2.1.2.4 2.1.2.5 2.1.2.6 2.1.2.7 2.1.2.8 2.1.3 2.2 2.2.1 2.2.2 2.2.2.1 2.2.2.1	Catalisadores impregnados (V2Ox) Preparação dos catalisadores Caracterizações dos catalisadores Difração de raios X Adsorção de nitrogênio Espectroscopia Raman Absorção de raios X Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH3) Análise termogravimétrica Espectroscopia de fotoelétrons Ressonância magnética nuclear ¹³ C (RMN ¹³ C) Avaliação catalítica Catalisadores hierárquicos impregnados (V2Ox) Preparação dos suportes zeolíticos e preparação dos catalisadores Difração de raios X	53 53 53 53 53 53 54 55 55 55 55 56 57 58 58 58
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.2.1 2.1.2.2 2.1.2.3 2.1.2.4 2.1.2.5 2.1.2.6 2.1.2.7 2.1.2.8 2.1.3 2.2 2.2.1 2.2.2 2.2.2.1 2.2.2.2 2.2.2.3	Catalisadores impregnados (V2Ox) Preparação dos catalisadores Caracterizações dos catalisadores Difração de raios X Adsorção de nitrogênio Espectroscopia Raman Absorção de raios X Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH3) Análise termogravimétrica Espectroscopia de fotoelétrons Ressonância magnética nuclear ¹³ C (RMN ¹³ C) Avaliação catalítica Catalisadores hierárquicos impregnados (V2Ox) Preparação dos suportes zeolíticos e preparação dos catalisadores Difração de raios X Ressonância magnética nuclear ¹³ C (RMN ¹³ C) Avaliação catalítica Catalisadores hierárquicos impregnados (V2Ox) Preparação dos suportes zeolíticos e preparação dos catalisadores Difração de raios X Adsorção de nitrogênio Ressonância magnética nuclear ²⁷ Al (RMN ²⁷ Al)	53 53 53 53 53 53 54 55 55 55 55 55 56 57 58 58 58
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.2.1 2.1.2.2 2.1.2.3 2.1.2.4 2.1.2.5 2.1.2.6 2.1.2.7 2.1.2.8 2.1.3 2.2 2.2.1 2.2.2 2.2.2.1 2.2.2.2 2.2.2.3 2.2.2.5	Catalisadores impregnados (V2Ox) Preparação dos catalisadores Caracterizações dos catalisadores Difração de raios X Adsorção de nitrogênio. Espectroscopia Raman. Absorção de raios X Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH3) Análise termogravimétrica Espectroscopia de fotoelétrons Ressonância magnética nuclear ¹³ C (RMN ¹³ C) Avaliação catalítica. Catalisadores hierárquicos impregnados (V2Ox) Preparação dos suportes zeolíticos e preparação dos catalisadores Difração de raios X Avaliações dos catalisadores. Difração de raios a suportes zeolíticos e preparação dos catalisadores Caracterizações dos catalisadores. Difração de raios X Adsorção de nitrogênio. Ressonância magnética nuclear ²⁷ Al (RMN ²⁷ Al). Análise termogravimétrica	53 53 53 53 53 53 53 55 55 55 55 55 56 57 58 58 58 58 58 58
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.2.1 2.1.2.2 2.1.2.3 2.1.2.4 2.1.2.5 2.1.2.6 2.1.2.7 2.1.2.8 2.1.3 2.2 2.2.1 2.2.2 2.2.2.1 2.2.2.2 2.2.2.3 2.2.2.5 2.2.2.6	Catalisadores impregnados (V2Ox) Preparação dos catalisadores Caracterizações dos catalisadores Difração de raios X Adsorção de nitrogênio Espectroscopia Raman Absorção de raios X Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH ₃) Análise termogravimétrica Espectroscopia de fotoelétrons Ressonância magnética nuclear ¹³ C (RMN ¹³ C) Avaliação catalítica Preparação dos suportes zeolíticos e preparação dos catalisadores Caracterizações dos catalisadores Difração de raios X Adsorção de nitrogênio Ressonância magnética nuclear ²⁷ A1 (RMN ²⁷ A1) Análise termogravimétrica Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53 53 53 53 53 53 54 55 55 55 55 55 56 57 58 58 58 58 58 58 58 59 59
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.2.1 2.1.2.2 2.1.2.3 2.1.2.4 2.1.2.5 2.1.2.6 2.1.2.7 2.1.2.8 2.1.3 2.2 2.2.1 2.2.2 2.2.2.1 2.2.2.2 2.2.2.3 2.2.2.5 2.2.2.6 2.2.2.7	Catalisadores impregnados (V2Ox) Preparação dos catalisadores Caracterizações dos catalisadores Difração de raios X Adsorção de nitrogênio Espectroscopia Raman Absorção de raios X Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH ₃) Análise termogravimétrica Espectroscopia de fotoelétrons Ressonância magnética nuclear ¹³ C (RMN ¹³ C) Avaliação catalítica Catalisadores hierárquicos impregnados (V2Ox) Preparação dos suportes zeolíticos e preparação dos catalisadores Caracterizações dos catalisadores Difração de raios X Adsorção de nitrogênio Ressonância magnética nuclear ²⁷ AI (RMN ²⁷ AI) Análise termogravimétrica Microscopia eletrônica de varredura (MEV) Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH ₃)	53 53 53 53 53 53 53 55 55 55 55 55 55 56 57 58 58 58 58 58 58 59 59 59
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.2.1 2.1.2.2 2.1.2.3 2.1.2.4 2.1.2.5 2.1.2.6 2.1.2.7 2.1.2.8 2.1.3 2.2 2.2.1 2.2.2 2.2.2.1 2.2.2.2 2.2.2.3 2.2.2.5 2.2.2.6 2.2.2.7 2.2.3	Catalisadores impregnados (V2Ox) Preparação dos catalisadores Caracterizações dos catalisadores Difração de raios X Adsorção de nitrogênio Espectroscopia Raman Absorção de raios X Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH ₃) Análise termogravimétrica Espectroscopia de fotoelétrons Ressonância magnética nuclear ¹³ C (RMN ¹³ C) Avaliação catalítica Catalisadores hierárquicos impregnados (V2Ox) Preparação dos suportes zeolíticos e preparação dos catalisadores Difração de raios X Adsorção de nitrogênio Ressonância magnética nuclear ²⁷ Al (RMN ²⁷ Al) Análise termogravimétrica Microscopia eletrônica de varredura (MEV) Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH ₃) Avaliação catalítica	53 53 53 53 53 53 55 55 55 55 55 56 57 57 58 58 58 58 58 58 58 59 59 59

2.3.1	Preparação dos catalisadores	60
2.3.2	Caracterizações dos catalisadores	60
2.3.2.1	Difração de raios X	60
2.3.2.2	Adsorção de nitrogênio Difração de raios X	61
2.3.2.3	Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH ₃)	61
2.3.2.4	Espectroscopia de fotoelétrons	61
2.3.2.5	Absorção de raios X	61
2.3.2.6	Análise termogravimétrica	62
2.3.3	Avaliação catalítica	62
2.4	Catalisadores óxidos mistos impregnados no suporte zeolítico	62
2.4.1	Preparação dos catalisadores	62
2.4.2	Caracterização dos catalisadores	63
2.4.2.1	Difração de raios X	63
2.4.2.2	Ressonância magnética nuclear ²⁷ Al (RMN ²⁷ Al)	63
2.4.3	Avaliação catalítica	63
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO 6	5
3.1	Catalisadores impregnados (V ₂ O _x)	65
3.1.1	Características dos catalisadores	65
3.1.2 L	Desidratação oxidativa do glicerol	71
3.1.3	O efeito da presença das espécies de vanádio na deposição decompostos carbonác	ceos
		74
3.1.4	Comparação da atividade catalítica apresentada com catalisadores da literatura	79
3.1.5	Conclusões para a metodologia de catalisadores impregnados	81
3.2	Óxidos de vanádio impregnados em diferentes matrizes MFI	82
3.2.1	Caracterização dos suportes zeolíticos	82
3.2.2	Caracterização dos catalisadores impregnados	87
3.2.3	Atividade catalítica	88
3.2.4	Conclusões para a metodologia de catalisadores impregnados em diferentes matri	zes
zeolític	cas	94
3.3	Modificações em óxidos mistos de vanádio e molibdênio por tratamento: efeit	0
das fas	ses ativas na desidratação oxidativa do glicerol	95
3.3.1	Decomposição termica dos precursores de vanadio e molibdenio monitorada por	05
difraça	to de raios X in situ e analise termogravimetrica	95
3.3.2	Especiação das fases cristalográficas dos oxidos mistos de vanadio e molibdenio	100
prepar	ados por proporçoes diferentes dos sais precursores	. 102
3.3.3	Avallação catalítica dos oxidos mistos de vandalo e molibaenio na desidratação	105
$\frac{\partial x}{\partial x}$	va ao guerou	100
3.3.4	Tesse de establidade, olímização das condições e calalisadores asados	117
3.3.3 3 A	Catalisadores óxidos mistos impregnados no suporto zoolítico o considerações	. 112
J. T finaie	Catansauores ozicos mistos mipregnacios no suporte zeontico e considerações	, 114
REFE	RÊNCIAS 11	9
		.,
APEN	NDICES13	52

1 INTRODUÇÃO

Nos recentes anos, o aumento da produção de biodiesel pela transesterificação de matérias-primas renováveis, tais como óleos vegetais, tem proporcionado a coprodução de uma vasta quantidade de glicerol. Com isso, um dos desafios dispostos aos pesquisadores é a transformação do glicerol em compostos químicos com maior valor econômico, com o objetivo de melhorar o balanço financeiro da produção do biodiesel e, ao mesmo tempo, fornecer à indústria outros compostos químicos cuja produção pode ser intimamente associada a processos petroquímicos (1). Uma dessas novas rotas a partir do glicerol é através da sua reação de desidratação oxidativa, em que o ácido acrílico é o produto alvo dessa reação. A Figura 1 ilustra a produção mundial de biodiesel recentemente, ressaltando que para 10 kg de biodiesel produzido, 1 kg de glicerol é gerado.





Fonte: Katryniok et al. (1).

O ácido acrílico e os ésteres produzidos a partir do ácido acrílico são as principais matérias-primas para a produção de produtos poliméricos, os quais estão associados a várias aplicações. Esses polímeros oferecem uma combinação de propriedades singulares como transparência, fácil adesão, elasticidade e estabilidade em relação à luz. Atualmente, mais de 3 milhões de toneladas de ácido acrílico são produzidas anualmente pela indústria petroquímica através da oxidação do propeno em duas etapas catalíticas (2). Com isso, é

altamente desejável a possibilidade de sintetizar o ácido acrílico por meio de uma rota renovável integrada e que minimize o uso de recursos petroquímicos como matéria-prima.

1.1 A motivação pelo uso do glicerol

A preocupação com a possibilidade de término das reservas energéticas não renováveis, além da contaminação ambiental causada por elas e o aumento da oferta mundial do glicerol através da produção do biodiesel têm motivado o desenvolvimento de processos para a obtenção de compostos cujas produções estão relacionadas à indústria petroquímica. Atualmente, 70% do glicerol produzido no mundo é através da sua coprodução através do biodiesel. Relacionado a esse panorama, o preço da tonelada do glicerol passou de US\$ 800 para US\$ 300 (1). Além disso, o desenvolvimento de processos em que o glicerol seja a matéria-prima para a produção de compostos com maior valor agregado é um dos destaques das biorrefinarias atualmente. Nesse contexto, alguns processos serão descritos e com destaque para a síntese da epicloridrina pela Solvay e do metanol pela BioMCN, pois são os únicos processos aplicados industrialmente.

Como mencionado, poucos processos utilizam o glicerol industrialmente. Um dos mais conhecidos é a síntese da epicloridrina - epóxido organoclorado (1-cloro-2,3-epoxipropano - Figura 2), em substituição da rota tradicional pelo propeno. Esse processo foi desenvolvido pela Solvay que, além da sua fábrica na França, construiu duas plantas



Figura 2 - Etapas reacionais da síntese da epicloridrina através do glicerol.

Fonte: Santacesaria et al. (3).

(China e Tailândia) em 2013 para a aplicação dessa tecnologia (4). A epicloridrina é uma *commodity* química (produção em torno de 700.000 toneladas/ano) e é principalmente usada na reação com o bisfenol A para a conversão de resinas epóxi.

Outro exemplo da valorização do glicerol é a produção do metanol (5). Esse processo é usado pela empresa BioMCN desde 2010 em Delfzijl, na Holanda, e com capacidade de 200 kton/ano. O glicerol é convertido a gás de síntese e depois o metanol é cataliticamente sintetizado. O interessante dessa síntese é que o metanol produzido pode ser utilizado no processo de transesterificação de triglicerídeos novamente, tonando-se um processo cíclico.

Contudo, atualmente são apenas dois processos industriais que utilizam o glicerol como matéria-prima, o que é relativamente pouco para a grande possibilidade de reações as quais, algumas delas serão discutidas a seguir, principalmente as reações mais estudadas como a desidratação do glicerol e a reação foco do projeto, a reação oxidativa do glicerol.

A utilização do glicerol como matéria-prima é reforçada não apenas pelo fato de ser formado em grandes quantidades durante a síntese do biodiesel, mas também por suas propriedades como não tóxico, biossutentável e biodegradável.

1.1.1 Formação de acetais e cetais do glicerol

A reação de álcoois com aldeídos ou cetonas, na presença de catalisadores ácidos, tem como principais produtos cetais e acetais, respectivamente (Figura 3). Esses compostos apresen-



Figura 3 - Síntese de acetais através da reação do benzaldeído com o glicerol.

Fonte: Sudarsanam et al. (6).

tam como característica ao menos um átomo de carbono ligado a dois átomos de oxigênio. Os compostos derivados do glicerol possuem aplicações diversas como aditivos para combustíveis, flavorizantes e solventes para uso medicinal. Nas reações com benzaldeído são produzidas misturas dos acetais 1,3-dioxan-5-ol (R e S) e 1,3-dioxolan-4-metanol (R e S), que são aditivos para combustíveis (7).

Um exemplo de aplicação é através da síntese de catalisadores anfifílicos são sintetizados utilizando NbCl₅ na presença de CTAB – sigla em inglês para brometo de cetil trimetil amônio – para gerar hidrofobicidade parcial nos catalisadores. Tal efeito permite o aumento da atividade catalítica pela diminuição da interação entre as moléculas de água e os sítios ácidos do catalisador, favorecendo o contato entre estes e as moléculas de glicerol. A conversão de glicerol cru, oriundo do processo de transesterificação, foi de 73% com seletividade ao 1,3-dioxolan-4-metanol de 95% (8).

1.1.2 Síntese de éteres

Como a maioria dos produtos das reações do glicerol com outros reagentes, sua eterificação produz compostos cujas aplicabilidades estão nos âmbitos de combustíveis e de solventes. Um exemplo interessante é a eterificação do glicerol com isobuteno (Figura 4) catalisada por resinas ácidas do tipo Amberlyst e por zeólitas como HY e HBEA (9-11).



Figura 4 - Eterificação do glicerol pela catálise ácida com isobuteno.

Fonte: Klepacova et al. (10).

Com a formação de produtos volumosos, catalisadores com limitações difusionais podem não apresentar alta atividade nessa reação, ou menor seletividade aos produtos com maior massa molecular. Para tanto, a zeólita BEA foi dessilicada para a geração de um sistema de poros mesoporoso e apresentou melhoras na conversão de glicerol, passando de 70% para o catalisador microporoso para 98% na zeólita dessilicada (que apresenta tanto o sistema microporoso quanto o mesoporos). Além disso, as seletividades aos compostos di- e tri-t-butil-glicerol também foram aumentadas. Os catalisadores também exibiram estabilidade tanto na atividade catalítica ao longo do tempo quanto os experimentos de reuso (12).

1.1.3 Síntese de ésteres

A formação de ésteres do glicerol é principalmente estudada pela sua esterificação com ácidos graxos. A síntese de mono e diacilglicerois são interessantes no aspecto econômico, pois as duas estruturas são usadas como surfactantes. A produção seletiva de monoacilglicerois é possível por uma primeira etapa de reação do glicerol com acetona, que atua como grupo protetor, formação de um cetal do glicerol, glicerol isopropilideno. Posteriormente, há a transesterificação do éster de ácido graxo (estearato de metila) com a hidroxila remanescente do glicerol e a hidrólise do cetal para a formação do monoacilglicerol (Figura 5) (13).

Catalisadores de Fe-Zn apresentaram alta atividade catalítica para a esterificação do glicerol com ácidos graxos (14). A variação na temperatura de síntese desses catalisadores (10,



Figura 5 - Etapas da esterificação (transesterificação) seletiva de monoacilglicerol.

Fonte: Kotwal et al. (14).

25, 50 e 80 °C) foi a responsável por variações nas propriedades físico-químicas como a área superficial e, consequentemente, a disponibilidade dos sítios ativos dos sólidos. O catalisador preparado a 50 °C apresentou a maior atividade catalítica, com a completa conversão dos reagentes a 140 °C.

1.1.4 Hidrogenólise do glicerol

Uma das principais reações de transformação do glicerol é a hidrogenólise. Os produtos que podem apresentar maior seletividade são 1,2 e 1,3-propanodiol. O primeiro produto, também conhecido como propilenoglicol, possui aplicações como anticongelante e na produção de polímeros, enquanto o 1,3-propanodiol é utilizado na produção de fibras sintéticas e de poliésteres. São reações (Figura 6) em que o glicerol (de 10 a 40% em água) é primeiramente desidratado em fase líquida por catalisadores ácidos na faixa de temperatura de 230 a 340 °C e a hidrogenação (pressão que varia de 1 a 40 MPa) catalítica em sítios metálicos. Catalisadores usuais possuem como centros ativos níquel, rutênio, ródio, irídio, cobre e zinco (15-20).

Uma abordagem menos usual dessa reação é a hidrogenólise em fase gasosa (21, 22). Nesse caso, o cobre impregnado em diferentes suportes ácidos como Al₂O₃, TiO₂ e ZrO₂ permitiu a alteração dos produtos da reação em função da acidez do suporte.



Figura 6 - Esquema da hidrogenólise do glicerol. Os principais produtos são 1,2- e 1,3-propanodiol.

Fonte: Chaminand et al. (18).

1.1.5 Oxidação do glicerol

A oxidação do glicerol pode produzir diversos compostos. Dois deles são a 1,3dihidroxiacetona que é utilizada em bronzeadores e também na produção de polímeros e o gliceraldeído, um intermediário no metabolismo de carboidratos. Este pode ser produzido pela oxidação do glicerol sobre catalisadores de platina, que são mais seletivos para a oxidação da hidroxila primária (Figura 7). Além da platina, catalisadores de paládio e ouro também são aplicados (23-25).

Na temperatura de 60 °C e sob 1 bar de pressão, catalisadores de Pd e Pt suportados em carvão ativado podem apresentar elevado potencial de oxidação com a formação de produtos indesejados como CO e CO₂. Nessas condições, catalisadores de Au não apresentam atividade catalítica. A adição de NaOH na solução pode evitar a oxidação total por evitar a abstração de um hidrogênio de uma hidroxila primária do glicerol, limitando assim a formação de compostos de total oxidação (24).



Figura 7 - Esquema simplificado da oxidação do glicerol.

Fonte: Carretttin et al. (24).

1.1.6 Desidratação do glicerol

A desidratação do glicerol é a primeira etapa para a produção de ácido acrílico pela formação da acroleína, o produto majoritário dessa reação (26). Através de catalisadores heterogêneos ácidos a desidratação pode ocorrer em fase líquida (27) ou em fase gasosa (28),

sendo a última com maior desenvolvimento e perspectivas. Há muitos estudos sobre essa reação, resultando em um processo com parâmetros reacionais conhecidos e cada vez mais aprimorados. Em sítios ácidos de Brønsted, como tipicamente em zeólitas, há dois eventos de desidratação que ocorrem em série (Figura 8). Primeiramente, a hidroxila secundária do glicerol é protonada na etapa e após isso há a formação de um intermediário, 1,3-dihidroxipropeno, o qual passa por um rearranjo ceto-enólico leva a 3-hidroxipropanal, que sofre nova protonação pela hidroxila remanescente, perdendo nova molécula de água para a formação de acroleína. Entretanto, podem ocorrer reações paralelas como a desidratação do glicerol que ocorre nos sítios ácidos de Lewis através da interação do grupo hidroxila terminal do glicerol com o sítio ativo que em seguida perde uma molécula de água para a formação de 1,3-dihidroxipropeno que passa por um rearranjo ceto-enólico, o qual permite a formação de acetol. Com isso, os principais produtos da desidratação do glicerol são a acroleína e o acetol (28).

Mais detalhes dos mecanismos de desidratação são apresentados nos trabalhos de Possato et al. e Alhanash et al. (28, 29). Há uma ampla variedade de catalisadores estudados nesta reação, incluindo MeO-Al₂O₃-PO₄ (Me metal de transição) (30), WO₃/ZrO₂ e WO₃/TiO₂ (31, 32), e zeólitas com diferentes razões Si/Al como MFI, BEA, FAU, e MOR (33).



Figura 8 - Esquema da desidratação do glicerol. Em sítios ácidos fortes de Brønsted, o principal produto é a acroleína.

Fonte: Chai et al. (26).

1.2.6.1 O efeito da acidez na desidratação do glicerol

A acidez da fase ativa é um dos parâmetros mais importantes para a desidratação do glicerol, a qual é responsável por aspectos como a atividade catalítica, seletividade aos produtos e a estabilidade do catalisador. O estudo de Chai et. al (26) sumarizou a influência da acidez (na escala de Hammett) na atividade catalítica e distribuição aos produtos, separando os catalisadores em 4 grupos (Tabela 1).

Grupo	Acidez de Hammett	Catalisadores	Sacroleína (%)
Ι	$HA \ge 7$	MgO	0
II	$-3 \le HA < 7$	ZrO_2	30
III	$-8 \le HA < -3$	Nb ₂ O ₅ ^a , WO ₃ , HZSM-5	70
IV	HA < -8	Nb ₂ O ₅ ^b , S-ZrO ₂ ^c	44

 Tabela 1 - Relação da acidez de Hammett na seletividade a acroleína de alguns catalisadores utilizados na desidratação do glicerol.

a. Calcinado a 500 °C; b. Calcinado a 300 °C; c. Zircônia Sulfatada

Como mencionado acima, os grupos com maior seletividade à acroleína são os grupos que possuem de média/alta para alta acidez, os grupos III e IV, respectivamente. No entanto, a queda na seletividade do último grupo reflete a força dos sítios ácidos, os quais são responsáveis pela clivagem das moléculas do glicerol e dos produtos, resultando na formação de coque e/ou compostos voláteis indesejáveis como CO_x . Nos catalisadores do grupo IV, após 10 h durante a reação, até 400 mg de coque podem ser depositados em 1 g do catalisador, refletindo a alta taxa de formação dos compostos carbonáceos.

Além da quantidade, o tipo dos sítios ácidos também afeta a atividade do catalisador, sobretudo a seletividade aos produtos, como já mencionado. Em resumo, há duas situações:

 Sítios ácidos de Lewis precisam de maiores temperaturas para serem ativados, devido às maiores energias de ativação em relação aos sítios ácidos de Brønsted.

 O produto de maior seletividade para os sítios ácidos de Lewis é o acetol, enquanto que para os sítios ácidos de Brønsted é a acroleína.

Contudo, é necessária uma teoria energética para explicar melhor esses dois pontos.

1.2.6.2 O mecanismo da desidratação e sua relação energética

Quando a reação de desidratação do glicerol é realizada em fase líquida, foi sugerido que a acroleína pode ser formada através de dois mecanismos distintos: o primeiro, o mecanismo iônico, inicia-se com a protonação do glicerol ou na hidroxila primária ou na hidroxila secundária da molécula (Figura 9A) (34). Consequentemente, caso a hidroxila secundária seja protonada, a liberação de uma molécula de água leva à formação de um carbocátion, em que a próxima etapa, a eliminação de H_3O^+ , seja responsável a formação da acroleína. Caso a protonação ocorra na hidroxila primária, acetaldeído e formaldeído podem ser formados. O segundo mecanismo, através de um radical, inicia-se pela abstração de um hidrogênio primário através de um radical OH⁻, levando à formação da acroleína (Figura 9B) (34).

A reação em fase gasosa possui como produtos da desidratação, após respectivos tautomerismos ceto-enólicos, a formação de acetol (produto da protonação da hidroxila primária) e 3-hidroxi-pronanal (referente à protonação da hidroxila secundária). A molécula de 3-hidroxi-propanal passar pela segunda desidratação para a formação da acroleína, que por sua vez pode passar por uma reação retroaldólica para a formação de formaldeído e acetaldeído.



Figura 9 - Etapas de reação para a formação da acroleína considerando (A) uma etapa iônica e (B) uma etapa radicalar.

Fonte: Katryniok et al. (34).

Baseado nesses resultados, os cálculos das energias em diferentes etapas da reação auxiliaram a distinção da formação da acroleína ou do acetol (Figura 10). No caso da molécula

de glicerol desprotonada, a energia necessária para cada desidratação da hidroxila secundária foi de 70,9 kcal.mol⁻¹. A desidratação do produto da primeira reação, o 3-hidroxi-propanol, requer 29,7 kcal.mol⁻¹ para a formação da acroleína. Por outro lado, a desidratação relacionada à hidroxila primária necessita de 73,2 kcal.mol⁻¹ para a formação de acetol. Entretanto, a formação de acetol é exotérmica (-4,0 kcal.mol⁻¹) enquanto que a formação da acroleína é endotérmica nessas condições (9,3 kcal.mol⁻¹).

Os cálculos para o glicerol protonado mostram que as energias relacionadas em cada etapa são muito menores em comparação à situação anterior, o glicerol não protonado. A energia necessária para a formação do 3-hidroxi-propanal foi 22,4 kcal.mol⁻¹, contra 70,9 kcal.mol⁻¹ no sistema não protonado. Para a formação da acroleína foram 5,1 kcal.mol⁻¹ a menos. Por outro lado, os cálculos para a formação do acetol foram maiores quando o glicerol foi protonado, 24,9 kcal.mol⁻¹. Nesse cálculo, as energias finais dos produtos foram -18,0 e - 18,3 kcal.mol⁻¹ para a acroleína e para o acetol, respectivamente. Esses resultados mostram que a formação do acetol é termodinamicamente desfavorecida em relação à acroleína. O que ainda é incerto é a diferença energética entre os estados finais e iniciais. No primeiro exemplo citado, a formação da acroleína foi endotérmica (9,3 kcal.mol⁻¹), e exotérmica no segundo (-18,0 kcal.mol⁻¹). Um terceiro estudo calculou que a formação da acroleína é endotérmica (19,5 kcal.mol⁻¹) na reação do glicerol com o catalisador ZSM-5.



Fonte: Katryniok et al. (34).

