



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**CATALISADORES PARA DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA DO
GLICEROL E PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACRÍLICO**

ALEX ANTÔNIO CONCEIÇÃO SANTIAGO

Salvador

2018

ALEX ANTÔNIO CONCEIÇÃO SANTIAGO

**CATALISADORES PARA DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA DO
GLICEROL E PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACRÍLICO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito de avaliação do Doutorado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Arthur José Santos Mascarenhas

Salvador – Bahia

2018

Conceição Santiago, Alex Antônio
CATALISADORES PARA DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA DO GLICEROL E
PRODUÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO / Alex Antônio Conceição Santiago. --
Salvador, 2018.
130 f. : il

Orientador: Arthur José Mascarenhas dos Santos.
Tese (Doutorado - Química) -- Universidade Federal da Bahia,
Instituto de Química, 2018.


1. Ácido Acrílico. 2. Glicerol. 3. Zeólitos. 4. Peneiras
Moleculares. 5. Desidratação Oxidativa. I. Mascarenhas dos
Santos, Arthur José. II. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

ALEX ANTÔNIO CONCEIÇÃO SANTIAGO


“CATALISADORES PARA DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA DO GLICEROL E
PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACRÍLICO”

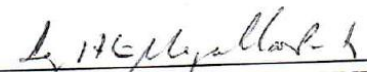
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Profª. Drª. Adriane Viana do Rosário 
Doutorado em Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
Universidade Federal da Bahia

Profª. Drª. Heloysa Martins Carvalho Andrade 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Profª. Drª. Tereza Simmone Mascarenhas Santos 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Estadual de Feira de Santana

Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes 
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 23 de fevereiro de 2018.

AGRADECIMENTOS

Nenhum trabalho é feito de forma isolada. Todas as conquistas e descobrimentos pressupõem um mecanismo cooperativo onde o resultado alcançado é bem maior que a soma das partes. Assim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para o alcance dos objetivos deste trabalho, em especial:

Ao Dr. Arthur Mascarenhas, exemplo de homem e profissional, grato pelo apoio, incentivo e transmissão dos ensinamentos.

A Dra. Heloysa Andrade, por me fazer enxergar o que os olhos não conseguem ver.

A Dra. Soraia Brandão por toda a confiança e apoio depositados.

A Thamyris e Maurício, ontem meus estagiários, hoje amigos sem os quais a travessia teria sido árdua.

A todos os amigos do LABCAT que sempre estiveram presentes nos momentos de dificuldades.

Ao Dr. Gustavo Leal, amigo e líder, pelo apoio dado, experiência transmitida e confiança depositada.

A Adhvan Furtado, um dia meu liderado, outro meu líder, hoje grande amigo, cuja alegria e positivismo contribuíram para a finalização deste trabalho.

Ao Dr. Paulo de Souza Andrade, exemplo a ser seguido, pela experiência e ensinamentos transmitidos.

Aos meus irmãos pelos incentivos constantes.

A minha mãe e minha avó, mulheres guerreiras, exemplos máximos que espiritualmente sempre me orientam para o lado da luz.

A você Luiza, esposa e amiga, mais uma das mulheres ímpares sem a qual nada disto seria possível.

*"Impossível não é um fato. É uma opinião.
Impossível não é declaração. É um desafio.
Impossível é hipotético. Impossível é
temporário. Impossível é nada."*

(Mohammed Ali)

Santiago, Alex Antônio Conceição. Catalisadores para desidratação oxidativa do glicerol e produção de ácido acrílico. 130f. il. 2018. Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, Salvador, 2018.

RESUMO

A produção de Biodiesel no Brasil, que em 2017 foi cerca de 4,3 bilhões de litros, tende a crescer podendo chegar em 2030 a 18 bilhões de litros. A grande questão associada à produção de biodiesel é a coprodução de glicerol, já que a razão mássica entre eles é de 9:1 no processo de transesterificação de óleos vegetais. A rota comercial para produção de ácido acrílico, que utiliza propeno como reagente, traz como desvantagem ambiental o uso de uma fração de petróleo, que é substrato não renovável. O ácido acrílico é usado atualmente como matéria prima para produção de polímeros adsorventes e tintas. A utilização alternativa de glicerol para a produção de ácido acrílico possui como vantagem competitiva o uso de uma substância atualmente disponível, de baixo custo e que pode adicionar valor à cadeia de produção do biodiesel. A reação pode ser realizada em duas etapas. Na primeira, glicerol é desidratado produzindo acroleína que em seguida é oxidada a ácido acrílico. Por sua vez, a catálise heterogênea possibilita a produção de ácido acrílico, via glicerol, através de reação em uma única etapa onde o glicerol é desidratado nos sítios ácidos do catalisador e, em seguida, a acroleína produzida migra para os sítios redox onde ocorre a reação de oxidação. Dentre os diversos materiais, as peneiras moleculares impregnadas com íons de metais de transição demonstram ser uma alternativa viável enquanto catalisadores bifuncionais. Nesta tese, foi realizada uma investigação sobre as aplicações de peneiras moleculares impregnadas com metais de transição como catalisadores na desidratação oxidativa de glicerol com vistas à produção de ácido acrílico. Os resultados obtidos mostraram que o zeólito H-ZSM-5 possui características interessantes como suporte e fonte de sítios ácidos para a reação em questão. Outrossim, metais de transição como o vanádio, molibdênio e tungstênio desempenham papel importante na desidratação oxidativa do glicerol, maximizando a produção do ácido acrílico. Não menos importante são os parâmetros de processo da reação analisada, como a temperatura da reação e concentração de oxigênio, que influenciam no rendimento da reação a ácido acrílico.

Palavras Chaves: Ácido acrílico, glicerol, zeólitos, peneiras moleculares, desidratação oxidativa.

Santiago, Alex Antônio Conceição. Catalysts for oxidative dehydration of glycerol and production of acrylic acid. 130 pp. ill. 2018. Doctor Thesis – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, Salvador, 2018.

ABSTRACT

The production of Biodiesel in Brazil, which in 2017 was about 4,3 billion liters, tends to grow, reaching 18 billion liters in 2030. The major issue associated with the production of biodiesel is the co-production of glycerol, since the ratio between them is 9:1 in the process of transesterification of vegetable oils. The commercial route for the production of acrylic acid, which uses propene as a reagent, has as an environmental disadvantage the use of a fraction of petroleum, which is a non-renewable substrate. Acrylic acid is currently used as a raw material for the production of adsorbent polymers and paints. The alternative use of glycerol for the production of acrylic acid has as a competitive advantage the use of a currently available low cost substance that can add value to the biodiesel production chain. The reaction can be performed in two steps. In the first, glycerol is dehydrated producing acrolein which is then oxidized to acrylic acid. In turn, heterogeneous catalysis allows the production of acrylic acid, via glycerol, by reaction in a single step where the glycerol is dehydrated at the acid sites of the catalyst and then the acrolein produced migrates to the redox sites where the oxidation reaction occur. Among the various materials, molecular sieves impregnated with transition metal ions prove to be a viable alternative as bifunctional catalysts. In this thesis, an investigation was carried out on the applications of molecular sieves impregnated with transition metals as catalysts in the oxidative dehydration of glycerol with a view to the production of acrylic acid. The results showed that the zeolite H-ZSM-5 has interesting characteristics as support and sources of acid sites for the reaction in question. In addition, transition metals such as vanadium, molybdenum and tungsten play an important role in the oxidative dehydration of glycerol, maximizing the production of acrylic acid. No less important are the process parameters of the reaction analyzed, such as reaction temperature and oxygen concentration, which influence the reaction yield to acrylic acid.

