

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 11/09/2023.

ADRIANA MANEIRA FRANÇA

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

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

Orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli

Coorientador: Prof. Dr. Leandro Martins

Araraquara

2022

F814a

França, Adriana Maneira

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

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

Orientador: Celso Valentim Santilli

Coorientador: Leandro Martins

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

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

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

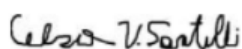
TÍTULO DA TESE: "Aplicação de silicatos porosos impregnados com óxido de vanádio como catalisadores heterogêneos em reação de desidrogenação do propano e acetalização do glicerol"

AUTORA: ADRIANA MANEIRA FRANÇA

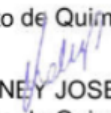
ORIENTADOR: CELSO VALENTIM SANTILLI

COORIENTADOR: LEANDRO MARTINS

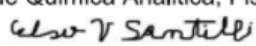
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela
Comissão Examinadora:



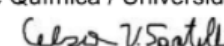
Prof. Dr. CELSO VALENTIM SANTILLI (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



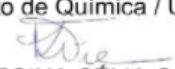
Prof. Dr. SIDNEY JOSE LIMA RIBEIRO (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



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



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



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

Araraquara, 11 de março de 2022

DADOS CURRICULARES

Nome: Adriana Maneira França

Nascimento: 19/01/1990

Nacionalidade: Brasileira

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

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

E-mail: adriana.maneira@unesp.br

Formação acadêmica:

Mestrado em Agroquímica-UFLA-Concluído em 2017

Bacharel em Química-UFLA-Concluído em 2017

Licenciatura em Química-UFLA-Concluído em 2014

Trabalhos apresentados em congressos:

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

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

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

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

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

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

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

DEDICATÓRIA

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

RESUMO

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

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

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

ABSTRACT

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

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

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

Sumário

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

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

9. INTRODUÇÃO

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

6. CONCLUSÃO:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

8. REFERÊNCIAS:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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