1.2.6.3 Exemplos de zeólitas aplicadas na desidratação do glicerol

O último exemplo mencionado da desidratação do glicerol em zeólitas é alvo de constante pesquisa em função da limitação difusional do glicerol através dos microporos desses catalisadores. Uma abordagem realizada é a criação de uma nova família de poros através da remoção de silício da estrutura do material através de tratamentos alcalinos, frequentemente com soluções de NaOH (28, 35). Desse modo, a dessilicação gera poros da ordem de mesoporos que auxiliam, entre outros fatores, a difusão da molécula de glicerol pelo catalisador. Além disso, esse novo sistema de poros é capaz de abrigar o coque formado durante a reação e auxiliar a manutenção da atividade catalítica (Figura 11). Essa é uma metodologia muito interessante para a geração de poros devido à facilidade de controle do diâmetro dos poros em função da concentração da solução alcalina utilizada, o tempo de exposição do catalisador à solução e a temperatura da solução alcalina durante o processo de dessilicação (36-42).



Figura 11 - Esquema da formação de coque em sistemas micro e micro- mesoporosos.

Fonte: Possato et al. (28).

Uma importante correlação para essa reação aplicando zeólitas como catalisador é o equilíbrio entre os sítios ácidos da superfície, a porosidade e a área específica do material. A família da zeólita MWW, que envolve a estrutura microporosa MCM-22, a pilarizada MCM-36 e deslaminada ITQ-2 (Figura 12) apresentam algumas singularidades na desidratação glicerol em função da sua acessibilidade distinta nos sítios ativos provenientes dos três diferentes tipos de estrutura. Durante as modificações de pilarização

e deslaminação, a quantidade de sítios ácidos diminuem. No entanto, a criação de mesoporos e o aumento da área de superfície compensam esse aspecto negativo. A zeólita deslaminada mostrou a menor desativação catalítica em relação ao material microporos MCM-22 (43).



Figura 12 - Estrutura microporosa MCM-22, pilarizada MCM-36 e esfoliada ITQ-2.

Fonte: Rodrigues et al. (43).

Outros aspectos relevantes são o tamanho do cristal da zeólita e força do sítio ácido (44). As influências dessas propriedades foram estudadas variando-se metodologias de síntese para a obtenção de cristais de MFI com tamanhos diferentes e a substituição da fonte de alumínio por uma fonte de gálio. Cristais maiores (com alumínio na estrutura cristalina) apresentaram maior desativação pela formação especialmente de coque poliglicólicos, os quais obstruem a superfície do catalisador. A diminuição do tamanho dos cristais da zeólita MFI (também com alumínio na estrutura cristalina) associada ao aumento da área externa levou à menor desativação em comparação aos cristais maiores. Além disso, a substituição isomórfica dos cátions alumínio por gálio também auxiliou a diminuição da desativação. A menor acidez do catalisador com gálio na estrutura cristalina permitiu menor clivagem das moléculas de glicerol, processo que está relacionado com à formação de coque.

1.1.7 Desidratação oxidativa do glicerol e a evolução da formação do ácido acrílico

O ácido acrílico pertence à família dos ácidos carboxílicos α - β insaturados (CH₂=CHCO₂H - ácido prop-2-enóico). A molécula consiste em um grupo vinílico ligado a uma carboxila. É uma *commodity* química com a demanda atual de 4 milhões de toneladas por ano, com o valor de US\$ 2000/ton (45) e com estimativa de 6 milhões de toneladas anuais até 2018. Em uma comparação, o preço da tonelada do glicerol é de US\$ 300, ou seja, o valor econômico do ácido acrílico é superior em relação ao glicerol, sem ser mencionada a versatilidade química entre os dois compostos. Baseado nas características dos compostos ácidos carboxílicos α - β insaturados quanto as propriedades de ácido carboxílico, possibilitando a formação de uma ampla quantidade de produtos, por exemplo a formação de vários polímeros, entre eles alguns com propriedades superabsorventes utilizados em fraldas descartáveis e papel higiênico. O crescimento populacional e a busca da melhora na qualidade de vida fizeram aumentar significativamente o mercado para polímeros superabsorventes (46).

A primeira síntese em laboratório do ácido acrílico em que há registro foi pela oxidação da acroleína (CH₂=CHCOH - prop-2-enal) na presença de ar em 1847. Posteriormente, Walter Julius Reppe (*1892- $\dagger1969$) descobriu uma rota sintética pela reação do etino (acetileno) na presença de monóxido de carbono (CO), que foi aplicada na indústria química em alguns anos após a descoberta (47-49). Entretanto, atualmente, a produção do ácido acrílico é realizada em duas etapas que compreendem a oxidação do propeno à acroleína e então a oxidação do aldeído ao ácido acrílico. O propeno é um dos coprodutos do craqueamento do petróleo e, portanto, segue seus preços e tendências.

Por uma abordagem técnica, os reatores usados para a oxidação, quando o propeno é a matéria prima, são carregados com catalisadores em grãos de 5 mm em comprimento, densidade típica 2100 kg/m³ e com fração vazia no reator de 45% (50-52). O contato do propeno e do ar atmosférico com o catalisador favorece a formação do ácido acrílico. Então, a corrente do produto passa por um reservatório com água, resultando em uma solução de 20 a 70% em massa de ácido acrílico. Posteriormente, o ácido acrílico é extraído com acetato de etila, acetato de butila, acrilato de etila e butan-2-ona, como também a combinação desses compostos e então é destilado até a concentração de ácido acrílico glacial (53).

A oxidação do propeno pode ocorrer por uma (Equação 1) ou duas etapas (Equação 2 e Equação 3) para a formação do ácido acrílico.
Processo em uma etapa:

 $C_{3}H_{6} + 3/2O_{2} \rightarrow C_{3}H_{4}O_{2} + H_{2}O \Delta H = -594,9 \text{ kJ/mol} (Equação 1)$

Processo em duas etapas:

$$C_3H_6 + O_2 \rightarrow C_3H_4O + H_2O \Delta H = -340,8 \text{ kJ/mol} (Equação 2)$$

 $C_3H_4O + 1/2O_2 \rightarrow C_3H_4O_2 \Delta H = -254,1 \text{ kJ/mol} (Equação 3)$

No processo em duas etapas, a oxidação do propeno ocorre entre 300 e 400 °C e sob pressão de 1,5 a 2,5 atm. No processo em duas etapas, são requeridas temperaturas entre 200 e 300 °C. As melhores condições de reação apresentam quase 100% de conversão da acroleína com 90% de seletividade ao ácido acrílico. As correntes principais do processo em uma etapa estão ilustradas na Figura 13. Outras rotas químicas também podem ser aplicadas para obter o ácido acrílico, como o processo mencionado acima descoberto por Reppe em que o etino reage em meio ácido com CO em pressão atmosférica a 40 °C, após a reação do monóxido de carbono com níquel (Eq. 4). Entretanto, esse método foi abandonado devido à toxicidade e do alto poder corrosivo da espécie Ni(CO)₄.

$$C_2H_2 + ROH + HCl + Ni(CO)_4 \rightarrow CH_2CHCO_2H + NiCl_2 + H_2 (Equação 4)$$

Posteriormente, o processo de Repp sob alta pressão (140 atm e 200 °C com brometos de níquel e cobre como catalisadores) foi desenvolvido pela BASF (54), mas essa rota também caiu em desuso devido à formação de Ni(CO)₄.

A hidrólise da acrilonitrila também é um processo para a síntese do ácido acrílico, mas não tão atrativo devido ao baixo rendimento quando comparado com a oxidação do propeno. A adição de cianeto de hidrogênio à eteno é outro método alternativo. O produto é hidrolisado usando ácido sulfúrico (55). Esse método também foi abandonado devido à alta toxidade do cianeto de hidrogênio. O ácido acrílico também pode ser formado pela acrilonitrila aplicando biocatalisadores (56).



Fonte: Bauer et al. (53).

A possibilidade do esgotamento da reserva petroquímica, aliada aos malefícios causados pelo seu uso, como a contaminação ambiental, além do aumento da oferta do glicerol tem motivado o desenvolvimento do processo de obtenção do ácido acrílico pela desidratação oxidativa do glicerol em uma única etapa. Análoga à oxidação do propeno, a reação de desidratação oxidativa pode ocorrer em uma (Equação 5) ou em duas etapas (Equação 6 e Equação 7) (57-61). Além das equações, as etapas das reações estão representadas na Figura 14. Em duas etapas, a primeira etapa envolve a dupla desidratação do glicerol, com o 3-hidroxipropanal como o primeiro intermediário e a acroleína como produto e, na segunda etapa, a oxidação da acroleína ao ácido acrílico. Baseado nas energias de formação dos compostos na Tabela 2, podem ser calculadas as entalpias de cada reação.

 -		3
Composto	ΔG_{f} (kJ/mol) a 25 °C	ΔH_{f} (kJ/mol) a 25 °C
Glicerol	-228,77	-585,31
Propeno	62,76	20,43
Acroleína	-65,19	-70,92
Ácido acrílico	-286,25	-336,45

Tabela 2 - $\Delta G_f e \Delta H_f$ dos compostos envolvidos na formação do ácido acrílico.

 $C_{3}H_{8}O_{3} + 1/2O_{2} \rightarrow C_{3}H_{4}O_{2} + 2H_{2}O \Delta H = -322,8 \text{ kJ/mol} (Equação 5)$

Processo em duas etapas:

 $C_3H_8O_3 + \rightarrow C_3H_4O + 2H_2O \Delta H = -57,3 \text{ kJ/mol} (Equação 6)$

 $C_3H_4O + 1/2O_2 \rightarrow C_3H_4O_2 \Delta H = -265,5 \text{ kJ/mol} (Equação 7)$



Figura 14 - Etapas da desidratação oxidativa do glicerol.

Fonte: Deleplanque et al. (62).

Para a primeira etapa da reação, muitos catalisadores ácidos têm sido estudados, tais como MeO-Al₂O₃-PO₄ (em que Me representa um metal de transição) (30), WO₃/TiO₂ (32) e zeólitas com diferentes de razões Si/Al, com estruturas tais como MFI, BEA, FAU, MOR (33), como já mencionado. Entretanto, embora as zeólitas ácidas foram identificadas como catalisadores ativos para a produção de acroleína, a desativação do catalisador pela rápida deposição de compostos poliaromáticos e poliéteres não reativos, os quais obstruem os microporos, é um problema grave e que precisa de ser superado. Quantidades superiores a 30% (em massa) de compostos carbonáceos podem ser depositadas no catalisador durante a desidratação do glicerol em zeólita com estrutura MFI, por exemplo (28). Para a segunda etapa da Figura 14, é necessária a utilização de um catalisador com propriedades redox. Os óxidos de vanádio possuem características redox muito importantes na atividade catalítica, devido à capacidade para adotarem vários estados de oxidação. Essa é a base para a formação de vários produtos químicos, tais como a síntese de ácido sulfúrico pela oxidação do dióxido de enxofre (SO₂) a trióxido de enxofre (SO₃) pelo pentóxido de vanádio (V₂O₅). A vantagem da utilização de óxidos à base de vanádio para a oxidação de acroleína na presença de oxigênio molecular é que a atmosfera oxidante, em combinação com as propriedades redox dos óxidos de vanádio, é seletiva no sentido da formação do ácido acrílico e eficaz para inibir a deposição de compostos carbonáceos, aumentando o tempo de atividade do catalisador (63-73).

No entanto, com o objetivo de ser utilizado de forma eficiente na desidratação oxidativa do glicerol em etapa única, há a necessidade da alteração de algumas propriedades dos óxidos de vanádio através da incorporação de outros elementos no catalisador. Por exemplo, a preparação de óxidos mistos de vanádio/tungstênio aumenta as propriedades ácidas e, portanto, diminuem a limitação durante a primeira etapa da reação, a desidratação do glicerol em que sítios ácidos são requeridos. Outro exemplo, óxidos mistos de vanádio/molibdênio aumentam a atividade catalítica, pois a interação dos dois elementos auxilia as alterações dinâmicas dos estados de oxidação do vanádio V^{5+}/V^{4+} durante a atividade catalítica através do mecanismo de Mars-van Krevelen que será discutido posteriormente (74).

Esses exemplos ilustram algumas razões para a pesquisa relativa à síntese de óxidos complexos baseados em vanádio, os quais possam atuar como catalisadores eficientes e multifuncionais na desidratação oxidativa do glicerol. Outros catalisadores como os óxidos de vanádio/pirofosfatos foram estudados em uma série por Ueda (62, 75-77) e López Nieto (78, 79), além de óxidos mistos de V/W com estrutura hexagonal, assim como V/W/Nb foram utilizados em uma etapa na desidratação oxidativa do glicerol (80).

A combinação dessas duas etapas de reação em um reator único bifuncional (com propriedades ácida e oxidante) pode oferecer muitas vantagens para a conversão do glicerol ao ácido acrílico. Por exemplo, o acoplamento da reação oxidante exotérmica com a reação de desidratação endotérmica (61). Além disso, a combinação das propriedades ácida e oxidante permite a oxidação de compostos indesejados, como o coque.

Antes de uma abordagem catalítica mais profunda da desidratação oxidativa do glicerol, torna-se necessária a contextualização do principal produto dessa reação, o ácido acrílico, além do mecanismo reacional proposto para a sua formação, o mecanismo de Marsvan Krevelen (74).

1.1.8 Catalisadores de oxidação e o mecanismo de Mars-van Krevelen

A oxidação catalítica usando óxidos metálicos ou óxidos mistos metálicos está em constante desenvolvimento e alguns mecanismos são sugeridos para muitas reações de oxidação. Um deles, e muito famoso, é o mecanismo de Mars-van Krevelen, em que consiste no processo de fornecimento de oxigênio superficial do catalisador e, consequentemente, a criação de vacâncias de oxigênio na superfície e por final a organização dos átomos de oxigênio da estrutura para fornecer novamente oxigênio ao sítio ativo da superfície (74).

Em 1954, Pieter Mars (*1927-†2000) e Dirk Willem van Krevelen (*1914-†2001) apresentaram seus resultados em relação a oxidação de compostos aromáticos como o benzeno e o tolueno em uma conferência internacional de processos de oxidação. Quatro anos após, Mars que trabalhava no Laboratório Central de Minas Holandês recebeu o título de doutor pela Universidade Tecnóloga de Delft, pelos estudos nos mecanismos das reações de oxidação. Seus supervisores foram Jan de Boer e van Krevelen. Nesse período, Mars e van Krevelen descobriram que a oxidação ocorre através de três etapas de reação:

 (1) a adsorção da molécula reagente e a sua oxidação pelo oxigênio presente na superfície do catalisador, seguido pela dessorção do produto;

 (2) na segunda etapa, há a migração da vacância de oxigênio para o interior do catalisador após o preenchimento com oxigênio estrutural;

(3) uma molécula de oxigênio presente na fase gasosa reconstitui a oxidação do catalisador.

Mars e van Krevelen estudaram catalisadores de pentóxido de vanádio $(V_2O_5/K_2S_2O_7/TiO_2)$ e patentearam o mecanismo da reação que hoje em dia é tido como universal, com um grande número de reações sendo explicadas por eles. No caso de catalisadores de pentóxido de vanádio, a cor é uma característica marcante no pó e revela o estado de oxidação do metal, sendo amarelo para V⁵⁺ e verde/azulado para V^{5+(-x)}.

O mecanismo de Mars-van Krevelen simplificado da oxidação da acroleína ao ácido acrílico está apresentado na Figura 15. A molécula do reagente interage com a superfície do catalisador através dos pares de elétrons livres da carbonila (etapas 1 e 2) e a carga positiva do metal. Posteriormente, há a quebra da ligação C-H devido a presença do oxigênio nucleofílico da superfície e há a formação de um estado de transição (etapa 3), em que é a molécula de acroleína adsorvida no catalisador. Durante o processo de dessorção, a acroleína remove o oxigênio superficial do catalisador para formar o íon acrilato (etapa 4), resultando na vacância, a qual se desloca pelo interior do catalisador (com a redução de V⁵⁺ para V⁴⁺). Com isso, o

oxigênio molecular é necessário para a regeneração superficial do catalisador (etapa 5) (70). De acordo com alguns autores, o V^{4+} estabiliza o íon acrilato através da sua energia de ligação mais fraca, em comparação ao V^{5+} , aumentando a seletividade ao ácido acrílico (58).



Figura 15 - Mecanismo de Mars-van Krevelen para a oxidação da acroleína.

Fonte: Mars et al. (74).

Curiosamente, em 1952 o conceito de mecanismo redox foi independentemente descoberto por um grupo de pesquisadores que incluía Robert Karl Grasselli (*1930-) da empresa SOHIO (81). Como eles trabalhavam de modo que os resultados fossem sigilosos da empresa, os pesquisadores receberam a autorização para publicá-los muitos anos depois da descoberta. Em uma revisão de 2002, Grasselli menciona um caderno de laboratório da SOHIO assinado em junho de 1952, usado como um relatório interno da empresa e que poderia ajudar como uma evidência de sua antiga constatação. Os registos descrevem a descoberta da validade do conceito redox que viria a culminar no primeiro catalisador da oxidação do propeno com base Bi₉PMo₁₂O₅₂/SiO₂.

Hoje em dia, os pesquisadores chegaram à conclusão conjunta que há certas propriedades que permitem que a oxidação em catalisadores heterogêneos seja seletiva aos produtos desejados. Essas propriedades são nomeadas como os "sete pilares" da oxidação catalítica e que são elas: (1) o oxigênio da estrutura cristalina, (2) a força da ligação metal-oxigênio, (3) a estrutura cristalina do hospedeiro, (4) a dinâmica redox do sítio ativo, (5) a multifuncionalidade dos sítios ativos, (6) o isolamento local e (7) a cooperação fases.

A superfície dos catalisadores sob as condições de reação é dinâmica e apenas com múltiplas etapas de adsorção-dessorção, a oxidação-redução pode acontecer. Os efeitos combinados de difusão de oxigênio estrutural, a formação e regeneração de defeitos da superfície são medidas importantes e afetam a atividade catalítica e a estabilidade do catalisador. Possivelmente, a atividade catalítica e a seletividade não provêm de um único local de atividade, mas a combinação dos fenômenos que envolvam sítios ativos distintos e/ou a sua interação e proximidade proporcionar um importante papel no mecanismo da reação catalítica governado pelos sete pilares de oxidação (82), que a seguir serão mencionados.

1.2.8.1 O papel do isolamento espacial de sítios na oxidação seletiva

Os átomos de oxigênio da superfície reativa devem ser espacialmente isolados de maneira otimizada com o objetivo de melhorar a seletividade catalítica. Para oxidação parcial de propeno, grupos isolados de oxigênio contendo de duas até cinco camadas de oxigênio adjacentes são favoráveis à formação de acroleína. No entanto, se os grupos contiverem mais de cinco átomos de oxigênio, a formação de CO e CO₂ é favorecida (Figura 16). Átomos de oxigênio isolados são menos ativos para a reação e promovem a formação de radicais alílicos



Figura 16 - Influência do isolamento especial de sítios na oxidação parcial do propeno.

Fonte: Grasselli (83).

susceptíveis à reações de acoplamento, o que resulta na formação de a hexadieno e até mesmo a sua ciclização para a formação com benzeno (84).

A conceituação dessa premissa ajudou a descoberta de famílias de catalisadores seletivos de oxidação. Por exemplo, o sistema de $K_2O-V_2O_5$ foi comercializado com sucesso para a oxidação e amoxidação do propeno a acroleína e a acrilonitrila, respectivamente (85-89).

A melhoria da eficiência do catalisador de $K_2O-V_2O_5$ é devida ao comportamento não seletivo de V_2O_5 puro (*bulk*) e isso foi evitado através da adição de uma quantidade exata de óxido de potássio, promovendo domínios menores e espacialmente isolados de V-O. A maior seletividade para a acroleína foi obtida na proporção em mol (K_2O/V_2O_5) de 0,25 (89).

Embora esse sistema tenha uma base teórica coerente e bem-sucedida em termos práticos, a adição de outros metais alcalinos e alcalinos terrosos podem gerar sistemas inativos devido à força de ligação Me-O, sendo forte o suficiente para não ser reativo (77, 90).

1.2.8.2 Cooperação de fases

O conceito cooperação fases é aplicado em novas sínteses catalisadores, particularmente em casos que nem todas as propriedades desejáveis estão em uma única fase cristalográfica. Desse modo, a melhor condição mostra a proximidade de duas ou mais fases para a obtenção de um desempenho catalítico melhor. Por exemplo, a oxidação de propano ao ácido acrílico no catalisador $V_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,12}MoO_x$ (Figura 17). A fase V-Nb-O atua como ativador e agente de



Figura 17 - Cooperação de fases na oxidação do propano ao ácido acrílico.

Fonte: Grasselli (83, 84).

desidrogenação da parafina, Te-Mo-O é o responsável pela oxidação da olefina em aldeído e V-Mo-O converte o aldeído para o respectivo ácido carboxílico. Resumindo, a Figura 17 mostra a sobreposição das propriedades em sistemas catalíticos isolados (77, 91, 92).

1.2.8.3 Oxigênio da estrutura cristalina

A importância do oxigênio da estrutura cristalina dos catalisadores de oxidação foi proposta pela empresa SOHIO no início da década de 1950 (81). Eles postularam que o oxigênio ligado a um metal redutível é mais reativo que o oxigênio molecular O₂ em fase gasosa. A Figura 18 mostra um esquema de um óxido metálico com um dos seus átomos de oxigênio sendo removido durante a desidrogenação do 1-buteno. No processo hipotético, o oxigênio da rede cristalina remove dois átomos de hidrogênio da molécula de 1-buteno, produzindo uma molécula de butadieno e água, além da criação de uma vacância aniônica na superfície sólida. A migração da vacância criou a migração de oxigênio (para preencher o vazio) e reoxidação do sólido por alimentação de oxigênio molecular para regenerar o sítio ativo (Figura 18).



Fonte: Callahan et al. (81).

1.2.8.4 Ligação metal-oxigênio

Depois de verificado que o oxigênio da estrutura cristalina é mais reativo do que o oxigênio molecular e pode ser utilizado para oxidar um hidrocarboneto, o passo seguinte foi considerar o tipo

de ligação metal-oxigênio utilizado na reação. Postulou-se que a força da ligação metal-oxigênio do sítio ativo deve ser intermediária nas condições de reação (81). Se a força da ligação Me-O for forte, não haverá a transferência do oxigênio para o composto a ser oxidado e, se a ligação for fraca, a formação de compostos de oxidação total como CO e CO₂ será prevalecida. Estudos comprovaram que óxidos de caráter anfotérico e covalentes são ideais para as reações de oxidação. Molibdatos, antimoniatos e vanadatos são os óxidos que apresentam os atributos mencionados (81). A Figura 19 relaciona a força da ligação Me-O com a distribuição dos produtos.



Figura 19 - Esquema da eficiência catalítica em função da força de ligação metal-oxigênio.

1.2.8.5 A estrutura do hospedeiro

Em adição às propriedades mencionadas acima, a estrutura do hospedeiro também deve ser apropriada. Ou seja, há a necessidade de acomodar o oxigênio da estrutura cristalina com a ligação Me-O deseja em uma "caixa" apropriada. A estrutura do hospedeiro deve ser flexível, não apenas ser capaz de abrigar o oxigênio, mas também capaz de acomodar a vacância de oxigênio sem o colapso da estrutura e ser eficiente na transferência de carga, oxigênio e vacâncias. Dentre as estruturas cristalinas utilizadas estão a fluorita, esquelita, trirrutilo, rutilo, e perovksita. A esquelita é a estrutura da fase α -Bi₂Mo₃O₁₂ (93) (Figura 20), que é o principal componente da conversão do propano, amônia e ar a acrilonitrila (89, 94).

Fonte: Grasselli (83).



Fonte: Theobald et al. (93).

1.2.8.6 Propriedades redox

Os óxidos metálicos que possuem oxigênio capaz de deixar a estrutura e ligação Me-O adequada também devem mostrar propriedades redox para tornar possível um processo de oxidação cíclica. A capacidade de doação de oxigênio deve ser considerada, como já foi mencionado, além da regeneração da estrutura ou por oxigênio molecular ou indiretamente pela migração oxigênio/vacância. Em catalisadores altamente ativos, a regeneração pela dissociação oxigênio molecular ocorre em diferentes locais, como demonstrado através da oxidação propeno com alimentação de ¹⁸O₂ (95). A regeneração de óxido metálico deve ser mais rápida do que a oxidação do reagente para que o óxido seja um catalisador eficiente (84). Na literatura, o conceito de redox é sinônimo do mecanismo de Mars-Van Krevelen (74), como disposto na Figura 15.

1.2.8.7 Sítios ativos multifuncionais

Normalmente, os sítios ativos de óxidos metálicos são multifuncionais e multimetálicos, no mínimo bifuncional e bimetálico. As funções estão entre a quimissorção substrato, a ativação do substrato, inserção do oxigênio adsorvido na superfície e dessorção do produto. Por exemplo, o óxido bimetálico de bismuto e molibdênio é um catalisador eficiente para a oxidação do propeno a acroleína e a sua amoxidação a acrilonitrila. A quimiossorção propeno ocorre por elétrons π da molécula e átomos de molibdênio. Depois, os hidrogênios alfa são subtraídos pelo oxigênio da ponte Bi-Mo-O, produzindo radicais alílicos ligados ao molibdênio. Na próxima etapa, um oxigênio ligado ao molibdênio é inserido ao radical após a mudança do hidrogênio do tipo 1,4 e a água liberada pela acroleína. Se a amônia estiver presente no sistema, a espécie ativa Mo = O é convertida em Mo = NH (imida), e acrilonitrila, que é o produto final (94, 96-100). O mecanismo proposto por Grasselli é apresentado na Figura 21.



Figura 21 - A amoxidação do propeno em catalisadores Bi-Mo-O.

Fonte: Grasselli et al. (94).

1.1.9 A evolução dos catalisadores de desidratação oxidativa do glicerol

Uma das mais complexas e interessantes reações do glicerol é a sua conversão ao ácido acrílico. Catalisadores muito bem conhecidos da oxidação da acroleína ao ácido acrílico são utilizados também na desidratação oxidativa do glicerol. Óxidos mistos como Mo-V-Nb-O (101) e Mo-V-Nb-Te-O (102, 103) estão sendo desenvolvidos em vários estudos através de diversas metodologias de síntese, composição atômica, etc. Em muitos trabalhos, a oxidação da acroleína ao ácido acrílico é diretamente relacionada à razão Mo/V do catalisador, à estrutura cristalina formada e à variação do estado de oxidação do vanádio no óxido misto. De certa forma, os conceitos aplicados à desidratação oxidativa do glicerol são baseados, em grande parte, nos estudos da oxidação da acroleína ao ácido acrílico, como os reportados por autores como Andrushkevich et al. (71). Esses autores destacam a dependência da conversão seletiva à alta concentração de V⁴⁺ no catalisador e também a planos cristalinos específicos, com distâncias interplanares em d = 4.00; 3,56; 3,35; 3,25; 2,73; e 2,67 Å. Andrushkevich et

al. também destacaram que a fase Mo_3VO_{11} possui essas reflexões e que o deslocamento de d = 4,00 Å para 4,04 Å e 4,07 Å é relacionado à formação das fases MoV_6O_{25} , as quais podem estar associadas à oxidação total da acroleína, chegando à produção de CO_2 .