Keywords: Acrylic acid, glycerol, zeolites, molecular sieves, oxidative dehydration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais	19
Figura 2. Rota comercial de produção de ácido acrílico a partir do propeno	20
Figura 3. Rota alternativa para produção de ácido acrílico através da desidratação oxidativa do glicerol, adaptado de Mota <i>et al</i> ⁴	22
Figura 1-1. Capacidade nacional para produção de biodiesel	28
Figura 1-2. Conversão do glicerol e seletividade a acroleína	32
Figura 2-1. Padrões de difração de raios-X de V/H-zeólitos	46
Figura 2-2. Perfis TPD- NH ₃ dos H-zeólitos de diferentes topologias:	48
Figura 2-3. Perfis TPR-H ₂ para os catalisadores de V/H-zeólitos	50
Figura 2-4. Espectros de reflectância difusa de UV-vis do V/H-zeólito	52
Figura 2-5. Espectros EPR registrados dos catalisadores V/H-zeólitos	54
Figura. 2-6. Conversão de glicerol (a), seletividade a acroleína (b) e seletividade a ácido acrílico com uso de catalisadores V/H-zeólito.	55
Figura 2-7. Rendimentos a acroleína e ácido acrílico em função da densidade dos sítios ácidos e da razão molar V ⁵⁺ /V ⁴⁺	58
Figura 3-1. Fluxograma experimental do teste catalítico	74
Figura 3-2. Difrátogramas de raios X do H-ZSM-5: ácido e impregnado com metais de transição	76

Figura 3-3. Microscopia eletrônica de varredura dos materiais: (a) H-ZSM-5, (b) V/H-ZSM-5, (c) Mo/H-ZSM-5, (d) Mo,V/H-ZSM-5, (e) W/H-ZSM-5 (f) W,V/H-ZSM-5	79
Figura 3-4. Mapeamento da superfície do catalisador V/H-ZSM-5.....	80
Figura 3-5. Mapeamento da superfície do catalisador Mo/H-ZSM-5	81
Figura 3-6. Mapeamento da superfície do catalisador MoV/H-ZSM-5.....	82
Figura 3-7. Mapeamento da superfície do catalisador W/H-ZSM-5.....	83
Figura 3-8. Mapeamento da superfície do catalisador WV/H-ZSM-5	83
Figura 3-9. (a) Isotermas de adsorção do zeólito H-ZSM-5 ácido e impregnado com vanádio e/ou molibdênio ou tungstênio, (b) Distribuição de Poros por DFT.....	84
Figura 3-10. Perfis de TPD-NH ₃ do zeólito H-ZSM-5 ácido e impregnado com vanádio e/ou molibdênio ou tungstênio.....	87
Figura 3-11. Perfis de TPR-H ₂ do zeólito H-ZSM-5 impregnado com vanádio e/ou molibdênio ou tungstênio	90
Figura 3-12. Espectros de reflectância difusa na região de UV-vis dos catalisadores H-ZSM-5 impregnado com vanádio e/ou molibdênio ou tungstênio	93
Figura 3-13. Espectros de EPR dos catalisadores V/H-ZSM-5, MoV/H-ZSM-5 e WV/H-ZSM-5	97
Figura 3-14. Conversão de glicerol (a), seletividade a acroleína (b), seletividade a ácido acrílico (c). Condições de reação: 320°C, solução de 36,6% de glicerol, vazão de glicerol = 2 mL.h ⁻¹ , massa de catalisador = 0,10 g e WHSV= 8,6 h ⁻¹ em ar na vazão de 30 mL.min ⁻¹	100

Figura 3-15. Influência da razão molar O ₂ /glicerol nas curvas de conversão de glicerol (a), seletividade a acroleína (b), seletividade a ácido acrílico (c). Condições de reação: 340°C, solução de 36,6% de glicerol, vazão de glicerol = 2 mL.h ⁻¹ , massa de catalisador = 0,10 g e WHSV= 8,6 h ⁻¹	104
Figura 3-16. Influência da temperatura nas curvas de conversão de glicerol (a), seletividade a acroleína (b), seletividade a ácido acrílico (c). Condições de reação: O ₂ como gás de arraste a 30 mL.min ⁻¹ , solução de 36,6% de glicerol, vazão de glicerol = 2 mLh ⁻¹ , massa de catalisador = 0,10 g e WHSV= 8,6 h ⁻¹	107
Figura 3-17. Influência da razão W/F no rendimento a ácido acrílico (c)	109
Figura 3-18. Influência da razão W/F nas curvas de conversão de glicerol (a), seletividade a acroleína (b), seletividade a ácido acrílico (c).....	110
Figura 3.19. Relação entre seletividade a acroleína (após 1h e10h) e densidade dos sítios ácidos	112
Figura 3-20. Teste de estabilidade. Condições de reação: 340°C, solução de 36,6% de glicerol, massa de catalisador = 0,10, WHSV= 8,6 h ⁻¹	113
Figura 3-21. Teste de reciclagem. Condições de reação: 340°C, solução de 36,6% de glicerol, massa de catalisador = 0,10, WHSV= 8,6 h ⁻¹	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição média da glicerina bruta produzida no Brasil.....	20
Tabela 1-1. Parâmetros de temperatura, WHSV, seletividade, conversão, razão molar O ₂ /glicerol e catalisadores utilizados na desidratação oxidativa do glicerol	37
Tabela 2-1. Análise elementar e propriedades texturais para os V/H-zeólitos de diferentes topologias	47
Tabela 2-2. Distribuição e quantificação dos sítios ácidos com base em perfis de TPD-NH ₃ de catalisadores de V/H-zeólitos	49
Tabela 2-3. Análises quantitativas de TPR-H ₂ do V/H-zeólito com diferentes topologias, indicando a temperatura de início e máxima de redução, bem como a relação molar H ₂ /V	51
Tabela 2-4. Desempenho catalítico para a oxi-desidratação em fase gasosa de glicerol sobre os V/H-zeólitos com diferentes topologias, após 2h e 10h	57
Tabela 2-5. Comparação dos desempenhos dos catalisadores de V/H-zeólito na desidratação oxidativa do glicerol em fase gasosa, após 10h de corrida, com dados relatados na literatura.....	60
Tabela 3-1. Análise elementar por EDX das amostras de H-ZSM-5 e impregnadas com seus respectivos metais de transição	77
Tabela 3-2. Quantificação da superfície catalítica mapeada por EDS	81
Tabela 3-3. Propriedades texturais dos catalisadores	86
Tabela 3-4. Quantificação dos sítios ácidos por TPD-NH ₃ dos materiais.....	88

Tabela 3-5. Quantificação da razão molar H ₂ /metal	91
Tabela 3-6. Desempenho catalítico para a oxi-desidratação em fase gasosa do glicerol sobre zeólitos H-ZSM-5 impregnado, após 1h e 10h.	102
Tabela 3-7. Desempenho catalítico para a desidratação oxidativa em fase gasosa do glicerol com variação da razão O ₂ /glicerol, após 1h e 10h. Condições de reação: 340°C, solução de 36,6% de glicerol, vazão de glicerol = 2 mL.h ⁻¹ , massa de catalisador = 0,10 g e WHSV= 8,6 h ⁻¹	105
Tabela 3-8. Desempenho catalítico para a desidratação oxidativa em fase gasosa do glicerol a diferentes temperaturas, após 1h e 10h. Condições de reação: O ₂ como gás de arraste, solução de 36,6% de glicerol, vazão de glicerol = 2 mL.h ⁻¹ , massa de catalisador = 0,10 g e WHSV= 8,6 h ⁻¹	108
Tabela 3-9. Desempenho catalítico para a oxi-desidratação em fase gasosa do glicerol com variação da razão W/F, após 1h e 10h.	111
Tabela 3-10. Desempenho catalítico para a oxi-desidratação em fase gasosa do glicerol para testes de reciclagem e estabilidade, após 1h e 10h.	114

LISTAS DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis
APROBIO	Associação do Produtores de Biodiesel do Brasil
ASAP	Analisador de Área Superficial e Porosidade
BEA	Topologia característica do zeólito BETA
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CG	Cromatografia a gás
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
COP-21	21º Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas
DRS	Espectroscopia por reflectância difusa no UV-vis
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise termogravimétrica
DTG	Termogravimetria derivada
EDX	Espectrometria de raios X por dispersão de energia
ESR	Ressonância de spin eletrônico
FAU	Topologia característica do zeólito faujasita
FER	Topologia característica do zeólito ferrierita
FID	Detector de ionização de chamas
HPA	Heteropoliácidos
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Industrial
IZA	International Zeolite Association
MEL	Topologia característica do zeólito H-ZSM-11
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV/EDS	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X
MFI	Topologia característica do zeólito H-ZSM-5
MMA	Ministério de Meio Ambiente
MOR	Topologia característica do zeólito mordenita
MWW	Topologia característica do zeólito MCM-22
OFF	Topologia característica do zeólito offretita
SBA-15	Sílica mesoporosa com estrutura hexagonal
S_{BET}	Área específica determinada pelo método BET
S_{micro}	Área de microporo
TCD	Detector de condutividade térmica
TEP	Tonelada Equivalente de Petróleo
TG	Termogravimetria
TPD-NH ₃	Dessorção termoprogramada de amônia
TPR-H ₂	Redução termoprogramada de hidrogênio
V_{meso}	Volume de mesoporo
V_{micro}	Volume de microporo
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X
N	Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ nominal
E	Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ experimental
WHSV	Velocidade Espacial Mássica (Weight Hourly Space Velocity)
F	Vazão molar de glicerol

W	Massa de catalisador (g)
χ	Conversão
S	Seletividade
ω	Razão molar
η	Rendimento

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS.....	23
2.1. OBJETIVO GERAL	23
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3. ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	24
4. REFERÊNCIAS.....	25
CAPÍTULO 1 - REVISÃO DA LITERATURA.....	27
1. PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL.....	27
2. APROVEITAMENTO DO GLICEROL.....	28
3. CATALISADORES PARA A DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA DO GLICEROL.....	30
3.1. CATALISADORES DE ÓXIDOS MISTOS	30
3.2. CATALISADORES ZEOLÍTICOS CONTENDO METAIS DE TRANSIÇÃO	31
4. PROCESSOS PATENTEADOS DE PRODUÇÃO DO ÁCIDO ACRILICO A PARTIR DO GLICEROL/ACROLEÍNA.....	35
5. CONCLUSÕES.....	36
6. REFERÊNCIAS.....	38
CAPÍTULO 2 – DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA DO GLICEROL EM FASE GASOSA SOBRE CATALISADORES BIFUNCIONAIS V/H-ZEÓLITOS COM DIFERENTES TEPOLOGIAS.....	41
1. INTRODUÇÃO	41
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
2.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	43
2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	43
2.3 TESTES CATALÍTICOS.....	45
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
3.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	46
3.2. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDX) E PROPRIEDADES TEXTURAIIS	47
3.3 DESSORÇÃO TERMOPROGRAMADA DE NH ₃ (TPD-NH ₃)	48
3.4. REDUÇÃO TERMOPROGRAMADA USANDO H ₂ (TPR-H ₂).....	50
3.5. ESPECTROSCOPIA COM REFLECTÂNCIA DIFUSA NO UV-vis (DRS)	52

3.6. RESSONÂNCIA DE SPIN ELETRÔNICO (ESR).....	53
3.7. TESTES CATALÍTICOS.....	55
3.8. COMPARAÇÃO COM A LITERATURA	59
4. CONCLUSÃO	61
5. REFERÊNCIAS.....	62
CAPÍTULO 3 – DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA DO GLICEROL A ÁCIDO ACRÍLICO SOBRE CATALISADORES BIFUNCIONAIS DERIVADOS DO ZEÓLITO H-ZSM-5 IMPREGNADOS COM METAIS DE TRANSIÇÃO (V, Mo e/ou W).....	
1. INTRODUÇÃO	66
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	70
2.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	70
2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	70
2.2.1 Difração de Raios X (DRX).....	70
2.2.2 Análise Elementar (EDX)	70
2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de raios X (MEV/EDS).....	71
2.2.4 Dessorção Termoprogramada de NH ₃ (TPD-NH ₃)	71
2.2.5 Redução Termoprogramada usando H ₂ (TPR-H ₂)	72
2.2.6 Análise Textural	72
2.2.7 Espectroscopia com Reflectância Difusa no UV-vis (DRS).....	72
2.2.8 Ressonância de Spin Eletrônico (ESR).....	73
2.3 TESTES CATALÍTICOS.....	73
2.3.1 Teste de estabilidade e reciclagem	75
2.3.2 Caracterização dos materiais pós-teste.....	75
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
3.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	76
3.2. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDX)	77
3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	78
3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROMETRIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (MEV/EDS)	80
3.5 ANÁLISE TEXTURAL	84

3.6 DESSORÇÃO TERMOPROGRAMADA DE NH ₃ (TPD-NH ₃).....	87
3.7 REDUÇÃO TERMOPROGRAMADA USANDO H ₂ (TPR-H ₂).....	89
3.8 ESPECTROSCOPIA COM REFLECTÂNCIA DIFUSA NO UV/vis (DRS).....	93
3.9 RESSONÂNCIA DE SPIN ELETRÔNICO (ESR).....	95
3.10. TESTES CATALÍTICOS.....	98
3.10.1 Avaliação dos catalisadores	98
3.10.2 Influência da razão molar O₂/glicerol	103
3.10.3 Influência da temperatura sobre a reação de desidratação oxidativa do glicerol	105
3.10.4 Influência da razão W/F na reação de desidratação oxidativa do glicerol	109
3.10.5 Influência da acidez do catalisador sobre a reação de desidratação oxidativa do glicerol	111
3.10.6 Teste de estabilidade	112
3.10.7 Teste de reciclagem	113
4. CONCLUSÕES:	115
5. REFERÊNCIAS	116
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	124
7 TRABALHOS FUTUROS	125
APÊNDICE A – PEDIDO DE REGISTRO DE PATENTE	126
APÊNDICE B – PUBLICAÇÃO DE ARTIGO CIENTÍFICO	128
APÊNDICE C – VOLUME E ÁREA CALCULADAS DE ESTRUTURAS MODELOS SEGUNDO IZA	129

1. INTRODUÇÃO

A partir do advento da produção de combustíveis “limpos”, visando redução do efeito estufa e conseqüente aquecimento global, várias soluções foram buscadas no sentido do uso de materiais que produzam energia através de um processo a ciclo fechado de carbono. Particularmente, o Brasil tem investido em modelos energéticos menos poluentes, a exemplo de centrais hidroelétricas, energias eólica e solar, bem como o uso de álcool obtido da fermentação da glicose, proveniente da cana-de-açúcar. Adicionalmente, o governo federal lançou o Programa Nacional de Produção de Biodiesel visando o uso de um combustível mais limpo e, portanto, ambientalmente adequado, além de propiciar a redução de importação do próprio diesel. Em 2017 a produção nacional de biodiesel atingiu 4,3 bilhões de litros, muito embora a capacidade instalada fosse de 7,7 bilhões de litros no mesmo período, conforme dados da ANP¹.

Porém, a grande questão associada à produção do biodiesel é a coprodução de glicerol, uma vez que a reação de transesterificação para geração de biodiesel produz além deste combustível, o glicerol, conforme Figura 1, com relação mássica de 9:1², o que traz como consequência a produção de um volume de glicerol superior à demanda do mercado nacional.

Deve-se ainda registrar que o glicerol obtido através do processo de produção do biodiesel contém um percentual considerável de umidade, ésteres e sais³, conforme Tabela 1, cujo processo industrial de purificação exige bidestilação.