Os estudos da desidratação oxidativa do glicerol em uma única etapa são muito recentes. O trabalho que possui maior número de citações até então foi publicado em 2010 (62) em que catalisadores dos processos petroquímicos da oxidação da acroleína foram aplicados à reação do glicerol. O que é mais destacado, não só nesse, mas também nos outros trabalhos, é a necessidade da presença tanto de sítios ácidos quanto sítios oxidantes no catalisador para que a desidratação oxidativa do glicerol ocorra. Resumidamente, as etapas da reação são: a desidratação do glicerol a acroleína em sítios ácidos via um intermediário enol e do 3-hidroxipropanal (1, 28), e, após isso, a segunda etapa é a oxidação da acroleína em sítios catalíticos oxidantes (104), usualmente óxidos mistos, como simplificado na Figura 14.

A segunda etapa é a oxidação da acroleína ao ácido acrílico, como mencionado, por óxidos mistos. Em um processo típico, essa etapa ocorre em outro reator ou pela conformação do reator em leito duplo, em que o primeiro leito seja o catalisador ácido e o segundo leito o catalisador responsável pela oxidação (61). Entretanto, o principal objetivo dos trabalhos recentes é o desenvolvimento de catalisadores responsáveis pelas duas etapas da reação em um processo único.

A produção direta do ácido acrílico através do glicerol em estágio único foi reportada em 2010, em que os catalisadores usados foram óxidos mistos de vanádio e molibdênio, tungstênio e vanádio e fosfatos de ferro (III) preparados por metodologias diferentes. Os fosfatos de ferro (III) preparados por síntese hidrotérmica apresentaram 100% de conversão do glicerol com 92% de seletividade à acroleína. Neste caso, apenas sítios ácidos estão presentes, não favorecendo a produção de compostos oxidados, como o ácido acrílico, e obtendo apenas os produtos da desidratação, principalmente a acroleína. Catalisadores como Mo-V-Te-Nb-O e Mo₃VO₁₁ (ambos em fase ortorrômbica) e W₃VO (fase pseudo-hexagonal) foram efetivos na desidratação oxidativa em única etapa. A maior seletividade ao ácido acrílico foi de 28,4% no catalisador Mo-V-Te-Nb-O com 100% do glicerol convertido (62).

A partir desse ponto, outros estudos de desidratação oxidativa do glicerol foram realizados com óxidos mistos contendo vanádio e tungstênio com estruturas hexagonais com o objetivo de entender melhor as etapas envolvidas na reação para a otimização do processo.

Nesses catalisadores, as propriedades ácidas e oxidantes são promovidas pelo tungstênio e pelo vanádio, respectivamente, na estrutura tipo WO₃. Em termos de síntese, os sais precursores foram (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀.H₂O e VOSO₄.5H₂O em soluções aquosas com ácido oxálico. Os autores avaliaram a razão V/(W+V) de 0,12 a 0,21. O melhor rendimento ao ácido acrílico foi de 25% com alta conversão do glicerol (78). Os autores também relataram a diminuição da seletividade do ácido acrílico relacionando com a oxidação de V⁴⁺ para V⁵⁺, assim como reportado por Tichý (58).

A introdução de um terceiro metal na fase hexagonal de vanádio/tungstênio, o nióbio, aumentou de 25% para 34% o rendimento ao ácido acrílico. A razão para isso foi associada ao aumento da acidez em relação ao óxido misto contendo apenas vanádio e tungstênio, além da maior estabilidade do catalisador (72).

Recentemente, uma nova classe de óxidos mistos W-V-Mo-O relatadas como estruturas hexagonais e estruturas pseudo-cristalinas foram estudadas. As propriedades desses materiais e a atividade catalítica apresentaram as principais contribuições de cada elemento na estrutura, em que o tungstênio desidrata o glicerol à acroleína, o vanádio oxida a acroleína ao ácido acrílico e o molibdênio é responsável por afetar o estado de oxidação do vanádio. As proporções apropriadas dos elementos do catalisador, além das condições reacionais com alta razão de oxigênio na mistura, forneceram rendimento ao ácido acrílico de 51% (105).

Outro aspecto importante é o estado de oxidação dos elementos nos óxidos simples, formados por apenas um elemento metálico, ou óxidos mistos para a oxidação da acroleína. Durante a preparação de óxidos simples de vanádio, molibdênio tungstênio e óxidos mistos de vanádio/molibdênio, e vanádio/tungstênio pela mistura dos sais em solução aquosa, evaporação da água e calcinação, foram os estados de oxidações V⁴⁺, Mo⁵⁺ e W⁵⁺, inferiores ao estado de oxidação máximo de cada elemento V⁵⁺, Mo⁶⁺ e W⁶⁺ e esses baixos estados de oxidação são associados com a seletividade ao ácido acrílico (80). Particularmente, no caso de óxidos mistos de vanádio e molibdênio, a formação da fase Mo₆V₉O₄₀, juntamente com os menores estados de oxidação dos elementos, foi favorável à oxidação da acroleína e também foi observado que altas concentrações de vanádio favoreceram a formação de produtos oxigenados como CO e CO₂, um resultado similar a trabalhos publicados anteriormente. (58, 106).

Em catalisadores do tipo W-V-Nb-O, o aumento da acidez pela impregnação de H₃PO₄ favoreceu positivamente a seletividade ao ácido acrílico, que passou de aproximadamente 40% para 60% (77). Esse efeito positivo também foi observado em catalisadores W-Nb-O, comumente aplicados à desidratação do glicerol à acroleína. Outra associação de sítios ácidos e oxidantes foi realizada através da impregnação da zeólita BEA com óxido de vanádio. A desidratação oxidativa do glicerol catalisada por V₂O_x/BEA, catalisador o qual foi obtido com a impregnação de metavanadato de amônio (NH₄VO₃), apresentou como os principais produtos a acroleína e o ácido acrílico, com 25% de seletividade ao último produto. Outro resultado interessante desse trabalho foi a combinação da análise elementar de vanádio com a análise da superfície do catalisador através da técnica de XPS, que sugere o óxido de vanádio está disperso nos poros, assim com uma pequena fração dispersa na superfície do catalisador (107). A impregnação de óxido de vanádio na zeólita MFI comparando dois precursores de V₂O₅: VOSO₄ e NH₄VO₃ mostrou que o primeiro sal levou a um precursor com melhor atividade catalítica em comparação ao NH₄VO₃ (108). A cinética de decomposição dos dois sais (109, 110) promoveram amostras impregnadas com características físico-químicas diferentes, mostrando que a amostra impregnada com VOSO₄ apresentou maior volume de poros em relação à NH₄VO₃. Esse resultado foi coerente com a maior atividade catalítica da primeira amostra. Além disso, também foi sugerido que a dispersão de V_2O_x foi benéfica para a atividade catalítica em comparação ao óxido bulk. O máximo de seletividade ao ácido acrílico foi de 17% com 100% de conversão de glicerol no catalisador impregnado com VOSO₄. A dinâmica redox estudada por XPS e a impregnação da espécie de vanádio favorecem a manutenção da atividade catalítica, quando comparado com a zeólita não impregnada, principalmente pela diferença na distribuição das famílias de compostos carbonáceos formados nos catalisadores. As amostras impregnadas apresentaram a redução de coque do tipo poliéter, na superfície do catalisador, o qual é relacionado à rápida desativação da zeólita não impregnada.

Recentemente, um estudo mostrou a influência dos parâmetros reacionais na desidratação oxidativa do glicerol catalisada por óxidos de tungstênio, vanádio e nióbio e como esses parâmetros influenciam na atividade dos catalisadores. Usando quantidades estequiométricas de oxigênio na reação, ou seja, somente a quantidade necessária para oxidar o vanádio V^{4+} formado na oxidação da acroleína ao ácido acrílico para V^{5+} , o rendimento à formação do ácido acrílico foi baixo e com uma grande formação de compostos carbonáceos, a qual relacionada com sítios ácidos fortes presentes no catalisador. Aumentando a quantidade de oxigênio na alimentação do reator, esses compostos carbonáceos foram convertidos em óxidos de carbono, e além disso, possibilitou o aumento no rendimento à produção do ácido acrílico, passando a marca de 50% (111).

Aplicando cálculos da teoria de densidade funcional (DFT – *Density Functional Theory*) (112), foi confirmando que a presença de um terceiro elemento em catalisadores Mo-V-O, como o tungstênio, aumenta a densidade de distribuição eletrônica nos átomos da sua vizinhança do terceiro metal, o que foi relacionado ao aumento da seletividade ao ácido acrílico em catalisadores com esses elementos já comprovado na prática até então. A introdução do tungstênio auxilia tanto nas propriedades ácidas quanto nas propriedades redox. Nesse caso, há a redução dos átomos de molibdênio da vizinhança do tungstênio e também a formação de

maiores quantidades de V^{4+} , favorecendo o maior rendimento ao ácido acrílico em aproximadamente 30%.

Com o passar do tempo, catalisadores com outras composições e características têm sido aplicados na desidratação oxidativa do glicerol, como é o caso de *clusters* de cobre suportados em nanocristais de SiO₂-MnO₂, o qual também busca um equilíbrio entre as propriedades ácidas e oxidantes (113). Nesse caso, a reação foi realizada em fase líquida a 70 °C, com conversão do glicerol em 70,1% e com seletividade ao ácido acrílico a 74,7%. A adição de H₂O₂ no meio reacional auxilia a oxidação da acroleína. Nesse catalisador, o suporte de SiO₂ atua com MnO₂, os quais são responsáveis pela desidratação do glicerol à acroleína e Cu⁺ é o centro redox para a oxidação do aldeído insaturado.

A Tabela 3 resume os principais trabalhos de desidratação oxidativa do glicerol em fase gasosa, com a temperatura da reação, tipo do catalisador, conversão e seletividade aos produtos fundamentais.

Catalisador	T (°C)	X glicerol (%)	Seletividade à acroleína (%)	Seletividade ao ác. acrílico (%)	Ref.
V-P-O	300	81	55	1	(75)
V_2O_5	300	40	12	5	(108)
VOHPO ₄	300	100	43	8	(75)
FeVO ₄	300	100	28	14	(114)
V ₂ O ₅ /MFI	350	100	15	17	(108)
V-Mo-O	300	90	10	20	(80)
V-W-O	300	100	0.1	24	(62)
V-W-O	310	100	11	25	(78)
V ₂ O ₅ /BEA	275	75	45	25	(107)
V-W-O	300	90	20	26	(80)
V-Mo-O	300	100	3	26	(62)
V-Mo-Te-Nb-O	300	99	2	28	(62)
SiW/MFI*	90	86	7	30	(115)
V-W-Nb-O	290	100	17	34	(72)
Mo ₃ VO _x / H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /Al ₂ O ₃	300	100	3	46	(116)
V-W-Nb-O	265	100	3	50	(111)
Cs(VO) _{0,2} (PMo) _{0,5} (PW) _{0,5}	340	100	7	57	(117)
V-ETS-10	320	94	5	90	(118)

 Tabela 3 - Principais catalisadores e atividade catalítica presentes na literatura para a desidratação oxidativa do glicerol.

* Reação em fase líquida

1.2 Objetivos

Após a apresentação dos aspectos atuais do glicerol tais como sua coprodução a partir da obtenção do biodiesel e como está sendo aproveitado na sociedade, o objetivo deste trabalho foi contribuir para a identificação e compreensão de catalisadores eficientes para sua a conversão em ácido acrílico. Na primeira parte do estudo, a zeólita ácida com estrutura MFI foi impregnada com óxido de vanádio a partir de duas fontes diferentes de vanádio, o sulfato de vanadila (VOSO₄) e o metavanadato de amônio (NH₄VO₃). Na segunda parte, estruturas do tipo MFI com poros hierárquicos também obtidas e impregnadas com vanádio e, posteriormente. No terceiro momento do trabalho, fez-se a avaliação de óxidos mistos de vanádio e molibdênio preparados por via úmida, o efeito do tratamento térmico e da atmosfera de calcinação dos catalisadores, além dos parâmetros reacionais na desidratação oxidativa do glicerol ao ácido acrílico e por último, foi estudado como os óxidos mistos se comportam em um suporte zeolítico.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Catalisadores impregnados (V₂O_x)

2.1.1 Preparação dos catalisadores

A zeólita ZSM-5 (estrutura cristalina MFI) estudada (razão em mols Si/Al = 40) incialmente na forma amoniacal, foi fornecida pela empresa Zeolyst (código CBV 8014). Os sais precursores VOSO₄ (V⁴⁺) e NH₄VO₃ (V⁵⁺), assim como os óxidos de vanádio (V₂O₃, V₂O₄, e V₂O₅) foram adquiridos pela Sigma-Aldrich. Os catalisadores impregnados foram obtidos pela impregnação por via úmida em soluções aquosas de VOSO₄ ou NH₄VO₃ (0,05 mol/L). 2 g de zeólita foi utilizado em cada impregnação. As misturas foram agitadas em temperatura ambiente, seguido pela remoção da água através de um rotaevaporador e a calcinação do material resultante ocorreu a 500 °C por 2 h, sob fluxo de ar, resultando em catalisadores V₂O₅ suportados na zeólita ZSM-5 protônica. O volume para as soluções salinas de vanádio foi calculado com a intenção de manter a relação entre mols V/Al igual a 5,5 (10% em massa de V₂O₅ impregnado na zeólita). As zeólitas impregnadas com VOSO₄ e NH₄VO₃ foram denotadas V_AMFI e V_BMFI, respectivamente. Os óxidos de vanádio puros, denotados V₂O₅-A e V₂O₅-B, foram obtidos através da decomposição térmica (500 °C) dos precursores VOSO₄ e NH₄VO₃, respectivamente.

2.1.2 Caracterizações dos catalisadores

2.1.2.1 Difração de raios X

As fases cristalinas presentes nas amostras calcinadas foram analisadas por difração de raios X, usando um difratômetro Siemens D5000, com radiação Cu K α selecionada por um monocromador curvo de grafite. Os dados foram coletados na região 5 a 40° em 2 θ , com passo de 0,01° com tempo de contagem de 4 s.

2.1.2.2 Adsorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram adquiridas na temperatura de nitrogênio líquido, com pressão relativa no intervalo de 0,001-0,998 usando um equipamento

Micromeritics (modelo ASAP 2010). Antes da aquisição dos dados, as amostras foram tratadas a 200 °C por 12 h e sob a pressão de vácuo de 1×10^{-5} Pa. A determinação dos volumes de poros foi a partir do método t-plot.

2.1.2.3 Espectroscopia Raman

Os espectros de espalhamento Raman foram adquiridos usando um micro-Raman Horiba Jobin-Yvon LabRAM 800HR com fonte de excitação um laser de He/Ne (632 nm). A resolução máxima para os espectros foi atingida usando 50 mW de energia transmitida do laser, com tempo de integração de 20 s e acumulação de 7 espectros.

2.1.2.4 Absorção de raios X

A espectroscopia de absorção de raios X na região de XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) na borda K de absorção do vanádio foi medida *in situ* na faixa de energia acima de 5420 eV. As análises foram realizadas na linha de luz XAFS1 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na cidade de Campinas, Brasil. A linha de luz XAFS1 estava equipada com um monocromador Si (111) operando em modo de Bragg para a seleção da faixa de energia de raios X adequada para a análise. O monocromador foi calibrado através da primeira inflexão do espectro de absorção da borda K do vanádio metálico (folha metálica padrão) a 5465 eV. As amostras foram preparadas em pastilhas compostas por aproximadamente 20 mg de catalisador não calcinado e 80 mg de nitreto de boro (BN), dispostas em um forno tubular de quartzo e selada com Kapton[®] para as medidas para assegurar o salto de absorção no valor de 1. Os experimentos consistiram na decomposição *in situ* dos precursores de vanádio durante a programação de aquecimento a 10 °C/min, a partir da temperatura ambiente até 500 °C e sob o fluxo gasoso de oxigênio/nitrogênio na proporção 20/80 de cada gás, respectivamente.

As análises dos dados dos espectros de absorção foram feitas com a interface gráfica do software Athena. No caso dos estudos dinâmicos, foi feita a média de três espectros com o intuito de melhorar a relação sinal/ruído. Os espectros foram normalizados usando o algoritmo padrão de normalização do Athena. A especiação dos compostos de vanádio presentes durante o tratamento *in situ* foi realizada através da combinação linear dos espectros de absorção de raios X (de -20 até 120 eV em relação à borda de absorção). As referências para as análises foram os espectros das amostras comerciais de VOSO4, NH4VO3, V2O3, V2O4, V2O5 e a folha metálica de vanádio.

2.1.2.5 Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH₃)

Os sítios ácidos dos catalisadores foram quantificados pela dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH₃). Em todos os experimentos,150 mg das amostras passaram pelo processo de desgaseificação a 300 °C por 1 h sob o fluxo de hélio (60 mL/min) e então arrefecidas a 100 °C. Assim, nesta temperatura, as amostras foram expostas a um fluxo de amônia (1%) em hélio durante 1 h. Após a adsorção da amônia e atingida a saturação, as amostras foram purgadas com hélio a 100 °C durante 1 h para remover o excesso de amônia. A temperatura foi então aumentada para 600 °C, a uma taxa de 10 °C/min, sob fluxo de hélio (60 mL/min). A quantidade de amônia adsorvida por grama de amostra foi calculada a partir da resposta de um espectrômetro de massas Balzers Omnistar.

2.1.2.6 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas sob fluxo de nitrogênio ou de oxigênio (100 mL/min) utilizando uma termobalança SDT TGA Q600 / DSC (TA Instruments). As amostras foram aquecidas de 30-1000 °C a uma taxa de 10 °C/min.

2.1.2.7 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

As informações sobre os estados de oxidação dos catalisadores pré e pós reação V₂O_x/MFI foram obtidas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS - *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), usando um espectrômetro comercial (UNI-SPECS UHV). A linha de Mg K α foi usada (1253,6 eV), e a energia passe analisador foi ajustada em 10 eV e energia de passo de 0,2 eV. As energias de ligação dos espectros V 2p_{3/2} foram corrigidas usando o componente de hidrocarboneto de carbono presentes nas amostras fixado em 285,0 eV. Os espectros deconvoluídos foram obtidos utilizando vários perfis Voigt, sem colocar restrições. A largura à meia altura (FWHM) variou entre 1,5 e 2,2 eV, e a precisão das posições de pico foi de ± 0,1 eV.

2.1.2.8 Ressonância magnética nuclear ¹³C (RMN ¹³C)

As análises de ressonância magnética nuclear ¹³C (RMN MAS) foram realizadas utilizando um instrumento Bruker Avance WB III de 400 MHz, equipado com uma sonda de

4 mm e operado com uma velocidade do rotor de 15 kHz. Os catalisadores usados (após a reação) foram colocados em 4 milímetros de em rotores de zircônia, utilizando o mesmo volume de amostra. Os espectros de RMN de ¹³C foram comparados assumindo a mesma densidade mássica para cada amostra e que o sinal de ¹³C fosse proporcional à quantidade de compostos carbonosos depositados no catalisador. As condições experimentais foram em um tempo de contato de 2000 s, largura de pulso de 2,4 s, e uma frequência de 12 kHz.

2.1.3 Avaliação catalítica

A desidratação oxidativa do glicerol foi realizada fase gasosa a 300, 320, e 350 °C, sob pressão atmosférica, em um reator de leito fixo de vidro e fluxo contínuo. Antes da reação, 100 mg do catalisador foi aquecida até a temperatura da reação sob fluxo de nitrogênio (30 mL/min) ou nitrogênio/oxigênio (24 e 6 mL/min, respectivamente) e mantida a essa temperatura durante 15 min antes de iniciar a reação. Foram utilizados dois termopares, um para monitorar a temperatura do forno e o outro colocado em contato com o leito catalítico. Devido à reação exotérmica de oxidação, a temperatura de reação foi controlada por meio de um segundo termopar.

O glicerol (Sigma-Aldrich - 99%) foi usado em uma solução cuja composição de glicerol foi de 10% (m/m) de glicerol em água, e o fluxo da solução foi controlado a 0,05 mL/min utilizando uma bomba seringa de fluxo contínuo. Os produtos condensáveis a 1 °C que saíram do reator foram recolhidos em separador líquido-gás mantido a 1 °C e analisados usando um cromatógrafo de fase gasosa (Shimadzu GC-2014) equipado com uma coluna capilar (Rtx-1, 30 m, 0,32 mm, 1 μ m) e um detector de FID (Figura 22).



Fonte: O Autor.

Antes de cada injeção no cromatógrafo, uma massa conhecida de n-butanol foi adicionada como padrão interno e 4 gotas do produto padronizado foram diluídas em 1 mL de isopropanol para evitar o excesso de água na coluna cromatográfica e, posteriormente, sua degradação.

As análises foram realizadas em triplicata. Os tempos de retenção foram comparados com os dos compostos autênticos. A quantificação de todos os produtos líquidos foi realizada por comparação com curvas de calibração e os resultados foram utilizados para calcular a seletividade para os produtos condensáveis (C_{sai}/C_{entra}).100. A conversão de glicerol ($X_{glicerol}$) e seletividade do produto (S_i) foram calculadas de acordo com as Equações 8 e 9, respectivamente, em que $n_{Gl}^{entrada}$ e n_{Gl}^{saida} são as vazões de glicerol de entrada e de saída em mol/min, n_i é a vazão dos produtos *i* (mol/min), $Z_{Gl} = 3$ (números de átomos de carbono por molécula de glicerol) e Z_i representa o número de átomos de carbono nas moléculas dos produtos. O parâmetro n_{Gl}^{saida} foi estimado pela concentração de glicerol em uma alíquota coletada em cada 1 h. A desativação dos catalisadores foi calculada utilizando a Equação 10.

$$X_{glicerol} (\%) = \frac{n_{Gl} - n_{Gl}}{n_{Gl}} \times 100$$
 (Equação 8)
$$S_{i} (\%) = \frac{n_{i}}{n_{Gl}} - n_{Gl}^{saida} \times \frac{Z_{i}}{Z_{Gl}} \times 100$$
 (Equação 9)

$$D (\%) = \frac{(X_{glicerol})_{TempoZero} - (X_{glicerol})_{após \ 8h}}{(X_{glicerol})_{TempoZero}} \times 100$$
 (Equação 10)

2.2 Catalisadores hierárquicos impregnados (V2Ox)

2.2.1 Preparação dos suportes zeolíticos e preparação dos catalisadores

A zeólita ZSM-5 (estrutura cristalina MFI) estudada (razão em mols Si/Al = 40) incialmente na forma amoniacal, foi fornecida pela empresa Zeolyst. A amostra foi submetida ao tratamento alcalino a 60 °C durante 1 h, usando uma solução aquosa de NaOH (0,6 mol/L). Informações detalhadas sobre o procedimento de dessilicação estão presentes em outros trabalhos (28, 119). A zeólita dessilicada foi então submetida a dois tratamentos ácidos diferentes, utilizando soluções aquosas de ácidos clorídrico ou oxálico. Os tratamentos ácidos

foram realizados sob refluxo utilizando uma solução de ácido 0,1 mol/L. Depois do tratamento alcalino e sequencial tratamento ácido, os suportes foram submetidos à troca iônica três vezes com NH₄NO₃, à temperatura ambiente. Esse tratatamento foi adotado como padrão, mesmo após o tratamento com os ácidos. Os cátions NH_4^+ foram termicamente decompostos por aquecimento das amostras durante 3 h, em uma mufla, sob atmosfera de ar, com aquecimento desde 25 °C a 500 °C a uma taxa de 10 °C/min. Os suportes de MFI foram nomeados de A (zeólita não tratada), B (após tratamento alcalino), C (após tratamento usando $H_2C_2O_4$), e D (após tratamento utilizando HCl).

Os catalisadores V-MFI foram impregnados por via úmida com sulfato de vanadila, de acordo com o item 2.1.1.

2.2.2 Caracterizações dos catalisadores

2.2.2.1 Difração de raios X

Os padrões de difração de raios X dos suportes e dos catalisadores foram obtidos na linha de luz XPD do Laboratório Nacional de Luz Synchrotron (LNLS), usando um difratômetro Huber 4+2 equipado com uma estrutura Eulerian (modelo 513) colocado cerca de 13 m do monocromador Si (111) monocromador ($\lambda = 1,377494$ Å) (120). Os dados foram coletados no modo de alta resolução, empregando um detector de Mythen. A análise quantitativa fase foi realizada pelo método de Rietveld, utilizando software de GSAS-EXPGUI (121, 122). Os fatores de escala, os deslocamentos da amostra, os perfis de pico de difração e os parâmetros de rede foram refinados usando o polinômio de sexto grau Chebyshev. Funções de Pseudo-Voigt foram empregadas para os refinamentos do perfil do pico de difração. Outros parâmetros não foram refinados.

2.2.2.2 Adsorção de nitrogênio

O procedimento de análise de adsorção de nitrogênio foi de acordo com o item 2.1.2.2.

2.2.2.3 Ressonância magnética nuclear ²⁷Al (RMN ²⁷Al)

Os espectros de RMN ²⁷Al foram adquiridos por um espectrômetro Varian INOVA 500 equipado com uma sonda de 7 mm e velocidade de rotação de 4,5 kHz. Os deslocamentos

químicos de 27 Al foram referentes a uma solução de Al(NO₃)₃ 1,0 mol/L. As condições experimentais foram frequência de operação de 78,2 MHz, tempo de aquisição de 15,4 ms, largura de pulso de 2,4 µs, reciclo delay de 0,1 s. Para cada espectro foram adquiridas 256 varreduras.

2.2.2.5 Análise termogravimétrica

O procedimento de análise termogravimétrica foi de acordo com o item 2.1.2.6.

2.2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada utilizando um microscópio Inspect S50 (FEI) operado a 10 kV, com um detector de elétrons secundários em uma distância de trabalho de 10 mm. Após 1 h em banho ultrassônico, uma suspensão consistindo da amostra e de acetona foi depositada sobre o suporte de alumínio. A razão molar Si/Al foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), usando o mesmo microscópio. Os espectros foram medidos em cinco regiões diferentes, e a composição foi determinada calculando a média dos resultados obtidos para cada amostra.

2.2.2.7 Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH₃)

O procedimento de dessorção à temperatura programada de amônia foi de acordo com o item 2.1.2.5.

2.2.3 Avaliação catalítica

A avaliação catalítica foi de acordo com o item 2.1.3.