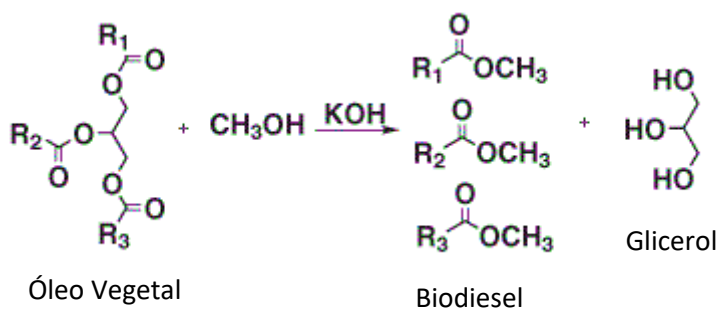


Figura 1. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais⁴.

Assim, rotas alternativas para purificação da glicerina bruta com custos mais reduzidos foram pesquisadas⁵, muito embora ainda não se tenha em funcionamento o processo industrial da patente depositada.

Tabela 1. Composição média da glicerina produzida no Brasil³

Parâmetro	Média ^a	Mínimo	Máximo
Glicerol (%)	74,4	30,4	90,1
Umidade (%)	9,7	0,8	26,6
Lipídios totais (%)	7,8	0	37,7
Cinzas (%)	5,3	2,3	12,1
Sódio (g.kg ⁻¹)	20,8	6,1	28,2
Fósforo (mg.kg ⁻¹)	541	17	2,111
Cálcio (mg.kg ⁻¹)	36,2	0	153
pH	7,2	2,3	12,7

^aN = 41

Desta forma, soluções alternativas para o uso do glicerol, a exemplo da produção de propanodiol⁶, acroleína⁷ ou ácido acrílico⁸ foram propostas de sorte a agregar valor à cadeia produtiva do biodiesel e, adicionalmente, resolver uma questão ambiental não menos importante e associada à minimização de produtos indesejados em uma reação química.

Atualmente, várias rotas químicas que utilizam glicerol como substrato são estudadas. Particularmente, o advento do Pólo Acrílico no complexo petroquímico de Camaçari, que produz ácido acrílico via propeno⁹, conforme Figura 2, fez com que a desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico tenha se tornado um atrativo objeto de investigação, trazendo como possibilidade o deslocamento da rota de produção do ácido acrílico via propeno.

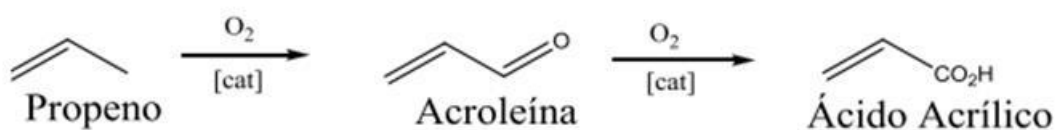


Figura 2. Rota comercial de produção de ácido acrílico a partir do propeno.

Os processos catalíticos industriais evoluíram nos últimos anos e tornaram-se essenciais hoje em dia, com mais de 90% de todos os produtos químicos industriais produzido por processos catalíticos^{10,11}.

A catálise é fundamental para uma sociedade industrial sustentável, pois possui duplo objetivo: reduzir o impacto ambiental ocasionado pela geração de coprodutos e gastos de energia, bem como maximizar o lucro gerado por processos mais eficientes. Processos catalíticos eficientes, portanto, reduzem os requisitos de energia, em face

de uma melhor otimização dos mecanismos de reação, bem como diminuem a quantidade de subprodutos formados¹².

Dentre os catalisadores heterogêneos, pode-se afirmar que os zeólitos são os materiais mais utilizados¹³. Além de não causarem grandes impactos ambientais, a combinação das características de microporosidade, estrutura de poros com tamanhos definidos e composição química estável são fatores-chave para o sucesso em aplicações em campos tão diferentes, como refino, petroquímica ou química fina. Assim, as principais propriedades destes sólidos relacionadas à sua topologia, morfologia e composição química, se traduzem em alta área superficial, alta capacidade de adsorção e efeitos de confinamento dentro dos poros, que resultam na ativação das moléculas.

A produção de zeólitos para fins catalíticos representa apenas 20% do mercado total deste material, sendo o restante, 70% para a área de detergentes e 10% para adsorventes¹⁴. Apesar destes dados, as aplicações catalíticas são as de maior valor agregado, especialmente na indústria de refino de petróleo^{14,15}.

Os metais de transição por sua vez, são definidos como os elementos que têm orbitais d parcialmente preenchidos. Os elementos do bloco f da tabela periódica, também denominados metais de transição interna (os lantanídeos e os actínidos), também atendem a este critério porque o orbital d é parcialmente ocupado antes dos orbitais f. Tais metais de transição demonstram uma ampla gama de comportamentos químicos. Alguns são agentes redutores fortes, enquanto outros têm uma reatividade muito baixa. Os íons dos elementos mais leves do bloco d, como Cr^{3+} , Fe^{3+} e Co^{2+} , formam íons hidratados coloridos que são estáveis na água. No entanto, os íons a exemplo do Mo^{3+} , Ru^{3+} e Ir^{2+} são instáveis e reagem prontamente com o oxigênio.

Ambos os elementos dos blocos d e f reagem com não-metais para formar compostos binários. Estes elementos reagem ainda com halogênios para formar uma variedade de halogenetos, variando em estado de oxidação. Sob aquecimento, o oxigênio reage com todos os elementos de transição, exceto paládio, platina, prata e ouro. Os elementos do bloco f, reagem com soluções aquosas de ácidos, formando hidrogênio e soluções dos sais correspondentes¹⁶

Desta forma, este trabalho tem como objetivo realizar uma pesquisa acerca da produção de catalisadores bifuncionais, com características ácidas e redox, capazes de, em uma única etapa, converter glicerol em ácido acrílico, conforme Figura 3.

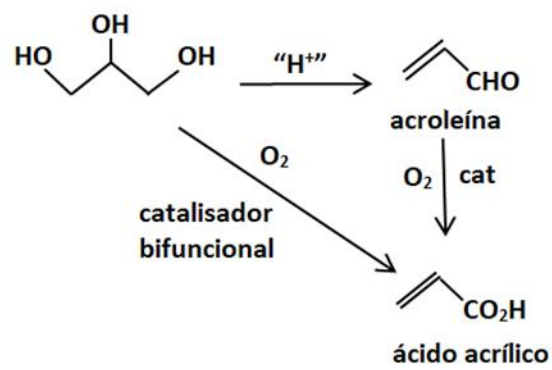


Figura 3. Rota alternativa para produção de ácido acrílico através da desidratação oxidativa do glicerol, adaptado de Mota *et al.*⁴

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo do trabalho é, portanto, contribuir com a pesquisa de catalisadores estáveis e de alto rendimento capazes de em uma única etapa converter glicerol em ácido acrílico, bem como estudar a influência dos principais parâmetros de processos (temperatura, vazão de glicerol e concentração de oxigênio) utilizados.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar catalisadores bifuncionais, de metais de transição, impregnados em peneiras moleculares,
- Estudar as propriedades estruturais, texturais e eletrônicas dos materiais preparados, bem como sua influência na reação de desidratação oxidativa do glicerol,
- Avaliar os materiais preparados em função da sua capacidade de catalisar a reação direta do glicerol a ácido acrílico,
- Avaliar as condições experimentais que permitam maximizar a produção de ácido acrílico via desidratação oxidativa do glicerol,
- Estudar a reutilização do melhor catalisador produzido após 03 ciclos de 10 horas de reação
- Estudar a estabilidade do melhor catalisador produzido durante 24 horas de uso contínuo.

3. ORGANIZAÇÃO DA TESE

Neste trabalho buscou-se demonstrar a possibilidade da produção direta do ácido acrílico a partir do glicerol, bem como analisar os principais parâmetros de processo que maximizam a obtenção deste produto, atualmente bastante utilizado como matéria prima para produção de tintas, adsorventes e revestimentos.

Sua organização foi feita de forma a apresentar da maneira mais clara possível os resultados da pesquisa realizada visando ainda a seleção do melhor catalisador, dentre os pesquisados, bem como parâmetros de processos que melhor produzam o ácido acrílico.

O Capítulo I traz uma revisão da literatura, composta por síntese das principais pesquisas visando o melhor catalisador para a reação de desidratação oxidativa do glicerol. Foram estudados catalisadores óxidos, heteropoliácidos e peneiras moleculares, bem como patentes de catalisadores e processos produzidas no período, dada a sua importância para a pesquisa.

O Capítulo II mostra o trabalho de pesquisa visando identificar a melhor peneira molecular utilizada como suporte catalítico para reação em análise. Foram avaliados oito diferentes tipos de peneiras moleculares, com atenção especial para a geração de coque, um dos principais problemas encontrados na desidratação oxidativa do glicerol.

O Capítulo III, por sua vez, traz um estudo comparativo dos principais metais de transição pesquisados para a reação em análise, comparação dos melhores parâmetros de processos, bem como testes de estabilidade e reciclo, indispensáveis para verificação de possibilidade de uso do catalisador em plantas industriais.

4. REFERÊNCIAS

1. PRODUÇÃO Nacional de Biodiesel Puro – B100. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.** Disponível em <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>>. Acesso em 04.02.2018
2. QUISPE, C.A.G., CORONADO, C. J.R., CARVALHO Jr. J.A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27, p. 475–493, 2013.
3. OLIVEIRA, J.S., ANTONIASSI, R., FREITAS, S.C., MULLER, M.D. Composição química da glicerina produzida por usinas de biodiesel no Brasil e potencial de uso na alimentação animal, *Ciência Rural*, Santa Maria, v.43, n.3, p. 509-512, 2013.
4. MOTA, CLÁUDIO J. A., SILVA, CAROLINA X. A., GONÇALVES, VALTER L.C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção do biodiesel, *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
5. SENAI. DR/BA. COPENOR. Processo de purificação da glicerina, BR n. PI1001444-6, 2010.
6. SUN, D., YAMADA, Y., SATO, S., UEDA, W. Glycerol hydrogenolysis into C3 chemical, *Applied Catalysis B Environmental*, v. 193, p. 75-92, 2016.
7. ULGEN, A., HOELDERICH, W. Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO_3 / TiO_2 catalyst, *Appl Catal, A: General*, v. 400, p. 34-38, 2011.
8. DUBOIS, J. L., DUQUENNE, C., HOLDERICH, W. Process of manufacturing acrylic acid comprises oxydehydration of glycerol in the presence of molecular oxygen. Fr pat. 2884818 A1, 2006, PI0608128-2 A2 RPI 2028.
9. BASF S/A. Processo para a oxidação catalítica em fase gasosa de propeno a ácido acrílico e de propeno a acroleína e/ou ácido acrílico, EP0001629, 2000.
10. ARMOR, J.N. A history of industrial catalysis, *Catalysis Today*, v. 163, p. 3–9, 2011.
11. PEREGO, C., CARATI, A., CEJKA, J., PERES-PARIENTE, J., ROTH, W.J. Zeolites: from Model Materials to Industrial Catalysts, *Transworld Research Network*, p.357, 2008.
12. MARTÍNEZ, C., CORMA, A. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes, *Coordination Chemistry Reviews*, 255, p. 1558–1580, 2011.
13. CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis, *Chemical Reviews*, v. 97, p. 2373–2419, 1997.

14. YILMAZ, B., MULLER, U. Catalytic Applications of Zeolites in Chemical Industry, *Topics in Catalysis*, v. 52, p. 888-895, 2009.

15. RIGUTTO, M., GEDEON, A., MASSIANI, P., BABONNEAU, F. Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, v. 174-A, p. 43, 2008.

16. PAULING, L. General Chemistry. Chapter 21: Titanium, Vanadium, Chromium and Manganese and Their Congeners. Reprint. Originally published: 3rd ed. San Francisco: W. H. Freeman, 1970.

CAPÍTULO 1

Revisão da Literatura

1. PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL

Inicialmente cabe destacar que o marco regulatório para produção de biodiesel no Brasil remonta a 2004, quando o Ministério de Minas e Energia lançou o programa nacional para produção e uso de biodiesel¹. Em linhas gerais o programa objetivou adicionar na matriz energética nacional um combustível com enfoque em inclusão social, bem como em desenvolvimento regional. Para isso, dentre as oleaginosas introduzidas na produção deste combustível, o governo federal elegeu a mamona como base, posteriormente substituída por soja como oleaginosa preponderante em função dos volumes usados e estrutura de coleta do referido produto para as moageiras, o que não eliminou a dimensão de inclusão social do programa uma vez que caso os produtores de biodiesel venham a adquirir percentuais mínimos de matérias primas junto a pequenos agricultores, passam a ter o selo de combustível social em seu produto, com a consequente redução da carga tributária.

Ainda conforme a ANP, a mistura de biodiesel a diesel de petróleo teve início em 2004, sendo que em 2008 o Brasil passou a dispor em todo o território nacional, em mais de 30 mil postos de abastecimento, de diesel com 2% de biodiesel agregado¹.

Com o compromisso assumido pelo país na Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças climáticas, COP-21, em apresentar medidas práticas para redução do aquecimento global, a produção de biodiesel passa a ter ainda mais destaque. Especificamente com relação ao Brasil, as metas preveem redução em 43% das emissões de gases de efeito estufa, bem como a ampliação de fontes de energia renováveis na matriz energética até o ano de 2030².

Segundo a Lei Ordinária 13.263 de 23 de março de 2016³, os percentuais de biodiesel no diesel de petróleo passaram a ter os seguintes valores:

- i) 8% (oito por cento), em até doze meses após a data de promulgação,
- ii) 9% (nove por cento), em até vinte e quatro meses após a data de promulgação,
- iii) 10% (dez por cento), em até trinta e seis meses após a data de promulgação.

Com a edição da Resolução 23 de 09/11/2017 exarada pelo CNPE, o percentual de biodiesel no diesel de petróleo passará para 10% a partir de 01/03/2018, antecipando o quando preconizado inicialmente na Lei 13.263/2016. Adicionalmente, estudos realizados pela APROBIO⁴ apontam para um percentual de 20% de biodiesel no diesel em 2030. O estudo considera que para uma demanda estimada de 424 milhões de TEP, o biodiesel representará 3,31%, ou 18 bilhões de litros naquele ano. Em paralelo, há previsão para um mercado mundial estimado de 3,5 milhões de toneladas de glicerol até 2020⁵.

Certamente a questão de investimentos torna-se um dos pontos centrais para atingimento deste volume de biodiesel, uma vez que a capacidade industrial instalada no país para produção anual é de cerca de 7,7 bilhões de litros⁶.

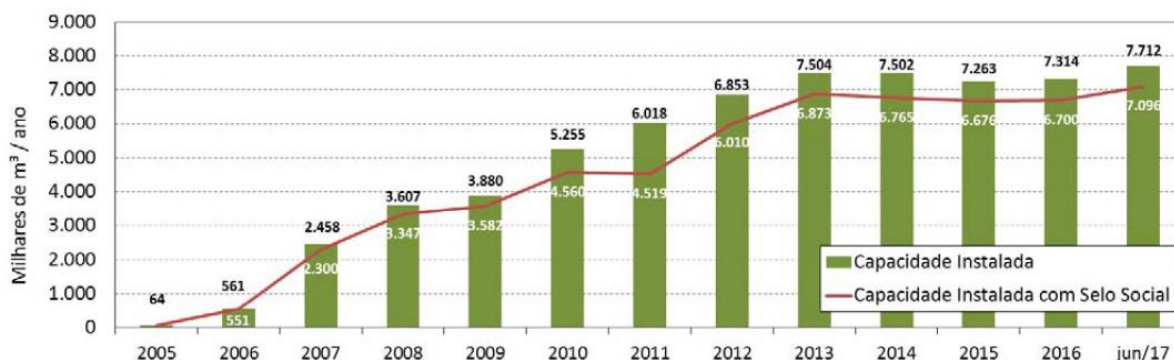


Figura 1-1. Capacidade nacional para produção de biodiesel⁶

No que diz respeito ao processo produtivo, segundo estudo apontado pelo MMA⁷, a transesterificação em meio ácido é a principal rota utilizada no país para produção do biodiesel. Nela, por catálise homogênea, em meio básico, óleo vegetal reage com metanol (em excesso entre 10 e 15%) e, posteriormente, após processos de neutralização, lavagem, filtragem e secagem, produz biodiesel e glicerol.