2.3 Catalisadores óxidos mistos

2.3.1 Preparação dos catalisadores

Os óxidos de mistos de molibdênio e vanádio foram obtidos utilizando uma solução aquosa de metavanadato de amônio (NH₄VO₃, Sigma-Aldrich, 99%) e paramolibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄, Synth, 99%). Soluções de 200 mL contendo até 2 g dos sais, adicionados em proporções diferentes, foram agitadas e secas a 40 °C em um rotaevaporador e, em seguida, calcinadas a 500 °C durante 2 h (utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min) sob fluxo de N₂ ou uma mistura de O₂/N₂ (20/80%). As composições das frações em mol Mo/(V+Mo) utilizadas foram 0 (amostra A, óxido de vanádio puro), 0,2 (amostra B), 0,4 (amostra C), 0,6 (amostra D), 0,8 (amostra E), e 1 (amostra F, óxido de molibdênio puro). Os óxidos puros foram obtidos por calcinação do NH₄VO₃ e sais de (NH₄)₆Mo₇O₂₄.

2.3.2 Caracterizações dos catalisadores

2.3.2.1 Difração de raios X

A difração de raios X in situ foi realizada durante o aquecimento da mistura dos sais de vanádio e molibdênio sob fluxo de He ou He/O2 (80:20) na linha de luz XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na cidade de Campinas-SP, Brasil. A linha XPD possuía um difratômetro circular Huber 4+2 equipado com uma armação Eulerian (modelo 513) distantes 13 m do monocromador Si(111). Os dados foram coletados por um detector Mythen (120). O tratamento térmico foi realizado a partir da temperatura ambiente até 500 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, utilizando um forno, o qual foi acoplado um espectrômetro de massa com a finalidade de monitorar os produtos voláteis resultantes do tratamento térmico. As medidas de difração de raios X, feitas no modo de reflexão com um intervalo de 20 de 20° a 30° (passo de 0,05°), usando radiação Cu-Kα com uma resolução de 4,3 eV, calibrado com um monocromador Si (111). Cada análise levou 2 min. Embora a ativação térmica dos catalisadores ter sido realizada sob atmosfera de N2 ou 20% de O2 em N2 para os estudos de avaliação catalítica, foi necessária a utilização de hélio nos estudos de difração de raios X com o objetivo de permitir a determinação dos produtos (tais como NH₃ e/ou N₂) libertados a partir da decomposição dos precursores os quais foram avaliados, como mencionado, por espectrometria de massas. A difração de raios X convencional foi realizada de acordo com item 2.1.2.1, de 5 a 60°. A análise quantitativa fase foi realizada pelo método de Rietveld, utilizando software de GSAS-EXPGUI, de acordo com o item 2.2.2.1.

2.3.2.2 Adsorção de nitrogênio

O procedimento de análise de adsorção de nitrogênio foi de acordo com o item 2.1.2.2.

2.3.2.3 Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH₃)

O procedimento de análise termogravimétrica foi de acordo com o item 2.1.2.5.

2.3.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons

O procedimento de espectroscopia de fotoelétrons foi de acordo com o item 2.1.2.7.

2.3.2.5 Absorção de raios X

A espectroscopia de absorção de raios X na região de XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) nas bordas K de absorção do vanádio e do molibdênio foi medida em modo de transmissão na linha de luz XAFS1 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na cidade de Campinas, Brasil. A linha de luz XAFS1 estava equipada com um monocromador Si (111) para o vanádio e um monocromador Si (220) para o molibdênio, operando em modo de Bragg para a seleção da faixa de energia de raios X adequada para as análises. O monocromador Si (111) foi calibrado através da primeira inflexão do espectro de absorção da borda K do vanádio metálico (folha metálica padrão) a 5465 eV e o monocromador Si (220) foi calibrado através da primeira inflexão do espectro de absorção da borda K do molibdênio metálico (folha metálica padrão) a 20 keV. As amostras foram preparadas em pastilhas compostas por aproximadamente 20 mg de catalisador não calcinado e 80 mg de nitreto de boro (BN) e medidas em modo transmissão. A proporção em massa do catalisador e do BN foram calculadas para assegurar o salto de absorção no valor de 1.

As análises dos dados dos espectros de absorção foram feitas com a interface gráfica do software Athena. Foi feita a média de três espectros com o intuito de melhorar a relação sinal/ruído. Os espectros foram normalizados usando o algoritmo padrão de normalização do Athena. A especiação dos óxidos mistos de vanádio e molibdênio foi realizada através da combinação linear

dos espectros de absorção de raios X (de -20 até 120 eV em relação à borda de absorção de cada elemento). As referências para as análises foram os espectros das amostras comerciais de V_2O_4 , V_2O_5 , MoO_3 , MoO_2 e as folhas metálicas de vanádio e de molibdênio.

2.3.2.6 Análise termogravimétrica

O procedimento de análise termogravimétrica foi de acordo com o item 2.1.2.6.

2.3.3 Avaliação catalítica

A desidratação oxidativa do glicerol foi realizada fase gasosa a 300 e 350 °C, sob pressão atmosférica, em um reator de leito fixo de vidro e fluxo contínuo. Antes dos testes catalíticos, 200 mg do catalisador foi aquecida até à temperatura da reação sob fluxo de nitrogênio/oxigênio (24 e 6 mL/min, respectivamente) e mantida a essa temperatura durante 15 min antes de iniciar a reação. Foram utilizados dois termopares, um para monitorar a temperatura do forno e o outro colocado em contato com o leito catalítico. A seletividade aos gases CO e CO₂ foram calculados pelo balanço de carbono considerando a vazão de mols de carbono na alimentação do glicerol e a quantidade em mols não convertida de glicerol mais os produtos que saem do reator. Considerando que não houve a formação de coque, o resultado do balanço de carbono refere-se à formação dos gases CO e CO₂.

A estimativa das atividades específicas dos óxidos V_2O_5 e MoO₃ foi feita separadamente durante a reação respectiva de cada óxido. Para as amostras com óxidos mistos, a contribuição da fase MoV₂O₈ foi estimada pela levando em consideração a proporção relativa de cada fase obtida através da análise quantitativa de fases. Os demais parâmetros da reação foram realizados conforme o item 2.1.3.

2.4 Catalisadores óxidos mistos impregnados no suporte zeolítico

2.4.1 Preparação dos catalisadores

A zeólita MFI estudada (razão em mols Si/Al = 40) incialmente na forma amoniacal, foi fornecida pela empresa Zeolyst, os sais precursores (NH₄VO₃, Sigma-Aldrich, 99%) e paramolibdato de amônio (NH₄)₆Mo₇O₂₄, Synth, 99%). Os catalisadores impregnados foram obtidos pela impregnação por via úmida em soluções aquosas de NH₄VO₃ e (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (0,05 mol/L), na proporção nominal Mo/(Mo+V) igual a 0,6, conforme o item 2.2.1. As misturas foram agitadas em temperatura ambiente, seguido pela remoção da água através de um rotaevaporador e a calcinação do material resultante ocorreu a 500 °C por 2 h, sob fluxo de ar, resultando em catalisadores de óxidos mistos suportados em zeólita MFI protônica. O volume para as soluções salinas foi calculado com a intenção de manter a relação entre mols (Mo+V/Al) igual a 5,50 e 2,25. O catalisador com fração (Mo+V/Al) igual a 5,50 foi denotado 10OM-MFI e (Mo+V/Al) igual a 2,25 05OM-MFI. Amostras somente com vanádio e com molibdênio também foram utilizadas na razão (Metal/Al) igual a 5,50 para comparação.

2.4.2 Caracterização dos catalisadores

2.4.2.1 Difração de raios X

A difração de raios X *in situ* foi realizada durante o aquecimento dos catalisadores de óxido misto impregnados sob fluxo de He/O₂ (80:20). O tratamento térmico foi realizado a partir da temperatura ambiente até 500 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. As medidas de difração de raios X, feitas no modo de reflexão com um intervalo de 20 de 20° a 30° (passo de 0,05°), usando radiação Cu-K α com uma resolução de 4,3 eV, calibrado com um monocromador Si (111). Cada análise levou 2 min.

A difração de raios X convencional dos padrões de óxidos mistos calcinados foram adquiridos utilizando um difratômetro Siemens D5000, com radiação Cu K α selecionada por um monocromador curvo de grafite. Os dados foram coletados na região 5 a 60° em 2 θ , com passo de 0,01° com tempo de contagem de 4 s.

2.4.2.2 Ressonância magnética nuclear ²⁷Al (RMN ²⁷Al)

O procedimento de análise termogravimétrica foi de acordo com o item 2.2.2.3.

2.4.3 Avaliação catalítica

A desidratação oxidativa do glicerol foi realizada fase gasosa a 350 °C, sob pressão atmosférica, em um reator de leito fixo de vidro e fluxo contínuo. Antes dos testes catalíticos, 100 mg do catalisador foi aquecida até à temperatura da reação sob fluxo de nitrogênio e oxigênio (24 e 6 mL/min, respectivamente) e mantida a essa temperatura durante 15 min antes de iniciar a

reação. Foram utilizados dois termopares, um para monitorar a temperatura do forno e o outro colocado em contato com o leito catalítico. Devido à reação exotérmica de oxidação, a temperatura de reação foi controlada por meio de um segundo termopar. Os demais parâmetros foram realizados conforme o item 2.1.3.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Catalisadores impregnados (V₂O_x)

3.1.1 Características dos catalisadores

As análises de difração de raios X pelo método de pó (Figura 23) confirmaram a estrutura característica MFI da zeólita ZSM-5 após a impregnação. Os picos de difração menos intensos (marcados com asteriscos) correspondem aos cristais de V₂O₅ dispersos pela zeólita.

Figura 23 - Análises de difração de raios X (método de pó) da zeólita MFI precursora, dos catalisadores impregnados V_AMFI e V_BMFI e do óxido comercial V₂O₅.



Fonte: O Autor

Os espectros de espalhamento Raman das amostras (Figura 24) forneceram provas complementares que, independentemente da fonte de vanádio usado para a impregnação, os sais precursores foram completamente oxidados para a forma mais estável V₂O₅. Os espectros de espalhamento Raman de óxidos de vanádio mostram três regiões distintas: deformações angulares e de rede V-O (abaixo de 400 cm⁻¹, devido aos modos de rede do V₂O₅), estiramentos V-O-V (400-800 cm⁻¹), e estiramento V-O (800-1100 cm⁻¹). Esses três sinais foram evidentes nos dois espectros das amostras V_AMFI e V_BMFI, mas foram completamente diferentes, em termos de intensidade e posição, em comparação aos espectros dos sais precursores de vanádio VOSO₄ e NH₄VO₃ (123-125).





Fonte: O Autor.

A principal característica dos espectros na região de XANES (Figura 25) é o pico da pré-borda de absorção a 5465 eV, refletindo a transição proibida por dipolo elétrico $1s \rightarrow 3d$, o qual torna-se possível devido à remoção da inversão de simetria em torno do átomo de vanádio. Durante o tratamento térmico das amostras, foi observada uma mudança na linha branca e uma diminuição do ombro localizado na subida da borda de absorção, o que corresponde à decomposição dos sais de vanádio para V₂O₅, de acordo com as Equações 11 e 12.

$$2\text{VOSO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{SO}_3 \qquad (\text{Equação 11})$$
$$2\text{NH}_4\text{VO}_3 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \qquad (\text{Equação 12})$$

A especiação dos compostos vanádio durante a calcinação foi realizada pela combinação linear dos compostos de referência correspondentes como VOSO₄, NH₄VO₃, V₂O₅ (linhas mais espessas da Figura 25), V₂O₄ e V₂O₃ e o ajuste dos espectros da amostra. A ausência de V₂O₄ durante o tratamento térmico fornece evidência adicional de que V₂O₅ foi prontamente formado, sem o envolvimento de espécies intermediárias, de acordo com as reações apresentadas nas Equações 11 e 12. Embora não houvesse diferença entre as composições finais dos dois catalisadores, foram observadas fortes diferenças relativas às faixas de temperatura em que as decomposições dos precursores ocorreram. A decomposi-

Figura 25 - Espectros de absorção de raios X na região de XANES e na borda K de absorção do vanádio durante a calcinação das amostras impregnadas com os precursores de vanádio A) VOSO₄ e B) NH₄VO₃ a partir de 25 °C até 500 °C.



Fonte: O autor.

cão do VOSO₄ começou próxima a 200 °C, com conversão gradual a V_2O_5 (Figura 25A). Por outro lado, a transformação de NH₄VO₃ começou abruptamente, a 100 °C, e a 350 °C, a composição de V_2O_5 foi quase de 100% (Figura 25B).

A energia livre de Gibbs do VOSO₄ em relação à temperatura de 298 K ($\Delta G^{298} = 1169,85$ kJ/mol), em comparação ao NH₄VO₃ ($\Delta G^{298} = 888,26$ kJ/mol) (126), sugere maior estabilidade térmica do VOSO₄, como representado na Figura 26. A decomposição em alta temperatura do sal VOSO₄ resultou no óxido V₂O₅ altamente disperso no catalisador V_AMFI. Além disso, o sal NH₄VO₃ é um polioxiânion cuja decomposição resulta no V₂O₅ polimérico, levando a uma menor dispersão no catalisador V_BMFI. Tal comportamento foi refletido nos difratogramas (Figura 23) em que foram observados picos de menor intensidade para o catalisador V_AMFI devido à maior dispersão de V₂O₅ (com menor ordem a longo alcance da estrutura do óxido V₂O₅), assim como na capacidade de adsorção de nitrogênio mais elevada em V_AMFI (Figura 27). Como esperado, os volumes de microporos das amostras impregnadas diminuíram, em relação à zeólita MFI precursora, com valores de 0,33 cm³/g para a zeólita MFI, 0,26 cm³/g para amostra V_AMFI e 0,16 cm³/g para V_BMFI, apesar do fato de que todos os catalisadores impregnados apresentarem a mesma razão em mols de V/Al igual a 5,5. Informações adicionais sobre as propriedades dos catalisadores estão apresentadas na Tabela 4.





Fonte: O Autor.

Figura 27 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio da zeólita precursora MFI, dos catalisadores bifuncionais V_AMFI e V_BMFI além dos óxidos formados pela calcinação dos sais VOSO₄, NH₃VO₄, V₂O₅-A e V₂O₅-B, respectivamente. Os pontos preenchidos correspondem à adsorção, enquanto os pontos vazios à dessorção do nitrogênio.



Catalisador	Área BET (m²/g)	Volume de microporos (cm ³ /g)	Total de sítios ácidos (µmol NH3/g)	C depósito (massa %)
V ₂ O ₅ -comercial	10,5	0,001	75	-
V2O5-A	10,0	0,002	-	-
V_2O_5-B	7,6	0,001	-	-
V _A MFI	-	0,26 (0,14)*	1080	5,5
V _B MFI	-	0,16 (0,11)*	489	5,3
MFI	-	0,33 (0,0)*	349	10,5

Tabela 4 - Caracterização dos catalisadores. Áreas de BET e de microporos, volume de microporos, quantificação da acidez por $DTP-NH_3$ e massa de compostos carbonáceos depositada durante a desidratação oxidativa do glicerol.

* Em parênteses estão indicados os volumes de microporos nos catalisadores após 8 h de desidratação oxidativa do glicerol a 300 °C.

Os espectros de estrutura fina estendida de absorção de raios X - EXAFS (*Extended X-ray absorption fine structure*) e as respectivas transformadas de Fourier (Figura 28A e B, respectivamente) para os catalisadores V_AMFI e V_BMFI foram completamente diferentes, em comparação ao V_2O_5 não suportado, refletindo as diferenças a curto alcance desses óxidos. Para valores de k inferiores a 5, o espectro dos catalisadores suportados indicou um grau mais elevado de desordem, em comparação com V_2O_5 , devida à dispersão sobre a superfície da zeólita. Embora a análise estrutural quantitativa não tenha sido realizada, as alterações podem ser observadas no estado de agregação do V_2O_5 disperso sobre as zeólitas, com base na estrutura ao redor dos átomos de vanádio e na ordem estrutural a longo alcance

Figura 28 - (A) Sinal de EXAFS dos catalisadores impregnados V_AMFI e V_BMFI e do óxido V₂O₅ e (B) transformada de Fourier correspondente de cada espectro de EXAFS.



Fonte: O Autor.

abservada por difração de raios X. Os sinais de EXAFS para as amostras V_AMFI e V_BMFI (Figura 28) demonstraram que não foram apenas pequenas diferenças na ordem de longo alcance, mas também a curto alcance.

A dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH₃) foi usada para determinar a força e distribuição da acidez superficial dos catalisadores. O óxido de V₂O₅ apresentou baixa acidez, com 75 µmol de amônia adsorvida por grama de catalisador, principalmente devido à presença de sítios ácidos de Lewis fracos (pico "1" na Figura 29). Como esperado, a zeólita MFI exibiu o sinal de dessorção de amônia em alta temperatura, a 450 °C (pico "h"), devido a sítios ácidos de Brønsted, com a acidez correspondente a 349 µmol de amônia adsorvida por grama. Uma característica interessante dos resultados DTP foi o aumento substancial da dessorção de amônia em baixas temperaturas nas amostras impregnadas. Os catalisadores V_AMFI e V_BMFI mostraram acidez de 1080 e 490 µmol/g, respectivamente. Uma possível explicação para a maior acidez de Lewis no catalisador V_AMFI poderia ser a maior dispersão obtida pela impregnação usando VOSO₄. As intensidades de dessorção de amônia a alta temperatura nos catalisadores V_AMFI e V_BMFI em relação ao sinal obtido para a zeólita precursora, no entanto, mudaram sutilmente para temperaturas inferiores, mostrando que a presença de V_2O_5 na zeólita pode reduzir a força dos sítios ácidos de Brønsted (127, 128).



Figura 29 - Perfis de dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH₃).
3.1.2 Desidratação oxidativa do glicerol

As zeólitas impregnadas com óxido de vanádio foram estudadas na desidratação oxidativa do glicerol ao ácido acrílico. Os catalisadores bifuncionais V_AMFI e V_BMFI preparados nesse estudo forneceram conversão de glicerol em 97% e seletividade ao ácido acrílico de 17% sob atmosfera de N₂/O₂. Outros compostos químicos importantes também foram produzidos, incluindo a acroleína e o acetaldeído (Figura 30). O cromatograma está disponível nos apêndices.





Embora o ácido acrílico tenha sido produzido no óxido V_2O_5 puro, a conversão de glicerol foi muito baixa, mesmo em temperaturas tão elevadas quanto 350 °C, além de ser quantificada a maior seletividade ao ácido acético. O que pode ser considerado quanto a esse resultado, é que a baixa acidez do V_2O_5 diminui a taxa da reação de desidratação de glicerol para acroleína. Com isso, tornou-se possível a maior seletividade de compostos resultantes da oxidação, como o ácido acético. Ou seja, o caráter oxidante do catalisador foi prevalecido em detrimento ao caráter ácido. A conversão do glicerol foi muito mais elevada para reação realizada na zeólita MFI precursora. Entretanto, com a ausência de sítios oxidantes, o produto principal foi a acroleína. O catalisador V_AMFI forneceu elevada conversão de glicerol e maior seletividade ao ácido acrílico a 300 °C, devido, justamente, à combinação dos sítios ácidos e oxidantes. Além disso, o volume de microporos para V_AMFI foi de cerca de 40% mais elevado

do que para V_BMFI, apesar do fato que os dois catalisadores apresentaram as mesmas proporções em mol V/Al (5,5). Nesse caso, as diferenças na cinética de decomposição dos precursores de vanádio resultaram na melhor dispersão do V₂O₅ no catalisador V_AMFI, propiciando assim, uma atividade catalítica superior ao catalisador V_BMFI (109, 110, 128).

Embora a dispersão do óxido V_2O_5 sobre a zeólita tenha favorecido a formação de sítios ácidos de Lewis (indicado pelos perfis de dessorção de NH₃ na (Figura 29), há indícios que os sítios ácidos fortes de Brønsted da zeólita são os principais responsáveis pela a conversão de glicerol em acroleína. Em um estudo sistemático realizado anteriormente referente a zeólitas dessilicadas, foi demonstrado que o aumento da formação de sítios ácidos de Lewis sobre as zeólitas não contribui significativamente para a conversão de glicerol (28). Portanto, mesmo com as diferenças de sítios ácidos de Lewis, a maior contribuição do óxido de vanádio nos catalisadores V-MFI está na etapa de oxidação da acroleína ao ácido acrílico.

A formação do ácido acrílico utilizando o catalisador V_AMFI foi aumentada com o aumento da temperatura de reação de 300 a 320 °C e, em seguida, para 350 °C. A atividade mais baixa sob atmosfera de N₂ indicou a necessidade de oxigênio para a conversão seletiva do glicerol. Nessas reações catalíticas, as espécies de óxido de vanádio oxidam a acroleína intermediária por meio do ciclo redox Mars-van Krevelen, usando o oxigênio lábil da estrutura (74, 129), ao passo que a alimentação de oxigênio molecular no reator torna-se necessária para a regeneração do catalisador e manutenção da atividade catalítica.

Dois aspectos dos catalisadores bifuncionais pareceram ser importantes: a quantidade de acroleína quimissorvida na superfície do óxido e a dispersão adequada do óxido de vanádio na zeólita, o que resulta na instabilidade dos átomos da superfície e permite facilmente as mudanças nos estados de oxidação de V⁴⁺ para V⁵⁺ durante os ciclos catalíticos. A Figura 31 mostra os resultados da análise termogravimétrica sob atmosfera de ar, comparando as amostras comerciais V₂O₄ e V₂O₅ e o catalisador V₂O₅ usado após 1 h de reação na desidratação oxidativa do glicerol. Próximo a temperatura de 350 °C, houve um aumento substancial da massa do catalisador pós reação V₂O₅, devido à oxidação dos óxidos reduzidos V₂O_x, de acordo com a Equação 13. O óxido V₂O₅ comercial permaneceu inalterado durante a análise termogravimétrica, como esperado. Essa descoberta reforçou a necessidade da temperatura de reação a 350 °C e na presença de oxigênio para promover a formação de ácido acrílico, devido à dinâmica de redução/oxidação dos sítios ativos envolvidos na oxidação seletiva da acroleína.

$$V_2O_x + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow V_2O_5 \qquad (Equação 13)$$





Fonte: O Autor.

Com o objetivo de confirmar esse comportamento redox, o catalisador V_AMFI foi analisado utilizando a técnica de XPS. As mudanças dinâmicas entre V⁵⁺ e V⁴⁺ resultantes dos ciclos catalíticos foram analisadas por meio de alterações na energia de ligação do V 2p_{3/2} (Figura 32). A baixa contribuição superficial de V^{4+} (20%) no catalisador antes da avaliação catalítica aumentou para 55% após 8 h de utilização a 300 °C. Após o tratamento térmico a 350 °C durante 1 h e sob atmosfera de ar, a concentração inicial de V⁵⁺ foi recuperada para o valor inicial (80%). Segundo alguns autores (130, 131), a formação de V4+ na superfície e perto da superfície dos catalisadores calcinados é resultado da exposição ao ar e à presença de água da atmosfera. A análise química da camada superficial, com base em uma profundidade de algumas monocamadas (o que é inerente à análise de XPS), revelou uma proporção em mol Si/Al de 37, o que estava muito perto da composição da estrutura da zeólita. No entanto, a razão em mol V/Al foi apenas 3,4, a qual foi muito diferente para o valor nominal de 5,5. Essa divergência na composição de vanádio reforça os resultados de difração de raios X, absorção de raios X e fisissorção de nitrogênio, com o fato das espécies de vanádio serem dispersas não apenas na superfície externa da zeólita, mas também em algumas monocamadas mais profundas, no interior dos poros do catalisador. Essa distribuição também é mencionada em outro trabalho presente na literatura (107).





Fonte: O autor.

3.1.3 O efeito da presença das espécies de vanádio na deposição decompostos carbonáceos

A etapa de desidratação do glicerol pode ser realizada separadamente da oxidação ou com a utilização de dois leitos catalíticos no mesmo reator ou simplesmente com a aplicação de dois reatores separados (61). No entanto, uma potencial vantagem da utilização de catalisadores bifuncionais contidos em um único leito catalítico, no qual os sítios ativos ácido e oxidante estão atuando em conjunto, auxilia a manutenção da atividade do catalisador na reação com o glicerol. A desidratação do glicerol em sítios ácidos forma acroleína, os quais são prontamente ativados para produzir depósitos de carbono através de processos de oligomerização. Isso explica a forte queda na atividade da zeólita MFI precursora. No entanto, a presença de óxidos de vanádio perto dos sítios ácidos zeólita realizam a oxidação contínua de subprodutos indesejáveis da desidratação. O comportamento temporal foi analisado na zeólita MFI (Figura 33A) e no catalisador bifuncional V_AMFI (Figura 33B). Após 8 horas, a conversão catalítica do catalisador bifuncional V_AMFI permaneceu inalterada, enquanto que o catalisador MFI desativou.

Como esperado, a seletividade aos produtos condensáveis foi inferior para o catalisador V_AMFI devido à formação de acetaldeído, ácido acético e os principais produtos de oxidação, com a liberação de CO e CO₂. Durante 8 horas de reação, a seletividade média aos produtos condensáveis foi de 56% para o catalisador de MFI e 30% para V_AMFI . No entanto, o ácido acrílico foi formado apenas no catalisador V_AMFI e a conversão de glicerol foi estável em apro-





ximadamente 98%. A oxidação dos compostos carbonáceos foi aumentada pela dispersão dos óxidos de vanádio no catalisador V_AMFI , possibilitando ambiente diferente em termos de agregação e estados de oxidação do vanádio envolvidos na conversão seletiva de glicerol. O *design* exclusivo desse catalisador multifuncional permitiu o controle do equilíbrio entre a formação de coque e oxidação de glicerol seletiva durante um período prolongado.

A análise termogravimétrica (Figura 34A) foi utilizada para quantificar a formação de espécies de carbono durante a reação. Tendo em vista faixa de temperatura entre 400 e 650 °C, relacionadas com a perda de compostos carbonáceos, a zeólita MFI utilizada na reação a 300 °C mostrou perda de massa de 9,8%, enquanto que para a mesma temperatura de reação, o catalisador V_AMFI apresentou perda de massa de 4,7%. Quando a temperatura da reação foi aumentada, as perdas de massa obtidas para o catalisador V_AMFI foram de 5,7% a 320 °C e de 6,5% a 350 °C. Portanto, apesar do fato de que temperaturas mais elevadas favoreceram a formação de ácido acrílico, também foi observada uma maior produção de compostos carbonáceos.

Apesar dos gases resultantes da oxidação (CO e CO₂) não serem quantificados durante a avaliação catalítica, uma análise estequimométrica das curvas termogravimétricas dos catalisadores após a avaliação catalítica ajudou a estimar a sua contribuição para o balanço global de carbono. Considerando a primeira hora de reação do catalisador V_AMFI, a seletividade para produtos condensados foi de 30%, enquanto que a oxidação para os compostos carbonáceos depositados sobre o catalisador correspondia apenas 6,5% do glicerol alimentado. Assim, mais de 60% dos átomos de carbono efluentes do reator são relacionados à composição de compostos voláteis ou não condensáveis, tais como o CO e CO₂.