2. APROVEITAMENTO DO GLICEROL

A produção de glicerol acima do limite da demanda de mercado tem ocasionado buscas de respostas às questões vinculadas ao uso alternativo do excedente produzido. Nesta esteira, muito se tem pesquisado. Dentre estas pesquisas, verificam-

se os estudos realizados por Suarez *et al.*⁸ que tratam da reforma do glicerol em fase gasosa sobre catalisadores de platina suportado em carvão, visando à produção de hidrogênio ou gás de síntese. Segundo os autores, a importância das avaliações se justifica pelo fato do hidrogênio ser um produto bastante usado em células combustíveis e o gás de síntese, por sua vez, bastante utilizado em processos para obtenção de produtos químicos, a exemplo do butanol.

Verificam-se também na literatura estudos feitos por Trifoi *et al.*⁹ para aproveitamento do glicerol na formação de acetais e cetais de glicerol visando aplicação como aditivo do diesel. Os autores relatam que tais compostos melhoram a octanagem do combustível, reduzem a formação de material particulado e goma. Relatam ainda que a H-ZSM-5, bem como catalisadores industriais a exemplo da resina de troca iônica, Amberlyst-16, podem ser utilizados com obtenção de resultados satisfatórios.

Ainda no que diz respeito ao aproveitamento do glicerol, Luo *et al.*¹⁰ realizaram um estudo amplo sobre as principais pesquisas que utilizam glicerol bruto como matéria prima para fabricação de produtos de alto valor agregado, através de rotas químicas ou biológicas. Segundo os autores, biocombustíveis, polímeros, ração animal, além de, evidentemente, compostos químicos, são algumas das aplicações da glicerina bruta como matéria prima, sem levar em conta sua purificação para uso direto nas áreas de alimentos e bebidas, cosméticos, fármacos e têxtil.

Neste ponto cabe ressaltar que a purificação do glicerol bruto pode não ser economicamente viável para pequenos produtores de biodiesel, visto que, segundo os mesmos autores, o envio deste material para refinarias apenas se torna econômico quando o produtor se encontra dentro de uma área limitada, próxima à área industrial.

Uma segunda questão a ser enfrentada, segundo eles, é que o glicerol bruto é uma mistura formada por glicerol e algumas impurezas, como água, metanol, sabões e algumas matérias orgânicas. Esta mistura varia em função da composição da matéria prima usada para produzir o biodiesel, bem como em decorrência do processo de produção.

3. CATALISADORES PARA A DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA DO GLICEROL

3.1. CATALISADORES DE ÓXIDOS MISTOS

Deleplanque *et al.*¹¹ realizaram estudos da desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico com a utilização dos catalisadores de MoVTeNbO, W₃VO e Mo₃VO alcançando um rendimento a ácido acrílico na ordem de 28%. Registra-se que o catalisador industrial para conversão de acroleína a ácido acrílico é composto por uma mistura de óxidos de V-Mo-W. Resultado inferior foi o obtido pelo estudo de Ulgen *et al.*¹² ao usar óxido de tungstênio suportado em TiO₂. Aqui, o rendimento a ácido acrílico ficou abaixo de 5%, com acroleína sendo o principal produto.

Soriano *et al.*¹³ também estudaram a reação de desidratação oxidativa do glicerol utilizando óxidos mistos de tungstênio e vanádio, obtendo 25% de seletividade a ácido acrílico. A função ácida seria promovida pelo óxido de tungstênio (acidez tipo Brønsted) e a oxidação promovida pelo íon vanádio incorporado à estrutura do mesmo óxido de tungstênio. A melhor relação encontrada entre V/(V+W) ficou no intervalo de 0,12 e 0,21. Eles reportaram que durante a reação, em função do teor de oxigênio presente, o V⁺⁴ foi oxidado a V⁺⁵ causando diminuição na seletividade a ácido acrílico à medida que a reação avançava.

Jekewitz *et al.*¹⁴ estudaram a influência da água na reação de oxidação da acroleína a ácido acrílico utilizando mistura de catalisadores óxidos de Mo/V/W. Os autores informam que a produção anual de ácido acrílico gira em torno de 4 milhões de toneladas, basicamente através da oxidação em duas etapas do propeno. A primeira etapa com uso de óxidos mistos de Bi e Mo, com formação de acroleína e água, já na segunda etapa, a mistura (água, acroleína e ar) é posta em contato com catalisadores de óxidos de Mo/V/W. A água, segundo eles, diminui a formação de coque, desacelera a desativação do catalisador e aumenta a seletividade a ácido acrílico, provavelmente, dentre outras razões, em função da formação de grupos hidroxil na superfície catalítica. Isto ocorre, segundo eles, uma vez que os catalisadores de óxidos metálicos contêm um grande número de centros ácidos de Lewis, a água é adsorvida nestes sítios formando centros ácidos de Bronsted, que servem, por sua vez, como centros eletrofílicos para oxidação parcial. Frisam, finalmente, que esta não é uma posição unânime visto existirem pesquisa com posições contrárias.

Omata *et al.*¹⁵ também realizaram estudos da reação de desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico utilizando óxidos metálicos à base de nióbio. Segundo os autores, catalisadores a exemplo de zeólitos, heteropoliácidos e mistura de óxidos metálicos são usados nesta reação em fase gasosa. Os principais problemas encontrados neste processo são a formação de coprodutos e desativação catalítica devido a geração de coque. A utilização de heteropoliácidos, segundo eles, embora atinja altos rendimentos a acroleína, possui a desvantagem da não regeneração catalítica através da combustão do coque depositado em sua superfície. Isso decorre da baixa estabilidade térmica dos heteropoliácidos. Informam também que catalisadores do tipo Mo-V-Te-Nb-O com estrutura ortorrômbica, W-V-O e W-V-Nb-O com estrutura hexagonal têm sido reportados como possíveis catalisadores da reação em estudo. Porém, ainda segundo eles, dentre os catalisadores propostos, o W-V-Nb-O foi o que mostrou o maior rendimento a ácido acrílico tendo o W aumentado a acidez de Brønsted e por consequência a produção de acroleína.

3.2. CATALISADORES ZEOLÍTICOS CONTENDO METAIS DE TRANSIÇÃO

Mota *et al.*^{16,17} realizaram estudos acerca da desidratação oxidativa do glicerol utilizado como catalisador o zeólito beta impregnado com vanádio. Os catalisadores foram preparados pela técnica de impregnação úmida seguida de calcinação a 823 K. A impregnação não reduziu significativamente a acidez (sítios de Brønsted e Lewis) do suporte. Os testes mostraram que a acroleína foi o principal produto formado e que a seletividade máxima a ácido acrílico foi de 25% a 548 K, resultado este creditado, como informam, à boa dispersão do vanádio nos poros do zeólito. Conforme os autores, a desativação catalítica é um dos maiores problemas associados à desidratação do glicerol por catalisadores ácidos e que misturas de óxidos de nióbio e zircônio estão entre os catalisadores mais resistentes para a etapa de desidratação, mesmo após 177 horas de testes catalíticos.

Ainda segundo eles, a vantagem do emprego de catalisadores bifuncionais está no uso do oxigênio durante o processo, uma vez que este poderá auxiliar na regeneração do catalisador através da queima do coque formado.

Citado por Mota *et al.*¹⁷, Chai *et al.*¹⁸ em seus estudos da desidratação do glicerol observou que materiais com força ácida moderada, como nióbio e H-ZSM-5,

apresentam boas seletividades a acroleína, podendo situar-se na faixa de 60 a 70%. Por sua vez, caso o sólido possua uma força ácida baixa, a exemplo do Cério e óxidos de lantânio, haverá uma baixa atividade catalítica.

Kim *et al.*¹⁹ realizaram comparação entre os diferentes materiais capazes de promover a desidratação do glicerol a acroleína, dentre eles a ferrierita, mordenita, zeólito beta, zeólito Y e H-ZSM-5. A pesquisa mostrou que a área superficial externa do catalisador influenciou na conversão do glicerol e que boa parte dos microporos existentes foram bloqueados por materiais carbonáceos no início da reação. Por fim, o estudo mostrou ainda que o catalisador H-ZSM-5 conduziu a reação a boas taxas de seletividade a acroleína ao longo das 12 horas de testes catalíticos, conforme pode ser visto na figura 1-2.

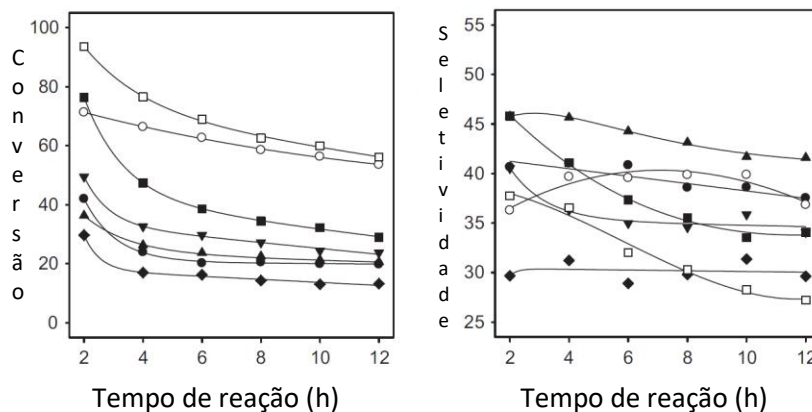


Figura 1-2 Conversão do glicerol e seletividade a acroleína¹⁹.

Witssuthammakul *et al.*²⁰ utilizaram reator de leito duplo para realização de reação de desidratação oxidativa do glicerol. Segundo eles, o ácido acrílico pode ser produzido com sucesso em reatores de leito duplo com desidratação seletiva a acroleína em temperaturas de 275 a 400°C utilizando-se H-ZSM-5, H-beta e H-Mordenita. Óxidos de vanádio/molibdênio suportados em sílica foram utilizados no segundo leito visando promover a etapa de oxidação da acroleína gerada no primeiro leito. Os autores informam que zeólitos ácidos produzem prioritariamente acroleína, acetaldeído e acetol. Uma completa conversão de glicerol com alta seletividade a acroleína (até 81%) é obtida a 300°C com H-ZSM-5²¹ e concentração de glicerol entre 10 e 30%. Ainda segundo eles, reatores de leitos duplos sequenciais proporcionam alta seletividade a ácido acrílico, bem como catalisadores com alta concentração de vanádio promovem a oxidação total da acroleína a CO_x, enquanto que misturas de

óxidos de vanádio/molibdênio alcançam 98% de seletividade a ácido acrílico com 48% de conversão a acroleína.

Possato *et al.*²² estudaram o comportamento de catalisadores bifuncionais, especialmente suas características ácidas e de oxidação, através da reação de desidratação oxidativa do glicerol utilizando catalisador de V₂O₅/MFI. O ácido acrílico foi um dos principais produtos formados através da desidratação do glicerol a acroleína nos sítios ácidos e posterior oxidação desta nos sítios redox. O sulfato de vanadila, VOSO₄, usado na impregnação do suporte catalítico mostrou, segundo os autores, um melhor desempenho e seletividade quando comparado ao metavanadato de amônia. Os catalisadores bifuncionais produzidos proporcionaram conversões de até 97% e seletividade a ácido acrílico próximo de 17% em atmosfera de N₂/O₂. Outros compostos foram produzidos, a exemplo de acroleína e acetaldeído.

Cecilia *et al.*²³ procederam com o estudo da produção de acroleína a partir do glicerol utilizando catalisadores de V-P suportados em sílica mesoporosa (SBA-15) dopada com zircônio. Os autores informam que a formação de acroleína é favorecida pela presença de sítios ácidos de Brønsted, bem como que o tamanho do poro do catalisador é determinante no desempenho deste, uma vez que a literatura tem apontado que a presença de microporos favorece a desativação do catalisador em decorrência de limitações difusionais e bloqueios destes canais causados pela deposição de coque.

O estudo reporta que a força dos sítios ácidos de catalisadores contendo vanádio pode ser melhorada a partir da adição de espécies como Mo, W, Nb ou Ta, bem como pela incorporação de fósforo na fase ativa. Apesar da presença de sítios ácidos, as baixas áreas superficiais, bem como o tamanho dos poros, limitam o uso destes catalisadores na reação em estudo²³.

Thanasilp *et al.*²⁴ realizaram estudo da desidratação oxidativa do glicerol utilizando catalisadores dopados (Co, Ce, Ni, e V) de SiW suportados em H-ZSM-5, à temperatura de 90°C e em presença de H₂O₂, obtendo rendimento a ácido acrílico de até 36,22%. Informam que a utilização de catalisadores bifuncionais reduz o custo de produção do reator. Caso a reação ocorra em duas etapas separadas (desidratação e oxidação) seriam requeridos equipamentos mais complexos, com leitos rotativos ou fluidizados.

Potasso *et al.*²⁵ realizaram estudo acerca da influência do tamanho dos poros do zeólito tipo MFI na reação de desidratação do glicerol. A metodologia utilizada para retirada de sílica da estrutura do zeólito produziu mesoporos que minimizaram as limitações difusionais e aumentaram a conversão do glicerol devido à formação de sistemas secundários de poros criados na estrutura cristalina do material.

Segundo eles, o uso em larga escala de zeólitos como catalisadores de altas atividade, seletividade e estabilidade é bastante conhecido. Contudo, a conversão de glicerol é prejudicada em materiais microporosos em decorrência da restrição de transporte de moléculas nos canais da estrutura do material e também pela obstrução destes poros pela deposição do coque formado na reação. A metodologia para diminuição das limitações difusionais e aumento da eficiência catalítica envolve a formação de zeólitos com estruturas hierárquicas caracterizadas pela formação de poros secundários na região dos mesoporos (2 nm - 50 nm)²⁵.

Relatam ainda que diversos catalisadores têm sido estudados para a reação catalítica de desidratação do glicerol a exemplo dos Me-Al₂O₃-PO₄ (Me = metal de transição) e WO₃/TiO₂, outros tipos de mistura de óxidos como molibdênio/tungstênio e zeólitos como MFI, BEA, FAU e MOR com diferentes razões Si/Al.

Paula *et al.*²⁶ utilizaram vanadosilicatos como catalisadores da reação de desidratação oxidativa do glicerol obtendo rendimentos próximos a 69% a ácido acrílico, após 06 horas de testes catalíticos a 320°C e vazão de glicerol a 10% em 0,05 mL.min⁻¹. Os desempenhos destes catalisadores podem ser atribuídos a mudanças dinâmicas entre estados oxidados e reduzidos de vanádio durante a reação catalítica de acordo com o ciclo redox de Mars-van Krevelen.