As curvas de DTG (Figura 34B) para as amostras impregnadas com óxidos de vanádio apresentou deslocamento para temperaturas mais baixas na região correspondente para a decomposição dos compostos carbonáceos devido à alteração na natureza do carbono depositado no catalisador. Atia et al. (132), Jia et al. (133) e Znaiguia et al. (134) relataram que duas famílias de espécies de carbono poderiam ser formadas. Essa conclusão foi baseada em dois eventos de decomposição que estavam evidentes nas curvas termogravimétricas para catalisadores utilizados na conversão do glicerol. No entanto, não houve evidência relativa à composição do carbono formado, com a exceção de identificação da presença de compostos poliaromáticos (134). Finalmente, os aumentos de massa associados com a oxidação de V⁴⁺ para V⁵⁺ durante a análise de TG não foram detectados (Figura 34C), porque a quantidade de vanádio nos catalisadores V-MFI foi relativamente baixa em comparação



Figura 34 - (A) Termogravimetria, (B) DTG e (C) DTA dos catalisadores usados após 1 h de atividade catalítica.

ao óxido puro. No entanto, as curvas de DTA mostraram um ombro exotérmico, em aproximadamente 350 °C o que corresponde à oxidação do vanádio, além do o ponto de fusão do V_2O_5 que foi indicado por um evento endotérmico próximo a 650 °C.

Curiosamente, embora a quantidade de espécies de carbono depositada sobre o catalisador V_AMFI ser cerca de 5% em massa, o catalisador não apresentou qualquer diminuição na conversão de glicerol até 8 h de avaliação. Todos os catalisadores tornaram-se coqueificados em maior ou menor grau, como foi evidenciado pela aparência (cor) preta das amostras após os testes catalíticos. A explicação mais plausível para a eficiência dos catalisadores VMFI encontra-se em uma mudança para tipos menos nocivos de depósitos carbonáceos.

A utilização de espectroscopia de ressonância magnética nuclear para o núcleo do átomo de ¹³C (RMN ¹³C) permitiu a detecção das alterações na composição das moléculas de alta massa molecular depositadas sobre a superfície dos catalisadores. A Figura 35 ilustra o espectro de RMN ¹³C para o glicerol líquido, onde os picos muito finos refletem a elevada mobilidade das moléculas, com espectros para os catalisadores usados, que mostram os picos largos associados com moléculas volumosas estáticas. Duas famílias de depósitos de carbono podem ser identificadas para os catalisadores usados: (1) picos superiores a δ 130 ppm foram atribuídos aos compostos poliaromáticos e picos a δ = 19 e 35 ppm de átomos de carbono saturados de cadeias terminais ligados a estes compostos oligoméricos; (2) picos a δ = 63 e 70 ppm foram atribuídos aos compostos poliglicólicos (depósitos de carbono contendo oxigênio ramificado).

O mecanismo de formação poliaromáticos (tipo 1) envolve a acumulação de espécies complexas ou monoméricos durante a desidratação glicerol na superfície do catalisador, seguido pelo transporte para dentro dos poros da zeólita e a oligomerização. Nesse tipo de deposição de carbono, não são apenas os sítios ativos externos são atingidos, como também os microporos são bloqueados. As espécies de óxido de vanádio claramente ajudaram na inibição destes oligômeros, como evidenciado pelos seus picos de menor intensidade no espectro de RMN, além do resultado complementar dos volumes de microporos dos catalisadores usados. As zeólitas V_AMFI e MFI demonstraram reduções da microporosidade de 0,26 para 0,14 cm³/g e 0,33 para 0 cm³/g, respectivamente (Tabela 4).

Por outro lado, a via de formação de poliéter (tipo 2) envolve a desidratação intermolecular das moléculas de glicerol ativadas na superfície exterior de sítios ácidos vizinhos (sítios de ácido de Brønsted associados à estrutura da zeólita), seguido pelo acoplamento sucessivo de grupos hidroxila do glicerol. A Figura 36 descreve uma possível etapa envolvida na sua formação. Diferente da formação de poliaromáticos, a formação de poliglicóis envolve a associação de moléculas policondensadas volumosas, o que resulta na formação preferencial sobre as superfícies exteriores da zeólita. Esse tipo de coque é provavelmente o mais prejudicial, uma vez que impede a entrada de reagentes para dentro dos poros da zeólita e, consequentemen te, impede o acesso aos sítios ativos. Por consequência, a zeólita mostra uma queda imediata da atividade catalítica, embora os sítios ativos mais interiores permanecem ativos, porém inacessíveis. A formação similar de éter foi observada na desidratação de álcoois simples, tais como o etanol em sítios ácidos zeolíticos, com formação de éter dietílico, devido à desidratação intermolecular (135). No entanto, no



Figura 35 - Espectros de RMN ¹³C da amostra MFI após a avaliação catalítica a 300 °C e do catalisador V_AMFI após as reações a 300 °C, 320°C e 350 °C.

caso do glicerol, a existência de três grupos hidroxila, conduz à formação de moléculas de poliéter ramificadas menos voláteis.

Para as zeólitas impregnadas com vanádio, uma descoberta interessante foi que os picos de poliéter em 70-63 ppm desapareceram porque os sítios ácidos externos foram recobertos pelas espécies de óxido de vanádio. Essa perda de sítios de ácidos fortes de Brønsted foi evidenciada pela diminuição do pico "h" na Figura 29.

3.1.4 Comparação da atividade catalítica apresentada com catalisadores da literatura

Materiais à base de óxido de vanádio estão entre os catalisadores de oxidação mais ativos e seletivos devido à sua capacidade para adotar vários estados de oxidação. A Tabela **3** lista os resultados obtidos para a desidratação oxidativa do ao ácido acrílico usando vários catalisadores à base de vanádio, em que o V_2O_5 puro é responsável por apenas 40% da conversão de glicerol de 5% de seletividade ao ácido acrílico. A fim de obter mais sítios ativos redutíveis e mais acessíveis e melhorar a eficiência a etapa na desidratação oxidativa glicerol, as propriedades dos óxidos de vanádio necessitam ser alteradas ou pela dispersão em suportes adequados ou pela incorporação de outros aditivos.



Figura 36 - Esquema da formação das moléculas de glicerol policondensado na superfície da zeólita ácida.



Fonte: O autor.

Uma das formas abordadas para a melhora da atividade dos catalisadores é a preparação de óxidos mistos de vanádio/tungstênio em que as propriedades ácidas do catalisador são aprimoradas e, portanto, diminui a etapa limitante de velocidade da reação que é a desidratação do glicerol. Por outro lado, a atividade catalítica pode ser melhorada através de óxidos mistos de vanádio/molibdênio, pois a combinação dos dois elementos facilita as alterações dinâmicas de estados de oxidação V⁵⁺/V⁴⁺ durante a reação catalítica. Essa é a razão para a excelente atividade catalítica observada para os óxidos mistos de vanádio com tungstênio e nióbio preparados por Lopez-Nieto (72, 111), com rendimentos ao ácido acrílico de até 50%. Esses resultados indicam que o desenvolvimento de métodos que proporcionam uma boa dispersão dos sítios ativos sobre matrizes ácidas é essencial, porque os catalisadores resultantes podem favorecer a conversão de glicerol em acroleína e induzir um ciclo redox eficiente dos óxidos de vanádio.

3.1.5 Conclusões para a metodologia de catalisadores impregnados

As propriedades dos catalisadores bifuncionais V₂O₅/MFI foram avaliadas na conversão do glicerol a acroleína e então ao ácido acrílico. Os espectros de Raman e de XANES mostraram que o produto final resultante da decomposição dos sais de vanádio foi o V₂O₅ para ambos os catalisadores V_AMFI e V_BMFI. No entanto, os dois catalisadores apresentaram comportamento diferente na reação de desidratação oxidativa glicerol. A melhor atividade do catalisador V_AMFI e sua maior seletividade ao ácido acrílico foram associados a maior dispersão de V₂O₅, como revelado pelas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, além da dessorção à temperatura programada de amônia. A utilização da temperatura de 350 °C e atmosfera de N₂/O₂ possibilitou a dinâmica de oxidação e redução dos óxidos de vanádio no ciclo redox Mars-van Krevelen, com o oxigênio da rede cristalina do óxido de vanádio como intermediário reativo.

Os sítios ácidos de Brønsted da zeólita deram origem a duas famílias de depósitos carbonáceos que foram identificadas como poliaromáticos e moléculas volumosas de poliglicol policondensado. As vantagens do catalisador multifuncional V_AMFI incluem a conversão do glicerol em ácido acrílico, assim como a presença de óxidos de vanádio perto dos sítios ácidos além da inibição da formação de espécies monoméricas de carbono, a quais têm a possiblidade de oligomerizarem-se e bloquear o acesso ao catalisador.

3.2 Óxidos de vanádio impregnados em diferentes matrizes MFI

3.2.1 Caracterização dos suportes zeolíticos

Os padrões de difração de raios X das zeólitas antes do tratamento (amostra A na Figura 37), após o tratamento alcalino (amostra B), e após os tratamentos ácidos (amostras C e D) revelaram a presença das principais reflexões relacionadas com a estrutura MFI em (011), (200) e (051). As amostras submetidas aos tratamentos apresentaram diminuições na intensidade do pico, consistentes com a redução de ordem de longo alcance causado pela extração de átomos de silício e de alumínio da estrutura MFI (40). O ácido oxálico e o ácido clorídrico também afetaram a cristalinidade das amostras, como claramente mostrado nos difratogramas dos catalisadores de C e D, respectivamente.

Os resultados da análise estrutural por refinamento de Rietveld indicaram expansão da cela unitária após o tratamento alcalino (136) (Tabela 5). A remoção de silício (que tem um comprimento de ligação médio Si-O de 0,162 nm) e o consequente aumento da concentração de alumínio na estrutura (comprimento de ligação Al-O médio de 0,175 nm) causou a expansão das celas unitárias de 5236,9 nm³ para 5258,1 nm³ (137, 138). A expansão da cela unitária foi adicionalmente influenciada pela presença de átomos de alumínio que permaneceram na forma oligomérica no interior dos poros da zeólita. Os tratamentos ácidos subsequentes causaram a lixiviação parcial do alumínio extra-rede (EFA) e as análises estruturais destas amostras indicaram mudanças no volume da cela unitária. A diminuição dos

Amostras	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	µmol de NH3/g	Si/Al _{global} ^a	% EFA ^b	Cela unitária (nm ³)
А	0,33	0	388	40	12	5236,9
B – NaOH	0,23	0,41	464	18	29	5258,1
$C - H_2C_2O_4$	0,21	1,25	406	24	5	5250,0
D – HCl	0,18	1,30	529	26	11	5236,6
Referência Al ₂ O ₃	0	0,89	110			
V-A	0,26	0	579			
V-B	0,18	0,21	545			
V-C	0,21	0,24	427			
V-D	0,20	0,24	581			

Tabela 5 - Propriedades químicas e texturais dos suportes e dos catalisadores impregnados.

a. Si/Al determinados por EDX (composição química global);

b. % EFA determinados pela deconvolução dos espectros de e ²⁷Al NMR (contribuição do alumínio tetraédrico na estrutura zeolítica;





volumes de cela unitária das amostras tratadas com ácido (C e D) revelou que os tratamentos foram eficazes para a remoção do alumínio extra-rede. As análises químicas globais dos suportes mostraram o crescimento na fração de alumínio a partir da amostra A para a amostra B de Si/Al = 40 para Si/Al = 18, respectivamente), e o aumento da concentração de silício a partir de amostra B para as amostras C e D.

As amostras C e D foram diferentes em termos de volume da cela unitária e fração de alumínio devido às diferenças nas forças dos ácidos usados (os valores de pKa de ácido clorídrico e o ácido oxálico são 1,2 e -6,3, respectivamente), além do mecanismo de lixiviação de EFA. A ação do HCl envolve a solubilização das espécies de óxido de alumínio oligoméricos, enquanto que o ácido oxálico atua como um agente quelante.

A formação e a lixiviação de EFA foi analisada através de RMN de ²⁷Al (Figura 38). O pico centrado a 54 ppm é devido aos átomos de alumínio tetraédricos da estrutura de zeólita, enquanto que o sinal entre 0 e -20 ppm é devido ao alumínio hexa-coordenado de EFA (139). Como mencionado anteriormente, o processo dessilicação não foi responsável apenas pela extração de átomos de silício da estrutura, mas também pela remoção de alumínio, como é claro no detalhe das linhas decompostas para amostra B dessilicada. Em contraste, a zeólita A precursora continha apenas uma pequena quantidade de EFA. Uma comparação rigorosa dos espectros de RMN mostrou que o pico a 54 ppm tornou-se ligeiramente alargado após os processos químicos, devido à disposição tetraédrica dos átomos de alumínio na estrutura distorcendo-se. O mesmo efeito levou a uma redução da cristalinidade das amostras B, C, e D.



Figura 38 - (a) Espectros de RMN ²⁷Al dos suportes e (b) deconvolução do espectro da amostra B.

Fonte: O autor.

As intensidades relativas dos picos nos espectros de RMN foram usadas para o cálculo aproximado das quantidades de EFA (Tabela 5). A comparação dos resultados de Si/Al_{global} e a porcentagem de EFA mostraram que o tratamento com ácido oxálico proporcionou maior seletividade na remoção do EFA sem afetar gravemente a estrutura. O volume de microporos mudou sutilmente, 0,23-0,21 cm³/g, enquanto que o volume de mesoporos mostrou alteração mais significativa, 0,41-1,25 cm³/g (Tabela 5). A reatividado de HCl foi evidenciada pela redução mais pronunciada do volume microporos de 0,18 cm³/g. A remoção de EFA de zeólitas com ácido oxálico ocorre porque o ácido oxálico atua como agente de hidrólise do alumínio estrutural, levando à solubilização e remoção espécies oxi-hidróxido de alumínio, e que formam complexos de oxalato de alumínio (41). Estes complexos têm um tamanho máximo de cerca de 0,64 nm, o que é compatível com as dimensões de poros de zeólitas e permite a mobilidade dos complexos no interior dos poros (137).

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das zeólitas estão apresentadas na Figura 39A. A amostra A apresentou isoterma do Tipo I típico de uma estrutura microporosa, como a estrutura MFI (140). Após o tratamento alcalino, houve o surgimento de uma histerese e a capacidade da amostra B para adsorver N₂ foi aumentada, especialmente na pressão relativa (P/P₀) superior a 0,8, devido à criação de mesoporos inter-cristalinos. Além disso, a ruptura da estrutura de microporos da zeólita em solução alcalina levou a uma diminuição do platô de adsorção em baixos valores P/P₀ característico da condensação de nitrogênio nos microporos. A análise de distribuição de tamanho de poro BJH (Figura 39B) mostrou a criação de mesopo-



Figura 39 - (a) Isotermas de adsorção de $N_2 e$ (b) distribuição de poros dos suportes zeolíticos.

Fonte: O Autor.

rosidade nos suportes submetidos a tratamentos alcalinos e ácidos. As distribuições de tamanho de poro alargaram-se após a utilização dos tratamentos ácidos para limpar a superfície da zeólita, dando origem a porosidade adicional.

Os sítios ácidos das amostras foram caracterizados por dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH₃), utilizando amônia como uma molécula sonda. As curvas de DTP-NH₃ obtidas para as zeólitas (suportes e impregnadas) são mostradas na Figura 40. A zeólita A mostrou picos bem resolvidos de dessorção NH₃, um na região de baixa temperatura (l) a cerca de 200 °C, e outro em temperatura elevada (h) a região em torno de 420 °C (Figura 40A). A amostra de referência (γ-Al₂O₃) apresentou uma baixa quantidade de NH₃ adsorvida e uma ampla faixa de temperatura para a dessorção, característica da presença de sítios ácidos de Lewis. A quantidade de NH₃ dessorvida das amostras são apresentadas na Tabela 5. O tratamento com NaOH resultou em um aumento da dessorção NH₃, devido à diminuição da razão de Si/Al, de acordo com os resultados de RMN ²⁷Al e análise química. O tratamento da amostra B com ácido oxálico levou à diminuição na quantidade de sítios ácidos, devido à remoção de EFA, também evidenciado pelas análises de RMN ²⁷Al e análise química. O tratamento com HCl foi menos eficiente na remoção de EFA, de modo que a acidez foi maior do que para a amostra tratada com ácido oxálico (141).

Os perfis das curvas de DTP-NH₃ das amostras impregnadas com óxido de vanádio (Figura 40a) foram significativamente diferentes em comparação com às dos suportes (Figura 40b) com os picos "l" e "h" deslocados para temperaturas mais baixas. O pico "l" aumen-



Figura 40 - Perfis de dessorção à temperatura programada de amônia dessorvida (a) dos suportes zeolíticos e (b) dos suportes impregnados com vanádio.

Fonte: O Autor.

tou em intensidade, enquanto o pico "h" terminou em cerca de 450 ° C, em vez de no valor de cerca de 550 °C observado para as zeólitas suportes. Isso poderia ser explicado pela cobertura dos sítios ácidos fortes, por espécie, de óxido de vanádio. A quantidades de molécula de NH₃ dessorvidas foram mais elevadas para todas as amostras que continham óxido de vanádio, o que reflete na predominância de sítios ácidos de Lewis (127, 128).

3.2.2 Caracterização dos catalisadores impregnados

As análises quantitativas de fases dos difratogramas para as amostras impregnadas VA, VB, VC e VD (Apêndice 1) revelaram pequenas quantidades de espécies V_2O_5 cristalinas. No tratamento dos dados de difração de raios X, o arquivo de informação de cristalografia (CIF) da Associação Internacional de Zeólitas (IZA) foi utilizado para o zeólita com estrutura MFI, enquanto que o padrão da base de dados ICSD 29140 foi usado para V_2O_5 . A comparação das amostras, uma fração de massa de V_2O_5 cristalina de 9,0% foi obtida para o catalisador A, que foi muito perto para a porcentagem em massa de 10% utilizada na preparação das amostras, enquanto que as frações de massa de V_2O_5 foram entre 4,0% e 6,5% foram obtidos para as amostras tratadas. Este efeito de dispersão no suporte, com a produção de partículas de V_2O_5 mal cristalizadas, pode ser atribuída à criação de mesoporos e a capacidade para cobrir a superfície da zeólita durante o processo de impregnação. A comparação dos volumes de mesoporos das zeólitas precursoras e impregnadas (Tabela 5) confirmou a dispersão de V_2O_5 em mesoporos. A influência da dispersão V_2O_5 na atividade catalítica será discutido a seguir.

As medidas de espectroscopia de reflectância difusa na região UV-Vis (Figura 41) apresentaram resultados distintos para as amostras impregnadas. As formas dos espectros foram influenciadas pelas estruturas locais dos átomos de vanádio. Por exemplo, o espectro na faixa de 333-500 nm fornece informações sobre a transferência de elétrons de baixa energia entre O e V^{5+} para átomos de vanádio em coordenação octaédrica (142, 143). Por outro lado, o intervalo de 285-333 nm é relacionado com vanádio em coordenação tetraédrica. O retângulo tracejado verde em destaque na Figura 41 indica a região de influência do ambiente de óxido de vanádio. Bandas em 335 nm e 373 nm foram atribuídas aos elétrons de transferência de carga de V^{5+} com oxigênio terminais ou em ponte, respectivamente. Em outras palavras, a região realçada foi associada aos átomos de oxigênio terminais suportados. O pico principal ocorreu em 384 nm, embora o deslocamento para uma maior energia (ou comprimento de onda inferior) possa ocorrer, dependendo do grau de coordenação de óxido de vanádio por água.



Figura 41 - Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis das amostras impregnadas.

Fonte: O autor.

Assim, o aumento sistemático na intensidade desta banda complementa a verificação anterior de uma maior dispersão de V_2O_5 sobre as zeólitas porosas.

3.2.3 Atividade catalítica

3.2.3.1 Etapa 1 - a desidratação do glicerol

A reação de desidratação do glicerol ocorre em duas reações sequenciais. Na primeira etapa da reação, o glicerol é desidratado em sítios ácidos, dando origem a uma molécula de água e ao intermediário 1,3-hidroxipropeno, o qual isomeriza-se através de um rearranjo de ceto-enólico a 3-hidroxipropanal. A molécula 3-hidroxipropanal é desidratada com a formação de acroleína e a liberação de uma molécula de água. Essa sequência de reação ocorre em sítios ácidos de Brønsted (28, 62, 144). Em contraste com o desempenho dos sítios ácidos das zeólitas, um gráfico obtido utilizando uma alumina de referência (em que os sítios ácidos são principalmente de Lewis) refletiu em baixos níveis de atividade e estabilidade na reação (Figura 42, Tabela 6). O cromatograma está disponível nos apêndices.

Os resultados catalíticos obtidos para as amostras A, B, C, e D encontram-se resumidos na Figura 42. Independentemente da amostra ou o tempo de reação, o produto principal da desidratação do glicerol foi a acroleína. As conversões de glicerol de 88% e 87% foram alcançadas para a amostra A e para a amostra B, respectivamente. O efeito benéfico da micro-meso porosidade da amostra B foi demonstrado pela diminuição da desativação do catalisador de 19% para 7%.



Figura 42 - Desidratação e desidratação oxidativa do glicerol. Os pontos preenchidos correspondem à vazão de 3,0 mL/h, enquanto os pontos vazios são referentes à vazão de 6,0 mL/h.

Fonte: O autor.

 Tabela 6 - Vazão do reagente, conversão no tempo zero, desativação catalítica, e massa de coque depositada após 6 horas de reação: (1) desidratação e (2) desidratação oxidativa do glicerol.

Reação	Catalisador	Vazão da solução de glicerol (mL/h)	Conversão no tempo zero (%)	Desativação catalítica (%)	Massa de coque (%)
	А		90	19,4	12,6
	В		89	7,0	15,5
(1)	С	3	100	5,2	17,8
	D		100	18,4	14,1
	Al_2O_3		65	68,5	55,5
	V-A		100	42,4 (0,0) ^a	12,8 (4,7)
	V-B	6	89	22,4 (0,0)	12,2
(2)	V-C	0	93	20,9 (0,0)	10,4
	V-D		100	20,9 (0,0)	14,4

a. Em parênteses estão indicados os resultados de desativação sob a vazão de 3,0 mL/h da solução de glicerol.

As amostras tratadas com ácidos (C e D), apresentaram conversão de glicerol superior a 90% durante a primeira hora de reação. No entanto, a amostra D (tratada com ácido clorídrico) sofreu maior desativação em comparação à amostra C (tratada com ácido oxálico), com valores de 18,4 e 5,2%, respectivamente. Isso pode ser explicado pois, ambos os ácidos causaram a lixiviação de EFA (Tabela 5). Entretanto, pelo fato do HCl ser menos seletivo à essa lixiviação, em comparação ao ácido oxálico, parte do alumínio estrutural foi removido, afetando negativamente o desempenho ao logo do tempo do catalisador D.

Todas as amostras apresentaram maior seletividade à acroleína (Figura 43), em compa-





Fonte: O autor.

ração a outros produtos de reação tais como acetaldeído, 3-hidroxipropanal, e acetol. A distribuição dos produtos para a amostra A, após 1 e 6 h (Apêndice 2) indicaram a diminuição da seletividade para o acetaldeído (2 átomos de carbono) o aumento da seletividade para 3-hidroxipropanal (3 átomos de carbono). Isto sugeriu que a decomposição da molécula primária ocorreu no início da reação, e que esta decomposição foi associada à formação de coque e de liberação CO_x (28). A decomposição foi relacionada com o contato da molécula de glicerol e dos produtos com sítios ácidos fortes sobre a superfície do catalisador, os quais tornaram-se progressivamente recobertos com coque, resultando no processo de desativação.

Isso também refletiu na menor seletividade ao ácido acético após 6 h de reação (Apêndice 2), uma vez que o ácido acético é um produto de oxidação formado a partir de acetaldeído. Além disso, e mais importante, houve o aumento da seletividade para a acroleína.

Apesar da menor desativação, as amostras B, C, e D apresentaram maior quantidade de coque em comparação à amostra precursora A. As análises termogravimétricas dos catalisadores usados (Apêndice 3) permitiu estabelecer relações entre os volumes de mesoporos e as quantidades de compostos carbonáceos depositados sobre os catalisadores, com base na perda de massa. No caso da amostra A puramente microporosa, o coque foi depositado principalmente nos microporos ou nas entradas desses poros, bloqueando o acesso das novas moléculas de glicerol. Já após a formação dos mesoporos, o coque foi preferencialmente localizado nos bolsões intracristalinos criados pela dessilicação e, adicionalmente, pela lixiviação, mantendo os microporos disponíveis para o glicerol (28).

3.2.3.2 Etapa 2 - A desidratação oxidativa do glicerol

Como mencionado, as etapas da desidratação oxidativa do glicerol são (i) a desidratação de glicerol a acroleína em sítios ácidos (1, 28), e (ii) a conversão de acroleína em ácido acrílico em sítios redox (104). Com isso, nos catalisadores impregnados, os sítios catalíticos responsáveis pela desidratação de glicerol foram os sítios ácidos de Brønsted, enquanto o V₂O₅ impregnado (ou melhor representado como V₂O_{5-x}) foi responsável pela formação de ácido acrílico. A impregnação de V₂O₅ afetou os sítios ácidos do catalisador, aumentando a contribuição dos sítios ácidos de Lewis e recobrindo parte dos sítios ácidos de Brønsted, tal como observado a partir das análises de dessorção de amônia. A principal diferença entre os dois grupos de amostras (os suportes e as amostras impregnadas) é em relação à estabilidade dos catalisadores. Nenhuma desativação foi observada para as amostras impregnadas com óxido de vanádio. Com o objetivo de observar a desativação e comparar as amostras B, C, e D, a vazão de glicerol introduzida no

reator foi aumentada de 3 para 6 mL/h (ver os resultados VA na Figura 42, símbolos abertos e fechados). Esta mudança permitiu a detecção de 42,4% de desativação do catalisador VA. Apesar da desativação sob esta nova condição experimental, a presença de óxido de vanádio reduziu a perda de atividade catalítica, em comparação aos suportes, demonstrando as características multifuncionais destes catalisadores na promoção da conversão e com a seletividade para o ácido acrílico, além da estabilidade da atividade catalítica sobre períodos maiores.

A amostra impregnada e dessilicada (VB) mostrou diminuição da desativação na reação em comparação ao catalisador VA, semelhante ao comportamento observado para as zeólitas suportes. Além disso, a remoção do EFA pela ação do ácido oxálico, seguida por impregnação (catalisador VC), resultou em mais uma pequena redução da desativação, que diminuiu para 20,9%.

Um resultado interessante foi obtido para a amostra tratada com ácido clorídrico e impregnada com V_2O_5 (amostra VD). Este zeólita e a alumina de referência apresentaram os maiores níveis de desativação na desidratação do glicerol. No entanto, na reação de desidratação oxidativa, o catalisador VD apresentou desativação muito próxima à do catalisador VC, porque a ação do óxido de vanádio ajudou a reduzir a formação de coque através da oxidação de moléculas de coque menores antes do processo de oligomerização. Além disso, a mesoporosidade ajudou na dispersão de óxido de vanádio sobre a superfície da zeólita, tal como confirmado pela análise de UV-Vis a qual mostrou um aumento no sinal de 335-373 nm. A distribuição dos produtos, também foi afetada pelos tratamentos aplicados às amostras (Figura 43 e Apêndice 2). A atividade catalítica da amostra VA resultou em 5% de ácido acrílico após a primeira hora em fluxo, com seletividade ao ácido acrílico aumentada para 25%, após 6 h. Estas amostras continham uma média de 12% em massa de coque, de modo que a mudança no rendimento do ácido acrílico pode ser explicada pela cobertura do coque formados nos sítios ativos mais fortes, os quais são responsáveis pela desativação.

Deve-se notar que a seletividade ao ácido acrílico mostrou uma dependência da vazão de glicerol. Sob 3,0 mL/h, não foi apenas benéfico para a estabilidade do catalisador, mas também permitiu a seletividade para o ácido acrílico de 17% obtida na primeira hora de atividade catalítica. Condições que assegurem maior seletividade podem, portanto, ser obtidas ajustando o tempo de contato do glicerol com o catalisador. A seletividade ao ácido acrílico inicial do catalisador VB foi superior (14%) à obtida para a amostra VA.

Outros produtos da desidratação oxidativa foram o ácido acético e o acetaldeído que surgem da natureza bifuncional do catalisador. Os sítios ácidos fortes podem clivar a ligação carbonocarbono da molécula de glicerol, resultando em acetaldeído e uma molécula da CO_x . A presença de O_2 , em seguida, leva à oxidação do acetaldeído em ácido acético. As seletividades para esses dois produtos foram inferiores a 10% na primeira hora de reação, e diminuíram após 6 h devido à desativação desses sítios ativos. Este comportamento foi o oposto do que o observado para a seletividade do ácido acrílico, o que sugere que os mesmos sítios ativos estavam envolvidos.

O balanço de carbono entre a alimentação de glicerol e os produtos líquidos condensáveis efluentes aumentou com o aumento da vazão de glicerol e com presença de V_2O_5 . Para a vazão de 3,0 mL/h (para os suportes) e 6,0 mL/h (para as amostras impregnadas), a média do balanço de carbono foi de 30% e 55%, respectivamente. Os resultados mostraram que a atividade dos mesoporos nos catalisadores assistiu o transporte de massa de reagente e de produtos e, portanto, promoveram a atividade catalítica. Além disso, a formação da porosidade adicional permitiu o alojamento das moléculas de coque poliméricas menos voláteis, que permaneceram depositadas nos bolsos intra-cristalinos dentro dos mesoporos das zeólitas, mantendo desta forma o acesso aos microporos. Dois tipos de coque podem ser formados: (1) compostos poli aromáticos formados em reações de radicalares, e (2) poliglicóis formados pela condensação de moléculas de glicerol vizinhas (108). Estudos de caracterização anteriores (20-22) demonstraram que ambos os tipos estão presentes nas zeólitas, enquanto o tipo poliglicol é suprimido pela impregnação com V_2O_5 .

Os resultados das análises termogravimétricas dos catalisadores usados são apresentados na Figura 44. As curvas de DTA de os catalisadores de vanádio com óxido mostrou dois picos (Figura 44a). O primeiro pico, à temperatura mais baixa (~350 ° C), foi associado com a reoxidação (evento exotérmico) de espécies de vanádio (V⁴⁺ para V⁵⁺) no caso dos catalisadores impregnados (20). O segundo pico, em cerca de 500 °C, foi devido à oxidação de poliaromáticos



Figura 44 - Curvas de TG (a) e DTA (b) das amostras impregnadas e da amostra A após 6 h de atividade catalítica na desidratação oxidativa do glicerol.

Fonte: O autor.

(conhecidos como coque persistente) (132, 133, 145). Na primeira região de temperatura, algumas amostras mostraram um aumento na massa sutil (Figura 44a), associado com a oxidação de V⁴⁺ a V^{5+} (destacada na Figura 44b). A amostra VD mostrou um pequeno pico próximo de 200 °C, o qual pode ser relacionado com a decomposição de espécies de carbono sobre a superfície do catalisador. A elevada porosidade desta amostra pode ter contribuído para a oxidação de precursores de coque a baixas temperaturas. Para comparação, o termograma da amostra com maior teor de carbono impregnado (amostra A) está presente na Figura 44a. O maior sinal de DTA para a amostra A (Figura 44b) representa as duas espécies formadas de coque.

3.2.4 Conclusões para a metodologia de catalisadores impregnados em diferentes matrizes zeolíticas

O tratamento alcalino da zeólita ZSM-5 com NaOH foi eficaz para a obtenção de um material micro-mesoporoso pela ruptura parcial do quadro cristalino devido à remoção de silício. Uma porção dos átomos de alumínio da estrutura (em coordenação tetraédrica) também foi removida, mas devido à sua baixa solubilidade, estes átomos permaneceram sobre a zeólita como alumínio extra-rede (EFA). A remoção do EFA foi obtida por tratamentos ácidos subsequentes utilizando um ácido clorídrico ou ácido oxálico. O último foi mais eficaz, pois apesar do ácido clorídrico também ter sido capaz de dissolver espécies de óxido de alumínio oligoméricos extrarede, também extraiu parte dos átomos de alumínio remanescentes na estrutura cristalina, enquanto que o ácido oxálico, adicionalmente, atuou como um agente quelante seletivo ao EFA. As zeólitas micro-mesoporosas foram subsequentemente impregnadas com uma solução de sulfato de vanádio e calcinadas para formar V_2O_5 suportado. Medidas espectroscópicas na região de UV-Vis indicaram que V₂O₅ foi bem disperso sobre os suportes porosos, devido aos elevados volumes de poro. A dispersão de V_2O_5 aumentou a quantidade de sítios ácidos sobre as zeólitas. Os efeitos benéficos da micro-mesoporosidade e de V2O5 puderam ser verificados no desempenho dos catalisadores durante a conversão de glicerol. As seletividades para a acroleína e ácido acrílico foram aumentadas e as menores quantidades de coque proporcinoaram menores desativações.

3.3 Modificações em óxidos mistos de vanádio e molibdênio por tratamento: efeito das fases ativas na desidratação oxidativa do glicerol

3.3.1 Decomposição térmica dos precursores de vanádio e molibdênio monitorada por difração de raios X in situ e análise termogravimétrica

A preparação dos óxidos mistos de vanádio e molibdênio envolveu a decomposição térmica de uma mistura de sais de NH₄VO₃ e (NH₄)₆Mo₇O₂₄, aquecidos a partir da temperatura ambiente até 500 °C. As fases cristalinas detectadas na região de 20 entre 20 e 30°, formadas durante o tratamento térmico da Amostra D (fração molar Mo = 0,6) sob atmosferas oxidante (O₂/He) e inerte (He) atmosferas, são apresentadas na Figura 45a e na Figura 45b, respectivamente. A amostra D foi a escolhida para as análises mais profundas devido à sua maior atividade na desidratação oxidativa do glicerol. A análise temporal quantitativa das diferentes fases cristalinas foi realizada após a aplicação do método de refinamento de Rietveld, como mostrado na Figura 46. Os gases resultantes da decomposição térmica dos sais foram monitorados por um espectrômetro de massas acoplado à saída do forno. A Tabela 7 lista os compostos cristalinos com códigos dos arquivos PDF/JCPDS, associados com a decomposição térmica dos óxidos mistos em função da temperatura e da atmosfera. As curvas termogravimétricas obtidas para a amostra D em diferentes atmosferas (Figura 47) forneceram dados complementares para os resultados mostrados da Figura 45 e da Figura 46.

Difratogramas com maior faixa em 2 θ (de 7 a 60 °, por exemplo) deveriam ser usados para a análise quantitativa de fases. Entretanto, devido à rampa de aquecimento de 5 °C/min, seria impossível apresentar resolução temporal e seguir as transições entre as fases cristalográficas. Análises anteriores mostraram que a faixa de 2 θ entre 20 e 30 ° seria apropriada para um compromisso entre a qualidade do refinamento e o número adquirido de difratogramas. De fato, o refinamento de difratogramas com faixas maiores em 2 θ a cada 100 °C (Apêndice 4) mostrou resultados similares. Os resultados de análise quantitativa de fases dos difratogramas na região de 2 θ entre 20 e 30° (símbolos fechados na Figura 46) foram comparáveis aos resultados obtidos através dos difratogramas de 7 a 60° (símbolos abertos na Figura 46). Um esboço das fases cristalográficas intermediárias está disposto no Apêndice 5.

O primeiro evento de transformação, detectado tanto pela análise termogravimétrica quanto a correspondente especiação na difração de raios X *in situ* (Figura 46), indicou que os



Figura 45 - Padrões de difração de raios X *in situ* da amostra D (Mo/(V+Mo) = 0,6) obtidos nas atmosferas (a) oxidante e (b) inerte.

Fonte: O autor.





Fonte: O autor.

				Estado	de Oxidação
Compostos Cristalinos	JCPDS PDF	Temperatura (°C)	Atmosfera	Vanádio	Molibdênio
Precursores					
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	70-0957	TA	He e O ₂ /He		6
NH ₄ VO ₃	01-0762	TA	He e O ₂ /He	5	
Produto de decomposição					
Espécies amorfas		100	He e O ₂ /He	5	6
$(NH_4)_2Mo_4O_{13}$	80-0757	150	He e O ₂ /He		6
NH ₄ Mo ₄ VO ₁₅	73-0039	200	He e O ₂ /He	5	6
MoV ₂ O ₈ (composto principal)	20-1377	300	O ₂ /He	5	6
MoO ₃	65-2421	300	O ₂ /He		6
V_2O_5	41-1426	300	O ₂ /He	5	
Mo_3VO_{11}	13-0142	300	He	4	6
Mo ₄ V ₆ O ₂₅ (composto principal)	19-0812	300	He	4,3	6
MoO ₂	05-0452	400	He		4

 Tabela 7 – Fichas catalográficas dos compostos cristalinos envolvidos na decomposição térmica mista e cooperativa sais de vanádio e molibdênio (amostra D Mo/(V+Mo) =6).

Figura 47 - Curvas de análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial da amostra D nas atmosferas oxidante e inerte. As temperaturas indicadas representam os eventos que ocorrem a 1) 70, 2) 150, 3) 210, 4) 270, e 5) >300 °C.



Fonte: O autor.

precursores foram convertidos em fases intermediárias amorfas ao mesmo tempo em que a água foi liberada na decomposição. Isso foi suportado pelo desaparecimento completo dos picos de DRX. A explicação da amortização simultânea das duas fases é suportada pelo fato de que há a formação de uma solução eutética a qual permite a fusão dos dois sais à mesma temperatura. Os pontos de fusão para $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ e NH_4VO_3 são 90 e 200 °C, respectivamente.

No estudo de difração de raios X, a detecção das fases cristalográficas dos sais precursores, assim como mencionadas na literatura, foi possível após as amostras serem secas sob vácuo a baixa temperatura; a secagem em forno tipo mufla provavelmente resultaria na formação de compostos de vanádio e de molibdênio amorfos.

Na segunda etapa de decomposição térmica, cátions NH_4^+ foram decompostos em amônia, gerando a fase cristalina correspondente ao composto $(NH_4)_2Mo_4O_{13}$. A diminuição da razão em mols de NH_4^+/Mo^{6+} de 0,85 (para o precursor) a 0,50 foi o indicativo da liberação de amônia. Se fosse considerada apenas a decomposição do sal de molibdênio, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, nessa etapa, a perda de massa seria de 6%. Entretanto, como medido e calculado, a perda total foi de 9%, indicando que o metavanadato de amônio, NH_4VO_3 , também entrou no processo de decomposição na etapa 2 da Figura 47.

Na terceira etapa, ao redor de 210 °C, a fase cristalográfica NH₄Mo₄VO₁₅ foi formada e a razão em mol NH₄⁺/Mo diminuiu para 0,2. No quarto evento de decomposição, próximo 270 °C, apareceram as primeiras diferenças entre os perfis de decomposição obtidos sob as duas atmosferas. A partir desse ponto, os óxidos mistos formados, além dos estados de oxidação dos metais, passam a ser extremante dependentes da atmosfera da calcinação, com a fase NH₄Mo₄VO₁₅ indicando ser um composto chave na formação das fases subsequentes.

Na faixa de temperatura entre 270 °C e 500 °C, a liberação de NH₃ causou mudanças nos estados de oxidação do vanádio e do molibdênio, com a atmosfera utilizada tendo uma influência determinante nesse processo. O aumento progressivo da temperatura causou o aumento na formação de N₂ a 270 °C, devido às reduções de V⁵⁺ a V⁴⁺ e Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺, promovidas por NH₃ (Esquema 1). Com isso, uma quantidade maior de água foi liberada na presença de hélio, e a massa residual após a análise termogravimétrica foi consideravelmente menor. A comparação entre elementos metálicos mostrou que vanádio é mais facilmente reduzível (Mo⁽⁶⁺⁾₃V⁽⁴⁺⁾O₁₁ a 300 °C) de molibdênio (Mo⁽⁴⁺⁾O₂ a 350 °C), de acordo com o potencial de redução inferior do vanádio, em comparação ao molibdênio.



$$NH_4Mo^{(6+)}_4V^{(5+)}O_{15} \rightarrow Mo^{(6+)}_3V^{(4+)}O_{11}$$

$$Mo^{(6+)}_4V^{(4,3+)}_6O_{25}$$

$$Mo^{(4+)}O_2$$

$$H_2O \text{ and } N_2$$



Para a atmosfera oxidante e acima de 300 °C, as reações concorrentes de oxidação e de redução promovidas pelos gases resultantes da decomposição levou à diminuição do perfil global de N₂. A análise estequiométrica dos compostos listados na Tabela 7 mostrou que que sob O₂/He, o vanádio e molibdênio permaneceram oxidados como +5 e +6, respectivamente. Uma análise comparativa dos espectros de espectroscopia de absorção de raios X para o vanádio e para o molibdênio, após a oxidação a 500 °C (Figura 48), confirmaram essas valências mencionadas dos metais, com os espectros sendo muito semelhantes (visualmente) aos de V₂O₅ e MoO₃, com estados de oxidação de +5 e +6, respecti-



Figura 48 - Comparação dos espectros de absorção de raios X na borda K de absorção da amostra D calcinada e dos padrões de óxidos com estado de oxidação conhecidos para (A) vanádio e (B) molibdênio.



vamente. No caso da borda de absorção do vanádio, as três amostras (dois padrões e amostra D) mostraram uma pequena pré-borda relacionada às transições de 1s para 3d. No entanto, a comparação do espectro com o V_2O_4 da amostra D não revelou uma congruência significativa nos espalhamentos oscilatórios na região de XANES acima de 5490 eV, aproximadamente. Para molibdênio, o espectro da amostra D foi indicativo da presença de MoO₃, através da ausência da pré-borda característica ao composto MoO₂ (146).

Pode-se concluir a partir desses resultados que, sob a atmosfera de O_2/He , o óxido misto predominante ao final do tratamento térmico foi MoV₂O₈ (cerca de 61%), em conjunto com V₂O₅ e MoO₃. No entanto, sob a atmosfera de He, o principal óxido misto foi Mo₄V₆O₂₅ (29%), em também com a formação de Mo₃VO₁₁ (11%) e MoO₂ (60%). Na tentativa de obter o óxido misto MoV₂O₈, o fluxo de gás He foi alterado para O₂/He a 500 °C. Houve mudança progressiva na especiação (Figura 46), com MoV₂O₈ estabilizando-se em 33%, que foi a metade do valor obtido anteriormente sob a atmosfera constante O₂/He (147-150).

3.3.2 Especiação das fases cristalográficas dos óxidos mistos de vanádio e molibdênio preparados por proporções diferentes dos sais precursores

Os padrões de difração de difração de raios X e as análises quantitativas de fases obtidas a partir do refinamento de Rietveld são mostrados na Figura 49 e na Figura 50 para as misturas dos sais NH_4VO_3 e (NH_4) $_6Mo_7O_{24}$ tratados termicamente sob atmosfera de O_2/N_2 . O óxido de vanádio V_2O_5 possui planos de difração mais intensos relacionados aos índices (200), (001), (101) e (110), já o óxido MoO_3 a (200), (101), (400) e (210). Ambas as fases têm estruturas ortorrômbica, facilitando a troca isoestrutural dos elementos. Além disso, apesar de o raio atómico do molibdênio ser maior do que o vanádio, o estado de valência mais alto do molibdênio (considerando os estados

Figura 49 - Padrões de difração de raios X de V₂O₅ (A), MoO₃ (F) e óxidos mistos de vanádio e molibdênio. Em vermelho está o resultado calculado para a análise quantitativa de fases aplicando o método de Rietveld, com o resíduo apresentado em azul.



Fonte: O autor



Figura 50 - Resultado da análise quantitativa de fases usando o refinamento de Rietveld.

Fonte: O autor.

de valência máximos de Mo^{6+} e V^{5+}) permite que as distâncias de ligação de metal-oxigênio sejam muito semelhantes para ambos os elementos na estrutura MoV_2O_8 (151). Para as amostras dos óxidos mistos, os picos mais intensos de V_2O_5 diminuem e novos picos de difração apareceram. Isso sugere que a estrutura de óxido misto foi obtida devido ao aparecimento de novas reflexões através da formação da estrutura ortorrômbica MoV_2O_8 . Outras estruturas possíveis foram exploradas tais como $MoVO_5$ (PDF 18-0852), ($Mo_{0.7}V_{0.3}$)₂O₅ (PDF 21-0576), e (MoV)₅O₁₄ (PDF 01-0074), mas não houve picos de difração associados a essas fases.

A quantificação das fases nas amostras Mo-V, realizadas usando o método de refinamento de Rietveld, resultou na composição mássica da fração cristalina em função da fração em mol de molibdênio (Figura 50). Apesar do fato da estrutura MoV₂O₈ ser rica em vanádio (2V:1Mo), sua maior formação quantitativa ocorreu para amostras que inicialmente continham mais molibdênio. Uma possível explicação para a melhor razão em mol Mo/(V+Mo) de 0,6 é que a formação da estrutura de transição NH₄Mo₄VO₁₅, a qual precede a estrutura MoV₂O₈, foi cineticamente limitada pela quantidade de espécies de molibdênio.

Como mencionado acima, assim como no óxido misto MoV_2O_8 , os óxidos de molibdênio e de vanádio estão presentes nos seus estados de oxidação máximos (+6 e +5, respectivamente). No entanto, defeitos estruturais podem ocorrer pois, em coordenação octaédrica, o raio iônico do V^{5+} (6,8 pm) é um pouco menor do que Mo^{6+} (7,8 pm) (152). Como resultado, alguns dos átomos de vanádio podem ser reduzidos a V⁴⁺ (7,2 pm), o que melhora o arranjo atômico e depois permanecem com o estado reduzido de valência +4. Esses resultados estão de acordo com as recentes descobertas de Shen et al. (80), que observaram que alguns átomos de vanádio estão presentes como V⁴⁺ em óxidos mistos de Mo/V e W/V, que suportam estruturalmente a formação de óxidos mistos com vanádio em estado de valência inferior. De fato, as alterações nos estados de oxidação dos elementos metálicos que compreendem os óxidos mistos são uma característica crítica da oxidação da acroleína ao ácido acrílico de acordo com o mecanismo de Mars-van Krevelen (74).

Os resultados das análises de XAS e XPS forneceram informações quanto aos estados de oxidação do vanádio e do molibdênio nas amostras A-F tratadas a 500 °C sob atmosfera de ar (Tabela 8). Os espectros de XAS foram submetidos a ajustes de combinação linear a partir dos espectros dos compostos de referência mais relevantes (V₂O₅, V₂O₄, MoO₃, e MoO₂). A especiação química mostrou que a valência de molibdênio permaneceu invariável, enquanto que a proporção de V⁴⁺ variou sistematicamente com um máximo de 8,4% para a amostra D. Quando a quantidade da fase cristalográfica MoV₂O₈ aumentou, o vanádio de valência +4 também aumentou nas amostras D e E. A formação de vanádio em estado de oxidação inferior está associada com a natureza do ambiente químico em que a fase de óxido misto MoV₂O₈ é formada (151, 153).

Os resultados de XPS indicaram as mesmas tendências gerais para V⁴⁺. Devido à profundidade restrita da análise de XPS, o que é uma característica inerente à técnica, foi claro que vacâncias aniônicas (e, consequentemente, os microdomínios não estequiométricos do tipo MoV_2O_{8-z}) foram localizados adjacentes à superfície do sólido. Pode-se concluir a partir dos

	cspectroscop	na de absolção de	1alos A (AAS).	
Catalisador	Fração Mo (XPS)	V ⁴⁺ XPS (%)	V ⁴⁺ XAS (%)	Mo ⁶⁺ XPS e XAS
A (0)	0	0	0	
B (0,2)	0,41	3	1,4	100
C (0,4)	0,57	25	7,9	100
D (0,6)	0,74	27	8,4	100
E (0,8)	0,82	30	6,4	100
F (1,0)	1,00			100
D ^a	0,73	40		100

Tabela 8 - Estados de oxidação do vanádio e do molibdênio nos óxidos mistos tratados a 500 °C sob atmosfera de O₂/He e determinados por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de absorcão de raios X (XAS)

^a Resultado para o catalisador D após a avaliação catalítica.

resultados combinados das técnicas de caracterização que a remoção parcial de ânions de oxigênio da estrutura MoV_2O_8 não muda o padrão cristalográfico e, consequentemente, a estrutura MoV_2O_8 pode ser suficientemente flexível para acomodar as vacâncias aniônicas sem colapso estrutural, com a possibilidade da transferência rápida de oxigênio e oxigênio/vacância através da difusão na superfície ativa (153, 154).

3.3.3 Avaliação catalítica dos óxidos mistos de vanádio e molibdênio na desidratação oxidativa do glicerol

A formação do ácido acrílico a partir do glicerol envolve duas etapas de reação (Figura 14). Na primeira etapa, o glicerol é desidratado para 3-hidroxipropanal em sítios ácidos, seguida da desidratação e subsequente formação de acroleína. Na fase final, a oxidação da acroleína ao ácido acrílico ocorre em sítios redox de metal-oxigênio. Para a síntese seletiva de ácido acrílico a partir de glicerol, o catalisador necessita de duas características fundamentais, como sítios ativos ácidos e sítios ativos oxidantes (112).

Antes da avaliação catalítica, as características ácidas e de área de superfície das amostras de óxidos mistos foram caracterizadas por quimissorção de amônia (Apêndice 6) como molécula de sonda e por isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (utilizando a equação BET para obter as áreas de superfície), respectivamente. Os resultados são apresentados na Tabela 9. É evidente que a incorporação de molibdênio nos óxidos atuou diminuindo a área de superficial e aumentando a capacidade de quimissorção de amônia, um indicativo de correlação entre esses dois parâmetros. Esse comportamento também por

Catalisador	S вет (m ² /g)	µmol NH3/g	µmol NH3/ m ²	
A (0)	7,6	67	9	
B (0,2)	9,3	574	62	
C (0,4)	6,7	542	81	
D (0,6)	0,4	510	1275	
E (0,8)	0,4	492	1230	
F (1,0)	0,5	427	854	
$D-N_2(0,6)^a$	0,5	39	79	

Tabela 9 - Área superficial (S_{BET}) e resultados de dessorção de amônia dos catalisadores A-F.

a. Amostra calcinada em N_2 com a formação preferencialmente do óxido misto $Mo_4V_6O_{25}$

Shen et al. (80). O mesmo experimento para as amostras tratadas em N_2 revelou área superficial semelhante, mas a quantidade de sítios ácidos foi muito menor devido à redução da fase MoV_2O_8 . Apesar da diferença na acidez dos catalisadores, os próximos resultados revelando que a oxidação da acroleína nos sítios redox é o ponto chave sendo melhorado na presença do óxido misto.

A Tabela 10 resume a atividade catalítica para as amostras tratadas em atmosfera de N₂ ou O_2/N_2 . Os catalisadores tratados em atmosfera oxidante forneceram a conversão quase completa de glicerol e a maior seletividade ao ácido acrílico, com valor máximo próximo a 30%. Os principais subprodutos foram acetaldeído, ácido acético, CO e CO₂. A seletividade em relação aos gases de CO e CO₂ diminuiu com o aumento da temperatura de reação entre 300 e 350 °C, mas, o aumento da temperatura da reação aumentou a seletividade ao ácido acrílico. Esses resultados são baseados na cinética de transferência de oxigênio do óxido de vanádio e molibdênio ao intermediário quimissorvido (108). Por um ponto de vista termodinâmico, seria esperado o aumento da formação de CO e CO₂. A explicação para essa discrepância é dada pela medida de termogravimetria do catalisador usado na desidratação oxidativa do glicerol a 300 °C (Figura 51). A temperatura de 350 °C e acima é a região em que as vacâncias de oxigênio são significativamente restauradas. Claramente, a reoxidação do catalisador usado iniciou-se a 350 °C, suportando que essa é a melhor temperatura para man-

		Catalisador D				
	Temperatura de reação (ºC)	300	350	300	350	
	Precursores tratados no fluxo de	20 % O ₂ /N ₂	20 % O2/N2	N 2	N_2	
	Conversão (%)	71,8	96,9	67,3	87,3	
el. aos lutos (%)	Acroleína	11,3	15,0	8,8	11,2	
	Ácido acrílico	15,6	32,0	4,0	15,8	
	Ácido acético	2,6	16,3	4,2	5,8	
	Acetaldeído	2,6	10,9	3,0	6,8	
Soroc	Outros produtos ^a	8,4	6,0	5,3	11,6	
먹	$CO e CO_2$	59.5	19.8	74.7	48,8	

Tabela 10 - Atividade catalítica da amostra D na reação de desidratação oxidativa do glicerol nas
temperaturas de 300 e 350 °C sob fluxo de 20% de O_2/N_2 .

a. Outros produtos é a soma de produtos cujas seletividades são inferiores a 2% como acetol, propanal, álcool alílico, 3-hidroxipropanal e ácido propanoico.


Figura 51 - Análise termogravimétrica do catalisador D usado sob fluxo de (20% O₂/N₂).

Fonte: O autor

ter o ciclo redox do óxido misto e a maior seletividade ao ácido acrílico, e consequentemente, menor seletividade aos gases CO_x .

O tratamento térmico para os catalisadores sob atmosfera inerte não foi benéfico para a atividade catalítica, mesmo pelos baixos estados de oxidação do vanádio do molibdênio nas fases cristalinas $Mo_4V_6O_{25}$ e Mo_3VO_{11} . A fase mais ativa foi MoV_2O_8 devido à estabilidade em relação ao oxigênio e à temperatura de reação. O ciclo de redução e oxidação do vanádio na fase MoV_2O_8 durante a reação, mostrando a natureza da dinâmica do mecanismo redox e a criação de vacâncias de oxigênio, foi mais importante que os estados de oxidação dos elementos após os tratamentos térmicos. Com base na seletividade do ácido acrílico, a atividade foi aumentada em relação às fases na ordem: V_2O_5 (seletividade de 10,4%), e $Mo_4V_6O_{25}Mo_3VO_{11}$ (15,8%), MoO_3 (16,0%), e, finalmente, o ortorrômbica MoV_2O_8 (32,0%).

A Figura 52 mostra a conversão de glicerol, seletividade a CO_x , e a seletividade para o ácido acrílico, após 1 h de reação para a série de óxidos de vanádio-molibdênio (amostras A-F). A similaridade entre os resultados ilustrados na Figura 50 e na Figura 52 (com ambos mostrando um máximo) também está de acordo com a atividade superior do óxido misto tratado sob O_2/N_2 . A análise dos resultados, tendo em conta as famílias de fases cristalinas, deu uma atividade específica do V_2O_5 de 1,91 mg de ácido acrílico/min.g de V_2O_5 , enquanto a atividade específica do MoO_3 foi de 2,05 mg

Figura 52 - Avaliação catalítica das amostras A-F calcinadas em atmosfera oxidante e da amostra D calcinada em N_2 na desidratação oxidativa do glicerol apresentando a conversão, o balanço de CO_x e a seletividade aos principais produtos.



de ácido acrílico/min.g de MoO₃. O desempenho do óxido misto MoV_2O_8 foi muito superior, em 6,74 mg de ácido acrílico/min.g de MoV_2O_8 (3,5 vezes mais do que para os óxidos individuais da mesma família).

Em termos de seletividade a CO_x , a amostra B, que foi a primeira a mostrar a presença da fase cristalina MoV_2O_8 (e abundante no óxido V_2O_5), mostrou o valor mais baixo devido ao elevado potencial para a formação de produtos gasosos (tais como CO e CO₂) relacionado ao elevado poder de oxidação do V_2O_5 . É conhecido que a alta concentração de vanádio nas amostras de óxidos mistos leva a altas taxas de oxidação, como mostrado no trabalho de Patience et al.(135) Com a progressiva adição de molibdênio, a seletividade a CO_x foi próxima a 10%, a partir do qual pode-se concluir que, apesar do potencial de oxidação do MoV_2O_8 na conversão de glicerol, o mesmo não foi suficientemente oxidante para a produção de compostos mais voláteis.

Shen et al. (80) descreveram resultados semelhantes para a mesma reação com óxidos mistos de vanádio e molibdênio, mas mostrou que a fase cristalográfica $Mo_6V_9O_{40}$ (PDF 34-0527) foi a mais ativa, provavelmente devido às diferentes condições usadas no tratamento térmico dos precursores. Os resultados de ambos os estudos reforçam a necessidade de controlar a temperatura e a atmosfera durante os tratamentos, porque as espécies $Mo_xV_yO_z$ finais, e consequentemente, os sítios ativos, são altamente dependentes dessas condições.

3.3.4 Teste de estabilidade, otimização das condições e catalisadores usados

A desidratação oxidativa do glicerol foi realizada em um período de 8 h sob fluxo de 20% de O_2/N_2 (Figura 53a) e indicou que a amostra D não foi estável e desativou durante esse período de reação. A deposição de coque foi rejeitada após uma análise visual da cor do catalisador e análise termogravimétrica. Também foi realizada a análise de ¹³C RMN, mas nenhum sinal de carbono foi detectado. A explicação da desativação foi a transformação da fase cristalina mais ativa MoV₂O₈ para Mo₄V₆O₂₅, como pode ser visto na difração de raios X da Figura 54. A concentração da fase MoV₂O₈ caiu de 61,8 para 7,5% e a fase Mo₄V₆O₂₅ aumentou para 62,9%. A distribuição de produtos também foi afetada.

Uma tentativa da manutenção da fase MoV_2O_8 foi feita aumentando a concentração de oxigênio no reator durante a atividade catalítica (Figura 53b) de 20 para 100%. O catalisador apresentou atividade e seletividade ao ácido acrílico estáveis. A análise quantitativa de fases apresentou 36,1% de MoV_2O_8 e 33,8% de $Mo_4V_6O_{25}$, aproximadamente 50% de cada fase cristalina.

O sugerido é que um balanço de 50% para $MoV_2O_8/Mo_4V_6O_{25}$ é necessário para a atividade máxima do catalisador, pois, como mencionado por outros autores, o estado reduzido de vanádio. (+4) pode melhorar a estabilidade entre o sítio catalítico e o íon acrilato intermediário adsorvido sobre a superfície (57, 65, 148, 155). Se nenhum V⁴⁺ estiver presente, a adsorção do acrilato é prejudicada, portanto, promovendo a oxidação total a CO₂. Existe, portanto, um aumento da relação





O₂/80% N₂ e (b) 100% O₂.



Fonte: O autor.

Figura 54 - Difratogramas de raios X e análise quantitativa de fases da amostra D após a avaliação catalítica em atmosfera de (a) 20% O₂/80% N₂ (b) 100% O₂ e (c) sob fluxo de água a 3 mL/h e



entre a seletividade para o ácido acrílico e a diminuição da formação de CO_x . As diferenças entre as seletividades são, portanto, devido às alterações das propriedades redox do catalisador de acordo com a atmosfera empregada na catálise. Há um compromisso com a fase reduzida e oxidada, como dispostos nas Figuras 53 e 54.

Este assunto foi dividido em duas partes. Na primeira, a caracterização estrutural durante a evolução temporal foi realizada em amostras as quais não foram submetidas ao vapor de água. Na segunda, a atividade catalítica foi realizada sob o fluxo de 10% de glicerol (m/m) em água. Se não houvesse a introdução de água no sistema, duas moléculas de água seriam formadas para cada molécula de glicerol convertida na etapa de desidratação e uma quantidade maior de água seria produzida na formação não seletiva de CO_x. A consequência da presença de vapor de água em óxidos mistos foi evidente nos trabalhos de Ozaki et al. (156, 157) que grupos hidroxila foram adsorvidos na superfície do catalisador. Wachs et al. (158) também mostraram que a água afeta a superfície catalítica. Com o objetivo de mostrar esses efeitos, foi feita a dessorção à temperatura programada de amônia (Figura 55) para a amostra D calcinada em atmosfera oxidante (1), após a atividade catalítica também em atmosfera oxidante (2) e sob fluxo de água 3,0 mL/h vaporizada na entrada no reator (3), uma tentativa de simular as condições reacionais apenas na presença de água. É claro que o vapor de água promove mudanças na estrutura do catalisador de MoV₂O₈ para Mo₄V₆O₂₅, diminuindo consideravelmente não apenas o

Figura 55 - Dessorção à temperatura programada de amônia da amostra D calcinada em ar, usada e calcinada em N₂.



Fonte: O autor.

potencial redox do catalisador, mas também a acidez dos sítios. De acordo com Ozaki et al. (157), molécula de água dissocia-se na superfície catalítica tornando o oxigênio disponível para a reação. Este fenômeno leva à possível redução de V⁵⁺ e assim diminuindo a acidez dos sítios ácidos. Esse fenômeno é associado à redução dos sítios V⁵⁺ provocando a diminuição da acidez do catalisador. O padrão de difração da Figura 54c confirma o efeito do vapor da água na mudança estrutural do catalisador. Entretanto, apenas uma concentração apropriada de O₂ na alimentação do reator pode preservar o balanço ótimo das concentrações das fases $MoV_2O_8/Mo_4V_6O_{25}$.

Finalmente, duas hipóteses são válidas de consideração:

(1) Devido ao fato de uma fase amorfa ser formada durante o tratamento térmico dos precursores dos catalisadores (cerca de 100 °C), é bastante possível que as amostras possuam algumas quantidades de fases amorfas de óxidos de molibdênio e de vanádio a diferentes estágios de aquecimento. Essas fases amorfas podem ter alguma atividade catalítica.

(2) Além disso, foi detectado V_2O_5 e MoO₃ cristalinos, que poderiam ter superfície interfacial com MoV₂O₈, e, alguma uma atividade catalítica singular. No entanto, a combinação da quantificação cristalográfica de fases de Mo_yV_zO_x e atividade catalítica apontam para que as fases cristalinas dos óxidos mistos são as principais fases ativas. Notavelmente houve alterações no desempenho catalítico, ao mesmo tempo em que a proporção relativa entre as fases cristalinas Mo₄V₆O₂₅ e MoV₂O₈ modificaram-se. Por conseguinte, as fases amorfas ou os óxidos da interface são muito menos ativos e parecem ser espectadores na conversão do glicerol ao ácido acrílico.

3.3.5 Conclusões para os óxidos mistos de vanádio e molibdênio

O tratamento térmico da mistura de heptamolibdato de amônio e metavanadato de amônio resultou na maior formação de óxidos mistos $Mo_xV_yO_z$ e quantidades menores de V_2O_5 , MoO_3 e MoO_2 . As fases cristalográficas intermediárias foram determinadas por difração de raios X *in situ* em sincrotron sob fluxos de 20% O₂/He ou He. Até 300 °C, a especiação cristalográfica revelou eventos transitórios idênticos que resultaram na fase cristalográfica chave $NH_4Mo_4VO_{15}$, a partir da qual foram formadas as fases subsequentes. Acima de 300 °C, o aumento de temperatura favoreceu o aumento da formação de N₂ relacionado às reações de redução dos metais, as quais foram promovidas e amônia foi liberada pelos sais precursores. A fase mais reduzida (em relação aos estados de oxidação do vanádio e do molibdênio) $Mo_4V_6O_{25}$ formou-se sob atmosfera inerte.

Por outro lado, a utilização da atmosfera de oxigênio resultou na maior oxidação dos átomos de molibdênio e de vanádio na fase cristalina MoV₂O₈.

Na desidratação oxidativa do glicerol ao ácido acrílico, a fase MoV_2O_8 foi a mais ativa, devido à força motora do mecanismo de redox e a criação de vacância de oxigênio no composto. A maior atividade da MoV_2O_8 pôde ser explicada pela criação vacâncias em torno dos átomos de vanádio (com mudanças no estado de oxidação do vanádio), porque a mudança na valência do molibdênio manteve-se estável, conforme demonstrado pelas técnicas de XAS e de XPS.

Durante a atividade catalítica, o catalisador apresentou desativação através da mudança da fase mais ativa MoV_2O_8 para $Mo_4V_6O_{25}$. Isso é ocasionado pela presença de vapor de água que se dissocia na superfície do catalisador e leva à redução dos sítios V^{5+} . Entretanto, um balanço apropriado das fases ativas pode ser mantido através da alimentação de O_2 no reator catalítico, permitindo maior estabilidade do catalisador na conversão seletiva do glicerol.

3.4 Catalisadores óxidos mistos impregnados no suporte zeolítico e considerações finais

De acordo com o demonstrado no item 3.1, a impregnação do óxido de vanádio no suporte zeolítico favoreceu a formação do ácido acrílico, assim como o aumento da conversão de glicerol. Portanto, mediante a formação das fases ativas $Mo_xV_yO_z$ houve a necessidade do estudo do comportamento dos óxidos mistos em relação à dispersão na matriz zeolítica. Os difratogramas de raios X das amostras MFI e impregnadas estão na Figura 56. Notoriamente, as principais reflexões do suporte zeolítico são mantidos após a impregnação com os óxidos. Os picos de maior intensidade referentes aos planos cristalográficos (001), (200) e (051) estão marcados na Figura 56. A amostra impregnada Mo-MFI apresentou uma reflexão adicional às do suporte MFI relacionada ao plano (040) do óxido de molibdênio MoO₃.

As demais amostras impregnadas não apresentaram reflexões significativas dos óxidos impregnados utilizando um difratômetro convencional. Uma tentativa para verificar a formação dos ó-





xidos foi feita aplicando a difração de raios X em alta resolução durante a calcinação das amostras 10OM-MFI e 05OM-MFI (Figura 57). Os difratogramas de raios X de alta resolução das amostras 10OM-MFI e 05OM-MFI mostram detalhadamente a evolução das fases durante a calcinação das amostras. Para a amostra 10OM-MFI, as reflexões dos óxidos surgem após a temperatura de 400 °C durante a calcinação. Tais reflexões são presentes na estrutura cristalina do óxido misto MoV₂O₈. Por outro lado, a amostra 05OM-MFI não apresentou reflexões associadas aos óxidos.

Outro aspecto observado na difração de raios X em alta resolução foi a diminuição da cristalinidade da estrutura zeolítica através do decréscimo da intensidade das reflexões dos planos da estrutura cristalina (Figura 57). A amostra 10OM-MFI apresentou maior decaimento da cristalinidade em comparação à amostra 05OM-MFI, possivelmente em função da quantidade dos sais de molibdênio e vanádio impregnados nas amostras. Para acompanhar o efeito da diminuição da cristalinidade, as amostras foram avaliadas por RMN de ²⁷Al. Os átomos de alumínio referentes à estrutura MFI apresentam caráter tetraédrico, o qual apresenta o sinal de maior intensidade a 54 ppm no espectro de RMN (Figura 58). Na região de 10 a -10 ppm, refere-se aos átomos de alumínio extra rede (octaédricos). No caso da amostra precursora MFI, esse pico é de baixa intensidade, demonstrando que a grande maioria dos átomos de alumínio estão presentes nas amostras compõem a estrutura cristalina MFI. A explicação para a diminuição da cristalinidade, portanto, pode estar associada à liberação de amônia durante a decomposição dos sais.

A possibilidade da dispersão da fase cristalina de óxido misto ativa motiva outras possibilidades de estudos. A amostra A Figura 59 mostra a atividade do catalisador D disperso na matriz zeolítica. O resultado 05OM-MFI apresentou baixa seletividade ao ácido acrílico (menos de 5% após a primeira hora de reação). Por outro lado, a amostra 10OM-MFI mostrou seletividade ao ácido acrílico superior aos catalisadores impregnados com V₂O₅ na mesma condição de atividade catalítica, além da seletividade aos produtos líquidos ser maior também quando a o óxido misto está disperso na zeólita.

Portanto, a dispersão de óxidos mistos de vanádio e molibdênio na matriz zeolítica pode permitir uma nova rota de catalisadores para a desidratação oxidativa do glicerol.

Figura 57 - Difração de raios X *in situ* de alta resolução durante a calcinação das amostras 10OM-MFI e 05OM-MFI. Os índices cristalográficos indicados são referentes à fase cristalina MoV₂O₈.

050M-MFI

100M-MFI









Figura 58 - Espectros de RMN de ²⁷Al da amostra precursora e das amostras impregnadas.

Figura 59 - Conversão de glicerol, seletividade aos principais produtos da reação e condensados e seletividade aos produtos condensados no catalisador D disperso na matriz zeolítica.



Conclusões finais

A primeira parte da tese consistiu no estudo do comportamento de catalisadores bifuncionais V₂O₅/MFI. Houve a formação do ácido acrílico (17%), produzido pela desidratação do glicerol à acroleína sítio ácido e sua subsequente oxidação em um sítio redox. Houve a comparação da impregnação por duas fontes diferente de vanádio, sendo elas o sulfato de vanadila (VOSO₄) e metavanadato de amónio (NH₄VO₃), mostrando que impregnação com VOSO₄ forneceu o melhor desempenho para a conversão do glicerol e seletividade para o ácido acrílico. Além disso, houve o aumento da estabilidade do catalisador devido à capacidade das espécies de óxido de vanádio a oxidação dos produtos coqueificados da reação. A formação de coque é uma das grandes responsáveis de desativação catalítica e na primeira parte do trabalho, a presença do óxido de vanádio inibiu principalmente a formação de copostos carbonáceos do tipo poliéteres, os quais bloqueiam a superfície dos poros e impedem a aproximação da molécula do reagente ao sítio ativo.

A segunda parte da tese foi relacionada a criação de novos sistemas de poros na zeólita ZSM-5 (estrutura MFI, Si/Al = 40) tratada utilizando NaOH e ou ácido oxálico, ou HCI a obtenção de materiais com características hierárquicas diferentes, seguida pela impregnação com VOSO₄ (precursor de V₂O₅) para gerar sítios redox. O impacto dos vários tratamentos sobre a eficiência e a estabilidade dos catalisadores, principalmente para a amostra dessilicada e posteriormente tratada com o ácido oxálico. A a conversão de glicerol foi alta (próxima a 100%) e os catalisadores tratados e impregnados apresenratam elevada atividade catalítica mesmo quando a vazão da solução de glicerol foi aumentada de 3 mL/h (padrão) para 6 mL/h, obtdendo a máxima seletividade ao ácido acrílico de 25%.

Em um terecero momento da tese, foi apresentado o estudo *in situ* das fases cristalinas formadas durante o tratamento térmico de precursores de óxidos de vanádio e molibdénio, medidos por difração de raios X. O tratamento térmico de uma mistura de precursores de Mo e V sob atmosferas oxidante ou inerte revelou a maior formação de MoV_2O_8 (61%) ou de $Mo_4V_6O_{25}$ (29%), respectivamente, a uma temperatura final de 500 ° C. A fase mais ativa para a formação do ácido acrílico foi MoV_2O_8 (3,5 vezes mais ativa do que os óxidos dos metais separados), devido à instabilidade da fase em relação ao oxigênio de rede na temperatura da reação, , resultando em 97% de conversão de glicerol e 32% de seletividade ao ácido acrílico.

A quarta e última parte apresentou que o óxido misto impregnado na matriz da zeólita apresentou melhoras em termos de seletividade ao comparar-se ao V_2O_5 disperso e pode permitir o estudo mais aprofundado de catalisadores bifuncionais com características singulares para a desidratação oxidativa do glicerol.

REFERÊNCIAS

1 KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; DUMEIGNIL, F. Recent developments in the field of catalytic dehydration of glycerol to acrolein. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 8, p. 1819-1834, 2013.

2 XU, X.; LIN, J.; CEN, P. Advances in the research and development of acrylic acid production from biomass. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 4, p. 419-427, 2006.

3 SANTACESARIA, E. et al. New process for producing epichlorohydrin via glycerol chlorination. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 3, p. 964-970, 2010.

4 AL-LAL, A.-M. et al. A new route to synthesize tert-butyl ethers of bioglycerol. **Fuel**, v. 93, p. 632-637, 2012.

5 VALLIYAPPAN, T. et al. Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor. **Topics in Catalysis**, v. 49, n. 1/2, p. 59-67, 2008.

6 SUDARSANAM, P. et al. Synthesis of bio–additive fuels from acetalization of glycerol with benzaldehyde over molybdenum promoted green solid acid catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 539-545, 2013.

7 DEUTSCH, J.; MARTIN, A.; LIESKE, H. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. **Journal of Catalysis**, v. 245, n. 2, p. 428-435, 2007.

8 SOUZA, T. E. et al. Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal. **Catalysis Today**, v. 254, p. 83-89, 2015.

9 KLEPÁČOVÁ, K.; MRAVEC, D.; BAJUS, M. Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol catalysed by ion-exchange resins. **Chemical Papers**, v. 60, n. 3, p. 224-230, 2006.

10 KLEPÁČOVÁ, K.; MRAVEC, D.; BAJUS, M. tert-Butylation of glycerol catalysed by ionexchange resins. **Applied Catalysis A**: General, v. 294, n. 2, p. 141-147, 2005.

11 KLEPÁČOVÁ, K. et al. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. **Applied Catalysis A**: General, v. 328, n. 1, p. 1-13, 2007.

12 SAXENA, S. K.; AL-MUHTASEB, A. H.; VISWANADHAM, N. Enhanced production of high octane oxygenates from glycerol etherification using the desilicated BEA zeolite. **Fuel**, v. 159, p. 837-844, 2015.

13 JÉRÔME, F.; POUILLOUX, Y.; BARRAULT, J. Rational design of solid catalysts for the selective use of glycerol as a natural organic building block. **ChemSusChem**, v. 1, n. 7, p. 586-613, 2008.

14 KOTWAL, M.; DESHPANDE, S. S.; SRINIVAS, D. Esterification of fatty acids with glycerol over Fe–Zn double-metal cyanide catalyst. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 14, p. 1302-1306, 2011.

15 DASARI, M. A. et al. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Applied Catalysis A**: General, v. 281, n. 1/2, p. 225-231, 2005.

16 MARIS, E.; DAVIS, R. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 2, p. 328-337, 2007.

17 MIYAZAWA, T. et al. Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin. **Applied Catalysis A**: General, v. 318, p. 244-251, 2007.

18 CHAMINAND, J. et al. Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts. **Green Chemistry**, v. 6, n. 8, p. 359-361, 2004.

19 MARIS, E. et al. Glycerol hydrogenolysis on carbon-supported PtRu and AuRu bimetallic catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 251, n. 2, p. 281-294, 2007.

20 MIYAZAWA, T. et al. Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin. **Applied Catalysis A**: General, v. 318, p. 244-251, 2007.

21 FENG, Y. et al. Gas-phase hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Cu/MO _x catalysts. **Chemical Engineering & Technology**, v. 36, n. 1, p. 73-82, 2013.

22 FENG, Y. et al. Gas phase hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Cu/ZnO/MOx $(MO_x=Al2O_3, TiO_2, and ZrO_2)$ catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 1, p. 403-412, 2011.

23 CARRETTIN, S. et al. Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. **Chemical Communications**, n. 7, p. 696-697, 2002

24 CARRETTIN, S. et al. Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 6, p. 1329-1336, 2003.

25 KATRYNIOK, B. et al. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. **Green Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 1960-1979, 2011.

26 CHAI, S.-H. et al. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. **Green Chemistry**, v. 9, n. 10, p. 1130-1136, 2007.

27 SHEN, L. et al. Liquid phase dehydration of glycerol to acrolein catalyzed by silicotungstic, phosphotungstic, and phosphomolybdic acids. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 277-283, 2012.

28 POSSATO, L. G. et al. A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 102-112, Abr. 2013.

29 ALHANASH, A.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt. **Applied Catalysis A**: General, v. 378, n. 1, p. 11-18, 2010.

30 SUPRUN, W. et al. Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: activity and deactivation. **Journal of Molecular Catalysis A**: Chemical, v. 309, n. 1/2, p. 71-78, 2009.

31 ULGEN, A.; HOELDERICH, W. Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO₃/ZrO₂ catalysts. **Catalysis Letters**, v. 131, n. 1/2, p. 122-128, 2009.

32 ULGEN, A.; HOELDERICH, W. F. Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO₃/TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis A**: General, v. 400, n. 1, p. 34-38, 2011.

33 KIM, Y. T.; JUNG, K.-D.; PARK, E. D. A comparative study for gas-phase dehydration of glycerol over H-zeolites. **Applied Catalysis A**: General, v. 393, n. 1/2, p. 275-287, 2011.

34 KATRYNIOK, B. et al. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2079-2098, 2010.

35 DECOLATTI, H. P.; DALLA COSTA, B. O.; QUERINI, C. A. Dehydration of glycerol to acrolein using H-ZSM5 zeolite modified by alkali treatment with NaOH. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 204, p. 180-189, 2015.

36 GROEN, J. C. et al. Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication. **The Journal of Physical Chemistry** B, v 108, p. 13062-13065, 2004.

37 GROEN, J. C. et al. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 69, n. 1, p. 29-34, 2004.

38 GROEN, J. C. et al. Creation of hollow zeolite architectures by controlled desilication of Alzoned ZSM-5 crystals. **Journal of American Chemical Society**, v. 137, p. 10792-10793, 2005.

39 GROEN, J. C. et al. Mechanism of hierarchical porosity development in MFI zeolites by desilication: the role of aluminium as a pore-directing agent. **Chemistry - A European Journal**, v. 11, n. 17, p. 4983-4994, 2005.

40 GROEN, J. C. et al. Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites. **Journal of Materials Chemystry**, v. 16, n. 22, p. 2121-2131, 2006.

41 GROEN, J. C. et al. Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolite obtained via controlled desilication. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 355-360, 2007.

42 PÉREZ-RAMÍREZ, J. et al. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 11, p. 2530-2542, 2008.

43 RODRIGUES, M. V. et al. Glycerol dehydration catalyzed by MWW zeolites and the changes in the catalyst deactivation caused by porosity modification. **Applied Catalysis A**: General, v. 495, p. 84-91, 2015.

44 VIEIRA, L. H. et al. Effects of crystal size, acidity, and synthesis procedure on the catalytic performance of gallium and aluminum MFI zeolites in glycerol dehydration. **Journal of Molecular Catalysis A**: Chemical, v. 422, p. 148-157, 2016.

45 WONG, S. (Ed.). Free sample price report. **ICIS**, Jan. 2014. Disponível em <<u>http://www.icis.com/contact/free-sample-price-report/?commodity=acrylic-acid-acrylate-esters&channel=chemicals&intcmp=Chemicals|Acrylic%20acidAcrylate%20esters_overview|CommodityIntroCtaLink>. Acesso em: 01 ago. 2016.</u>

46 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.

47 POWELL, P. **Principles of organometallic chemistry**. 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1988.

48 CORNILS, B.; HERRMANN, W. A. **Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds**. Weinheim: Wiley, 1996. v. 2. Developments.

49 DE ANGELIS, F.; SGAMELLOTTI, A.; RE, N. Density functional study of the Reppe carbonylation of acetylene. **Organometallics**, v. 19, n. 20, p. 4104-4116, 2000.

50 SHAEIWITZ, J. A.; TURTON, R. **Material balances design problem**: acrylic acid production. Morgantown, 1999. Disponível em: http://www2.cemr.wvu.edu/~wwwche/publications/projects/acrylic/acrylic-a.PDF>. Acesso em: 10 ago. 2016.

51 KURLAND, J. J.; BRYANT, D. R. Shipboard polymerization of acrylic acid. **Plant/Operations Progress**, v. 6, n. 4, p. 203-207, 1987.

52 TURTON, R. et al. **Analysis, synthesis and design of chemical processes**. 3rd ed. Boston: Pearson Education, 2008.

53 OHARA, T. et al. Acrylic acid and derivates. In: GERHARTZ, W. (Ed.). Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 5th completely rev. ed. Weinheim: VCH, c1985. v. 1A, p. 161-176.

54 BASF AG (Germany). H. Distler et al. **Thiodipropionic acid esters**. DE 2759162, 31 Dec. 1977, 12 July 1979.

55 CESKOS/LOVENSKA AKADEMIE VED. (United States). V. Stoy. **Ionogenic hydrophilic** water-insoluble gels from partially hydrolyzed acrylonitrile polymers and copolymers, and a method of manufacturing same. US 4107121, 20 Nov. 1975, 15 Aug. 1978.

56 HUGHES, J.; ARMITAGE, Y. C.; SYMES, K. C. Application of whole cell rhodococcal biocatalysts in acrylic polymer manufacture. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 74, n. 1/3, p. 107-118, 1998.

57 ANDRUSHKEVICH, T. V et al. Catalytic properties of the vanadium-molybdenum oxide system for acrolein oxidation. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 12, n. 4, p. 463-467, 1979.

58 TICHY, J. Oxidation of acrolein to acrylic acid over vanadium-molybdenum oxide catalysts. **Applied Catalysis A**: General, v. 157, n. 1/2, p. 363-385, 1997.

59 GIEBELER, L. et al. 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, n. 1/2, p. 309-318, 2006.

60 KAMPE, P. et al. 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, n. 27, p. 3577-3589, 2007.

61 WITSUTHAMMAKUL, A.; SOOKNOI, T. Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration-oxidation bed system. **Applied Catalysis A**: General, v. 413, p. 109-116, 2012.

62 DELEPLANQUE, J. et al. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 157, n. 1/4, p. 351-358, 2010.

63 KATOU, T.; VITRY, D.; UEDA, W. Structure dependency of Mo-V-O-based complex oxide catalysts in the oxidations of hydrocarbons. **Catalysis Today**, v. 92, p. 237-240, 2004.

64 KUNERT, J. et al. Synthesis of Mo/V mixed oxide catalysts via crystallisation and spray drying - a novel approach for controlled preparation of acrolein to acrylic acid catalysts. **Applied Catalysis A**: General, v. 269, n. 1/2, p. 53-61, 2004.

65 KUZNETSOVA, T. G. et al. Formation of the active component of a vanadium-molybdenum oxide catalyst in acrolein oxidation. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 12, n. 4, p. 531-536, 1979.

66 POPOVA, G. Y. et al. IR spectroscopic studies of surface acrolein and acrylic-acid compounds in conditions of catalytic-oxidation of acrolein on v-mo-si-o catalyst. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 33, n. 2, p. 293-298, 1987.

67 MESTL, G. In situ Raman spectroscopy for the characterization of MoVW mixed oxide catalysts. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 33, n. 5, p. 333-347, 2002.

68 MESTL, G. MoVW mixed metal oxides catalysts for acrylic acid production: from industrial catalysts to model studies. **Topics in Catalysis**, v. 38, n. 1/3, p. 69-82, 2006.

69 KUZNETSOVA, T. G. et al. Studies of copper-modified V-Mo oxide catalyst for acrolein oxidation to acrylic-acid. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 26, n. 3/4, p. 399-403, 1984.

70 MESTL, G. et al. Molybdenum oxide based partial oxidation catalyst: 1. Thermally induced oxygen deficiency, elemental and structural heterogeneity and the relation to catalytic performance. **Journal of Molecular Catalysis A**: Chemical, v. 162, n. 1/2, p. 463-492, 2000.

71 ANDRUSHKEVICH, T. V. Heterogeneous catalytic-oxidation of acrolein to acrylic-acid - mechanism and catalysts. **Catalysis Reviews**: Science and Engineering, v. 35, n. 2, p. 213-259, 1993.

72 CHIEREGATO, A. et al. Glycerol oxidehydration into acrolein and acrylic acid over W-V-Nb-O bronzes with hexagonal structure. **Catalysis Today**, v. 197, n. 1, p. 58-65, 2012.

73 MALSHE, V. C.; CHANDALIA, S. B. Vapor-phase oxidation of acrolein to acrylic-acid on mixed oxides as catalyst. **Journal of Applied Chemistry and Biotechnology**, v. 27, n. 11, p. 575-584, 1977.

74 MARS, P.; VAN KREVELEN, D. W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 3, p. 41-59, 1954.

75 WANG, F.; DUBOIS, J.-L.; UEDA, W. Catalytic dehydration of glycerol over vanadium phosphate oxides in the presence of molecular oxygen. **Journal of Catalysis**, v. 268, n. 2, p. 260-267, 2009.

76 WANG, F.; DUBOIS, J.-L.; UEDA, W. Catalytic performance of vanadium pyrophosphate oxides (VPO) in the oxidative dehydration of glycerol. **Applied Catalysis A**: General, v. 376, n. 1/2, p. 25-32, 2010.

77 OMATA, K. et al. Direct oxidative transformation of glycerol into acrylic acid over phosphoric acid-added W-V-Nb complex metal oxide catalysts. **Chemistry Letters**, v. 43, n. 4, p. 435-437, 2014.

78 DOLORES SORIANO, M. et al. Tungsten-vanadium mixed oxides for the oxidehydration of glycerol into acrylic acid. **Green Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2954-2962, 2011.

79 CHIEREGATO, A.; LOPEZ-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.

80 SHEN, L. et al. Gas phase oxidehydration of glycerol to acrylic acid over Mo/V and W/V cross mark oxide catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 168-177, 2014.

81 CALLAHAN, J. L.; GRASSELLI, R. K. A selectivity factor in vapor-phase hydrocarbon oxidation catalysis. **Aiche Journal**, v. 9, n. 6, p. 755-760, 1963.

82 WENG, L. T.; DELMON, B. Phase cooperation and remote-control effects in selective oxidation catalysts. **Applied Catalysis A**: General, v. 81, n. 2, p. 141-213, 1992.

83 GRASSELLI, R. K. Fundamental principles of selective heterogeneous oxidation atalysis. **Topics in Catalysis**, v. 21, n. 1/3, p. 79-88, 2002.

84 GRASSELLI, R. K. Genesis of site isolation and phase cooperation in selective oxidation catalysis. **Topics in Catalysis**, v. 15, n. 2/4, p. 93-101, 2001.

85 BLASCO, T. et al. Selective oxidation of propane to acrylic acid on K-doped MoVSbO catalysts: catalyst characterization and catalytic performance. **Journal of Catalysis**, v. 228, n. 2, p. 362-373, 2004.

86 IVARS, F. et al. Selective oxidation of propane over AMoVSbO Catalysts (A = Li, Na, K, Rb or Cs). **Topics in Catalysis**, v. 50, n. 1/4, p. 74-81, 2008.

87 MARTIN, A.; BENTRUP, U.; WOLF, G. U. The effect of alkali metal promotion on vanadium-containing catalysts in the vapour phase oxidation of methyl aromatics to the corresponding aldehydes. **Applied Catalysis A**: General, v. 227, n. 1/2, p. 131-142, 2002.

88 UEDA, W.; ENDO, Y.; WATANABE, N. K-doped Mo-V-Sb-O crystalline catalysts for propane selective oxidation to acrylic acid. **Topics in Catalysis**, v. 38, n. 4, p. 261-268, 2006.

89 CALLAHAN, J. L. et al. Oxidation and ammoxidation of propylene over bismuth molybdate catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 9, n. 2, p. 134-142, 1970.

90 GRASSELLI, R. K. Advances and future trends in selective oxidation and ammoxidation catalysis. **Catalysis Today**, v. 49, n. 1/3, p. 141-153, 1999.

91 USHIKUBO, T. et al. Ammoxidation of propane over catalysts comprising mixed oxides of Mo and V. **Journal of Catalysis**, v. 169, n. 1, p. 394-396, 1997.

92 OSHIHARA, K.; HISANO, T.; UEDA, W. Catalytic oxidative activation of light alkanes over Mo-V-based oxides having controlled surface. **Topics in Catalysis**, v. 15, n. 2/4, p. 153-160, 2001.

93 THEOBALD, F.; LAARIF, A.; HEWAT, A. W. Redetermination of the crystal-structure of alpha-Bi₂O₃.3MoO₃ by neutron-diffraction and the catalytic-oxidation of propene. **Materials Research Bulletin**, v. 20, n. 6, p. 653-665, 1985.

94 GRASSELLI, R. K.; BURRINGTON, J. D. Selective oxidation and ammoxidation of propylene by heterogeneous catalysis. **Advances in Catalysis**, v. 30, p. 133-163, 1981.

95 GRASSELLI, R. K. Selective oxidation and ammoxidation of olefins by heterogeneous catalysis. **Journal of Chemical Education**, v. 63, n. 3, p. 216-221, 1986.

96 GRASSELLI, R. K. et al. Multifunctionality of active centers in (amm)oxidation catalysts: from Bi-Mo-O-x to Mo-V-Nb-(Te, Sb)-O-x. **Topics in Catalysis**, v. 23, n. 1/4, p. 5-22, 2003.

97 BRAZDIL, J. F.; SURESH, D. D.; GRASSELLI, R. K. Redox kinetics of bismuth molybdate ammoxidation catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 66, n. 2, p. 347-367, 1980.

98 BURRINGTON, J. D.; KARTISEK, C. T.; GRASSELLI, R. K. Surface intermediates in selective propylene oxidation and ammoxidation over heterogeneous molybdate and antimonate catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 87, n. 2, p. 363-380, 1984.

99 BURRINGTON, J. D.; GRASSELLI, R. K. Aspects of selective oxidation and ammoxidation mechanisms over bismuth molybdate catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 59, n. 1, p. 79-99, 1979.

100 MOROOKA, Y.; UEDA, W. Multicomponent bismuth molybdate catalyst: a highly functionalized catalyst system for the selective oxidation of olefin. **Advances in Catalysis**, v. 40, p. 233-273, 1994.

101 HOLMES, S. A. et al. Solid state chemistry of bulk mixed metal oxide catalysts for the selective oxidation of propane to acrylic acid. **Catalysis Today**, v. 67, n. 4, p. 403-409, 2001

102 BOTELLA, P. et al. Selective oxidation of propane to acrylic acid on MoVNbTe mixed oxides catalysts prepared by hydrothermal synthesis. **Catalysis Letters**, v. 74, n. 3/4, p. 149-154, 2001.

103 UEDA, W.; VITRY, D.; KATOU, T. Structural organization of catalytic functions in Mobased oxides for propane selective oxidation. **Catalysis Today**, v. 96, n. 4, p. 235-240, 2004. 104 VITRY, D. et al. Mo-V-Te-(Nb)-O mixed metal oxides prepared by hydrothermal synthesis for catalytic selective oxidations of propane and propene to acrylic acid. **Applied Catalysis A**: General, v. 251, n. 2, p. 411-424, 2003.

105 TSUKUDA, E. et al. Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 9, p. 1349-1353, 2007.

106 ANDRUSHKEVICH, T. V; KUZNETSOVA, T. G. The active component of vanadiummolybdenum catalysts for the oxidation of acrolein to acrylic-acid. **Kinetics and Catalysis**, v. 27, n. 3, p. 571-578, 1986.

107 PESTANA, C. F. M. et al. Oxidative dehydration of glycerol to acrylic acid over vanadiumimpregnated zeolite beta. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 1, p. 100-105, 2013.

108 POSSATO, L. G. et al. One-step glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional zeolite catalysts. **Applied Catalysis A**: General, v. 492, p. 243-251, 2015.

109 UDUPA, M. R. Thermal-decomposition of vanadium oxysalts. **Thermochimica Acta**, v. 51, n. 2/3, p. 169-173, 1981.

110 YOUSSEF, N. S.; MAHDY, A. N.; ABADIR, M. F. Thermal decomposition in air of hydrated vanadyl sulphate. **Thermochimica Acta**, v. 157, n. 1, p. 155-161, 1990.

111 CHIEREGATO, A. et al. 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, p. 37-46, 2014.

112 YUN, Y. S. et al. Rational design of a bi-functional catalyst for the oxydehydration of glycerol: a combined theoretical and experimental study. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 1, p 82-84, 2014.

113 SARKAR, B. et al. Cu nanoclusters supported on nanocrystalline SiO₂-MnO₂: a bifunctional catalyst for the one-step conversion of glycerol to acrylic acid. **Chemical Communications**, v. 50, n. 68, p. 9707-9710, 2014.

114 WANG, F. et al. Catalytic oxidative dehydration of glycerol over a catalyst with Iron Oxide domains embedded in an iron orthovanadate phase. **Chemsuschem**, v. 3, n. 12, p. 1383-1389, 2010.

115 THANASILP, S. et al. One-pot oxydehydration of glycerol to value-added compounds over metal-doped SiW/HZSM-5 catalysts: effect of metal type and loading. **Chemical Engineering Journal**, v. 275, p. 113-124, 2015.

116 LIU, L. C. et al. Bifunctional $Mo_3VO_x/H_4SiW_{12}O_{40}/Al_2O_3$ 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.

117 LI, X. K.; ZHANG, Y. G. Oxidative dehydration of glycerol to acrylic acid over vanadiumsubstituted cesium salts of Keggin-type heteropolyacids. **Acs Catalysis**, v. 6, n. 5, p. 2785-2791, 2016.

118 PAULA, A. S. et al. One-step oxidehydration of glycerol to acrylic acid using ETS-10-like vanadosilicates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 151-160, 2016.

119 VERBOEKEND, D. et al. Full compositional flexibility in the preparation of mesoporous MFI zeolites by desilication. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 29, p. 14193-14203, 2011.

120 CANOVA, H. et al. Upgrades to the XRD1 beamline optics and endstation at the LNLS. **Journal of Physics**: Conference Series, v. 493, 2014. doi:10.1088/1742-6596/493/1/012004.

121 TOBY, B. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. Journal of Applied Crystallography, v. 34, n. 2, p. 210-213, 2001.

122 GUALTIERI, A. F. et al. Structural characterization of the clay mineral illite-1M. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 2, p. 402-415, 2008.

123 TWU, J. et al. Raman spectroscopic studies of the thermal decomposition mechanism of ammonium metavanadate. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 11, p. 2273-2277, 1997.

124 SOHN, J. R.; DOH, I. J.; PAE, Y. I. Spectroscopic study of V_2O_5 supported on zirconia and modified with WO₃. Langmuir, v. 18, n. 16, p. 6280-6288, 2002.

125 DINES, T. J.; ROCHESTER, C. H.; WARD, A. M. Raman-spectroscopic study of titaniasupported vanadia catalysts. **Journal of the Chemical Society Faraday Transactions**, v. 87, n. 4, p. 653-656, 1991.

126 DEAN, J. A. Physicochemical relationships. In: _____. Lange's handbook of chemistry, New York: McGraw-Hill, c 1999. Sect. 9, p. 9.1-9.9.8.

127 PETRAS, M.; WICHTERLOVA, B. High-temperature interaction of vanadium pentoxide with H-ZSM-5 zeolite - ESR and IR study. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 4, p. 1805-1809, 1992.

128 PUTLURU, S. S. R.; RIISAGER, A.; FEHRMANN, R. Vanadia supported on zeolites for SCR of NO by ammonia. **Applied Catalysis B**: Environmental, v. 97, n. 3/4, p. 333-339, 2010.

129 VOGEL, H.; BOHLING, R.; HIBST, H. Mode of action of oxidation-active centres in Mo-V mixed oxides on the partial oxidation of an unsaturated aldehyde. **Catalysis Letters**, v. 62, n. 1, p. 71-78, 1999.

130 TERÁN-ESCOBAR, G. et al. Low-temperature, solution-processed, layered V₂O₅ hydrate as the hole-transport layer for stable organic solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 10, p. 3088-3098, 2013.

131 BONDARENKA, V. et al. XPS and optical properties of sol-gel processed vanadium pentoxide films. Lithuanian Journal of Physics, v. 48, n. 4, p. 341-348, 2008.

132 ATIA, H.; ARMBRUSTER, U.; MARTIN, A. Dehydration of glycerol in gas phase using heteropolyacid catalysts as active compounds. **Journal of Catalysis**, v. 258, n. 1, p. 71-82, 2008.

133 JIA, C.-J. et al. Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 269, n. 1, p. 71-79, 2010.

134 ZNAIGUIA, R. et al. Toward longer life catalysts for dehydration of glycerol to acrolein. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 196, p. 97-103, 2014.

135 MARTINS, L. et al. Efficiency of ethanol conversion induced by controlled modification of pore structure and acidic properties of alumina catalysts. **Applied Catalysis A**: General, v. 398, n. 1/2, p. 59-65, 2011.

136 PAIXAO, V. et al. Desilication of MOR zeolite: conventional versus microwave assisted heating. **Applied Catalysis A**: General, v. 402, n. 1/2, p. 59-68, 2011.

137 GIUDICI, R.; KOUWENHOVEN, H. W.; PRINS, R. Comparison of nitric and oxalic acid in the dealumination of mordenite. **Applied Catalysis A**: General, v. 203, n. 1, p. 101-110, 2000.

138 SMITH, J. V. T; BAILEY, S. W. Second review of Al–O and Si–O tetrahedral distances. Acta Crystallographica, v. 16, n. 8, p. 801-811, 1963.

139 YAN, Z. M. et al. On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 194, n. 1/2, p. 153-167, 2003.

140 STORCK, S.; BRETINGER, H.; MAIER, W. F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. **Applied Catalysis A**: General, v. 174, n. 1/2, p. 137-146, 1998.

141 CHESTER, A. W.; DEROUANE, E. G. **Zeolite characterization and catalysis**: a tutorial. Dordrecht: Springer, 2009.

142 GAO, X. T.; WACHS, I. E. Investigation of surface structures of supported vanadium oxide catalysts by UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 6, p. 1261-1268, 2000.

143 BURCHAM, L. J. et al. In situ IR, Raman, and UV-Vis DRS spectroscopy of supported vanadium oxide catalysts during methanol oxidation. **Topics in Catalysis**, v. 11, n. 1/4, p. 85-100, 2000.

144 KATRYNIOK, B. et al. A long-life catalyst for glycerol dehydration to acrolein. **Green Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 1922-1925, 2010.

145 KIM, Y. T.; JUNG, K.-D.; PARK, E. D. Gas-phase dehydration of glycerol over silicaalumina catalysts. **Applied Catalysis B**: Environmental, v. 107, n. 1/2, p. 177-187, 2011.

146 RESSLER, T. et al. Time-resolved XAS investigation of the reduction/oxidation of MoO_{3-x}. **Journal of Catalysis**, v. 191, n. 1, p. 75-85, 2000.

147 THORSTEINSON, E. M. et al. Oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts containing mixed oxides of molybdenum and vanadium. **Journal of Catalysis**, v. 52, n. 1, p. 116-132, 1978.

148 GORSHKOVA, T. P. et al. Influence of heat-treating conditions on properties of vanadium molybdenum oxide catalyst in oxidation of acrolein to acrylic-acid. **Kinetics and Catalysis**, v. 25, n. 1, p. 158-162, 1984.

149 SADAKANE, M. et al. Molybdenum-vanadium-based molecular sieves with microchannels of seven-membered rings of corner-sharing metal oxide octahedra. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 13, p. 2493-2496, 2008.

150 ZAZHIGALOV, V. A. et al. Effect of the mechanochemical treatment of a V₂O₅/MoO₃ oxide mixture on its properties. **Kinetics and Catalysis**, v. 49, n. 5, p. 692-701, 2008.

151 DABROWSKA, G.; TABERO, P.; KURZAWA, M. Phase relations in the Al₂O₃-V₂O₅-MoO₃ system in the solid state. The crystal structure of AlVO₄. **Journal of Phase Equilibria** and **Diffusion**, v. 30, n. 3, p. 220-229, 2009.

152 WHITTAKE, E. J.; MUNTUS, R. Ionic radii for use in geochemistry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 34, n. 9, p. 945-956, 1970.

153 LI, K. T.; HUANG, M. Y.; CHENG, W. D. Vanadium-based mixed-oxide catalysts for selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 2, p. 621-626, 1996.

154 SANKARANARAYANAN, T. M. et al. 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, n. 1/2, p. 39-51, 2008.

155 KUZNETSOVA, T. G. et al. Studies of V-Mo-O systems with small vanadium content in acrolein oxidation. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 19, n. 3/4, p. 405-409, 1982.

156 MOROOKA, Y.; TAKITA, Y.; OZAKI, A. O-18 tracer studies of catalytic oxidations of olefin over transition metal or metal-oxide catalysts .19 oxidation of propylene over SnO₂-MoO₃ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 27, n. 2, p. 177-184, 1972.

157 TAKITA, Y.; MOROOKA, Y.; OZAKI, A. Catalytic-oxidation of olefins over oxide catalysts containing molybdenum. 6. Kinetics of propylene oxidation to form acetone over SnO₂-MoO₃. **Journal of Catalysis**, v. 52, n. 1, p. 95-101, 1978.

158 EHNG, J. M. et al. Effect of water vapor on the molecular structures of supported vanadium oxide catalysts at elevated temperatures. **Journal of Molecular Catalysis A**: Chemical, v. 110, n. 1, p. 41-54, 1996.

APÊNDICES

Apêndice 1 - Padrões de difração de raios X das amostras VA, VB, VC e VD, usando $\lambda = 1,3775$ Å: experimental (linha preta), calculado (linha vermelha), e diferença experimental/calculado (linha azul) obtidos a partir do refinamento de Rietveld.





Apêndice 2 - Distribuição de produtos após 6 h de desidratação do glicerol e desidratação oxidativa



Apêndice 3 - Curvas de TG (a) e DTA (b) da zeólita precursora e amostras tratadas após 6 h de atividade catalítica na desidratação do glicerol.

Apêndice 4 - Padrões de difração de raios X *in situ* na região de 2θ de 7 a 60° e análise quantitativa de fases durante a calcinação da amostra D em atmosfera oxidante (a) 20% O₂/80% He, e em atmosfera inerte (b)100 % He. As linhas escuras referem-se ao dado experimental, as vermelhas são os dados calculados e as azuis são as diferenças entre experimental e calculado.



Calcinação	o em He	ou O ₂ /He	Calcina	ção O2/H	e							
(N H ₄) ₆ Mo ₇ C Amorfo) ₂₄ (N H ₄) ₂ M (NH ₄)	04013 0 2V0 2M00 8O3	V ₂ O ₅ MoO Mo ₄ V ₆ O MoV ₂ C	3 25 D 8	V ₂ O ₅ MoO ₃ MoV ₂ O ₈							
NH ₄ VO ₃	· · ·		Calcina Mo ₄ O ₁	ção He	MoO ₂							
			Mo_4V_6	₅ O ₂₅	$Mo_4V_6O_{25}$							
25	100	200	300	400	500							
	Temperatura (°C)											

Apêndice 5 - Esquema de especiação das fases cristalinas obtidas por análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld durante a calcinação em atmosferas de O₂/He ou He.

Apêndice 6 - Dessorção de amônia à temperatura programada para as amostras A-F preparadas em atmosfera oxidante (a) e em atmosfera inerte (b).





Apêndice 7 - Cromatograma típico de uma análise da desidratação oxidativa do glicerol.

Amostra	OM-05MFI						
Si/Al	40						
n	2,34	H ⁺ _n [AI _n Si _{96-n} O _{MFI}					
g/mol	5766,11						
Massa	0,1	g					
Mol sitios/g	4,06E-04	mol/g					
Mol sítios	4,06E-05	mol					
Massa água =	=	9,00					
Massa glicer	ol =	1,00					
Vazao volum	netrica=	3	mL/h				
Densidade m	nistura glicerol/água =	1,03	g/mL				
Fração Massi	ca =	0,100					
Vazao massi	ca glicerol =	0,3078	g/h				
M. molecula	r acetaldeído =	44,05	g/mol				
M. molecula	r acetol =	74,09					
M. molecula	r acroleína =	56,06					
M. molecula	r propanal =	58,09					
M. molecula	r Ac. Acetico =	60,05					
M. molecula	r Al. Alílico =	58,09					
M. molecula	r 3-hidroxi=	74					
M. molecula	r Ac. Propionico =	74					
M. molecula	r Ac. Acrílico =	72					
M. molecula	r glicerol =	92,09					

Apêndice 8 - Exemplo de tabela de avaliação catalítica.

Ponto	Massa alicota (g)	Massa Butanol (g)	Tempo (min)	AreaAcetaldeido (3.22 min)	AreaAcetol (4,12 min)	AreaAcroleína 5.04 min)	AreaPropanal (5.2min)	AreaAlAlílico (6.74 min)	Ac. Acetico (7.49 min)	3- Hidroxipropan al(8.89 min)	AreaButanol (9.29 min)	Acido Acrilico (9.72 min)	Acido Prop. (9.52 min)	AreaGlicerol (13.26 min)	AreaOutros
1	2,9243	0,1013	60	11042,6		37867,2	1696,0	1090,1	10209,2		236999,9	25687,7	5744,1	15293,3	
2	2,9243	0,1013	60	7742,8		28854,0	13288,1	1016,9	7381,6		185593,7	24665,7	5135,9	9240,7	
3	2,9243	0,1013	60	11101,0		39294,0	1788,7	1021,9	11525,8		270293,6	35014,0	7799,2	15293,3	
Média 1															
DesvPad															

Area										
Acetaldeido/Butanol	Acetol/Butanol	Acroleína/Butanol	Propanal/Butanol	AIAlilico/Butanol	Ac. Acetico/Butanol	Ac. Ac/Butanol	3- hidroxipropanal/B utanol	Ac. Prop./Butanol	Glicerol/Butanol	outros/Butanol
0,047	0,000	0,160	0,007	0,005	0,043	0,108	0,000	0,024	0,065	0,000
0,042	0,000	0,155	0,072	0,005	0,040	0,133	0,000	0,028	0,050	0,000
0,041	0,000	0,145	0,007	0,004	0,043	0,130	0,000	0,029	0,057	0,000

	Massa													
Acetaldeido/Butanol	Acetol/Butanol	Acroleína/Butanol	Propanal/Butanol	AlAlilico/Butanol	Ac. Acetico/Butanol	3- hidroxipropanal/B utanol	Ac. Ac./Butanol	Ac. Prop./Butanol	Glicerol/Butanol	outros/Butanol				
0,095	0,000	0,237	0,018	0,014	0,073	0,000	0,184	0,041	0,176	0,000				
0,086	0,000	0,230	0,113	0,015	0,068	0,000	0,226	0,047	0,138	0,000				
0,085	0,000	0,215	0,017	0,013	0,072	0,000	0,220	0,049	0,155	0,000				

Saida (g)										
Acetaldeido (g)	Acetaldeido (g) Acetol (g) Acroleína (g) Pro		Propanal (g)	Al.Alílico (g)	Ac. Acetico	3- hidropxipropan al	Ac. Ac.	Ac. Pro.	Glicerol (g)	Outros (g)
0,010	0,000	0,024	0,002	0,001	0,007	0,000	0,019	0,004	0,018	0,000
0,009	0,000	0,023	0,011	0,001	0,007	0,000	0,023	0,005	0,014	0,000
0,009	0,000	0,022	0,002	0,001	0,007	0,000	0,022	0,005	0,016	0,000

			Saída (mol)											
Balanço Massa (Sai/Entra)	% Outros (em massa)	Acetaldeido	Acetol	Acroleína	Propanal	Al.Alílico	Ac. Acetico	3- hidropxipropan al	Ac. Ac.	Ac. Prop.	Glicerol	X(%)		
0,276	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	94,22		
0,304	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	95,46		
0,272	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	94,89		
0,284	-	0,000	-	0,000	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,000	94,855		
0,017	-	0,000	-	0,000	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,000	0,619		

Seletividade (%)

Acetaldeído	Acetol	Acroleína	Propanal	Al.Alílico	Ac. Acetico	3-hidroxi	Ac.Ac.	Ac. Prop.	Outros
6,94	0,00	13,58	0,98	0,78	3,92	0,00	8,23	1,79	63,77
6,20	0,00	13,05	6,19	0,81	3,57	0,00	9,96	2,02	58,21
6,15	0,00	12,27	0,93	0,73	3,86	0,00	9,77	2,12	64,18
6,430	-	12,968	2,699	0,771	3,784	-	9,320	1,975	62,053
0,447	-	0,659	3,021	0,040	0,184	-	0,948	0,167	3,338