As principais similaridades entre estes catalisadores são a presença de sítios ácidos responsáveis pela desidratação do glicerol. A formação de acroleína está associada aos sítios ácidos de Brønsted enquanto os sítios ácidos de Lewis geralmente levam a produção de acetol²⁶. A desidratação seletiva do glicerol a acroleína pode ser realizada a partir de uma grande variedade de catalisadores ácidos e condições experimentais. Contudo, no caso de catalisadores sólidos, tanto quanto a acidez, as propriedades texturais também são parâmetros importantes. A reação em fase gasosa é geralmente mais eficaz que a em fase líquida para a desidratação do glicerol uma vez que a conversão e seletividade a acroleína podem ser facilmente

mudadas por parâmetros, a exemplo da vazão do glicerol, temperatura de reação e massa de catalisador²⁶.

4. PROCESSOS PATENTEADOS DE PRODUÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO A PARTIR DO GLICEROL/ACROLEÍNA

Debois *et al.*²⁷ solicitaram patente para processo de produção de ácido acrílico a partir do glicerol, em fase gasosa na presença de oxigênio molecular. Segundo os autores, o processo de produção de ácido acrílico a partir do glicerol puro ou diluído em até 50% em água, em duas etapas, desidratação e oxidação, com rendimentos a ácido acrílico entre 55 e 65% utiliza catalisador de alumina impregnada com ácido fosfórico para a etapa de desidratação bem como óxidos molibdênio, vanádio, tungstênio e cobre suportados em alumina para etapa de oxidação. Este processo pode ser realizado em um único reator com dois leitos ou com um único leito, com os catalisadores dispostos em camadas.

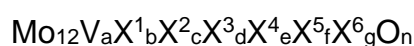
A presença de oxigênio no processo reduz a formação de coque e por consequência a desativação catalítica, bem como a formação de subprodutos, a exemplo do propanaldeído, acetona e hidroxipropanona. Informam também que o oxigênio pode estar presente na forma de ar ou na forma de mistura de gases, porém em quantidade não superior a 20% da mistura de gases da reação (glicerol, água, gases inertes e oxigênio).

A etapa de desidratação pode ser realizada utilizando-se sólidos ácidos a exemplo de zeólitos ácidos, óxidos impregnados com ácidos inorgânicos. Enquanto a etapa de oxidação requer a presença de elementos a exemplo do Mo, V, W, Re, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Te, Sb, e Bi em suas formas metálicas ou óxidos.

O processo pode usar um único catalisador ou uma mistura desses em reatores de leito fixo, fluidizado ou fluizado em circulação. A temperatura pode variar entre 250 e 350°C, a pressão entre 100 e 500 KPa e a concentração de glicerol entre 10 e 50% (preferencialmente entre 15 e 30%). Esta concentração não pode ser elevada pois caso isto ocorra poderá haver formação de produtos indesejados resultantes da reação da acroleína com glicerol, ou ácido acrílico²⁷.

Os catalisadores preparados para a etapa de oxidação da acroleína foram à base de zircônias de tungstênio, sulfato e fosfato, bem como um quarto catalisador que possui como precursor o metavanadato, paratungstato e heptamolibdato de amônio, nitrato de cobre e estrôncio, bem como o ácido polisilícico²⁷.

Dieterie *et al.*²⁸ propuseram o registro de patente de invenção PI 0408589-6 A, visando proteção do processo de oxidação parcial de acroleína em fase gasosa na presença de oxigênio e nitrogênio, este em quantidade não inferior a 20%, como gás inerte, que segundo os autores objetiva, dentre outros, a manutenção da mistura gasosa fora da faixa de explosividade no processo de produção de ácido acrílico em reator tubular de duas zonas com temperatura na faixa de 230 a 320°C, pressão não excedente a 100 bar e catalisadores multimetálicos, contendo ao menos vanádio e molibdênio conforme composição abaixo, com conversão e seletividade a ácido acrílico em 90%:



$\text{X}^1 = \text{W}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}$ e/ou Ce ,

$\text{X}^2 = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ e/ou Zn ,

$\text{X}^3 = \text{Sb}$ e/ou Bi ,

$\text{X}^4 =$ um ou mais metais alcalinos

$\text{X}^5 =$ um ou mais metais alcalinos terrosos

$\text{X}^6 = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ti}$ e/ou Zr ,

A calcinação dos catalisadores ocorre entre 350 e 600°C em presença de oxigênio ou até mesmo de gases redutores como o H_2 , CH_4 ou mistura destes com acroleína²⁸.

5. CONCLUSÕES

Com base no levantamento bibliográfico, as informações obtidas até então demonstram a viabilidade técnica da reação direta do glicerol a ácido acrílico. Adicionalmente pôde-se perceber que:

- Suportes que apresentem acidez moderada e sítios ácidos de Brønsted são promissores para a reação em estudo,

- Os zeólitos mostraram possuir tais características dentro da amostra pesquisada.
- BEA, MWW e MFI mostram-se os suportes mais utilizados na amostra pesquisada
- Os metais de transição V, Mo e W estão presentes na maioria dos catalisadores óxidos e suportados pesquisados.

A tabela 1-1 sintetiza os principais parâmetros (temperatura, WHSV e razão molar entre o oxigênio e o glicerol) utilizados por diversos pesquisadores para a reação de desidratação oxidativa do glicerol.

Tabela 1-1 Parâmetros de temperatura, WHSV, seletividade, conversão, razão molar O₂/glicerol e respectivos catalisadores utilizados na desidratação oxidativa do glicerol^{11,13,14,15,16,22}

ωO ₂ /GLI	CATALISADOR	WHSV(h ⁻¹)	T(°C)	X _{glicerol}	S _{ACRO}	S _{AA}	REFERÊNCIAS
2	Mo ₃ VO	0,64	280	100	3	26,3	11
	MoVTeNbO			99,6	1,7	28,4	
	W ₃ VO			100	0,1	23,7	
2	VW-0	0,27	<330	>99	67	1	13
	VW-2				29	18	
	VW-3				11	26	
	VW-4				8	18	
	VW-5				4	22	
	Mo ₈ V ₂ W _{1,5} O _x				1,27	375	
2,8	2.5 wt%PO ₄ /W _{2,8} Nb _{2,2} O	0,41	285	100	81,8	0,3	15
	W _{2,2} V _{0,4} Nb _{2,4} O ₁₄	1,11			3,5	46,2	
	2.5wt%PO ₄ /W _{2,2} V _{0,4} Nb ₂	1,66			0,5	36,6	
		1,11			15,3	44,8	
		1,66			0,5	59,2	
6,61	V ₂ O ₅ /BEA (5%)	1,51	275	75	45	25	16
	V ₂ O ₅ /BEA (10%)					12	
10,59	V ₂ O ₅ /MFI [NH ₄ VO ₃]	3,06	300	85	17	5	22
	V ₂ O ₅ /MFI [VO ₄]					350	

6. REFERÊNCIAS

1. BRASIL. Secretaria especial de agricultura familiar do desenvolvimento agrário – Casa Civil. Disponível em: <http://www.mda.gov.br/sitemda/secretaria/saf-biodiesel/o-que-é-o-programa-nacional-de-produção-e-uso-do-biodiesel-pnpb>. Acesso em 10.02.2018
2. PORTAL de Pesquisas Temáticas e Educacionais, disponível em <http://www.suapesquisa.com/meio_ambiente/cop21.htm>. Acesso em 05.01.2017.
3. BRASIL, Palácio do Planalto, Pesquisa a Legislação Nacional, disponível em <<http://www4.planalto.gov.br/legislacao/portal-legis/legislacao-1/leis-ordinarias/leis-2016>>. Acesso em 05.01.2017.
4. CENÁRIO para o biodiesel em 2030 – APROBIO, disponível em <<http://aprobio.com.br/wp-content/uploads/2016/10/Cen%C3%A1rio-para-o-biodiesel-em-2030.pdf>>. Acesso em 05.01.2017.
5. GLOBAL Glycerol Market From Biodiesel, Fatty Acids, Fatty Alcohols For Personal Care, Alkyd Resins, Polyether Polyols Applications, Downstream Opportunities is Expected To Reach USD 2.52 Billion By 2020- Grand View Research, Inc disponível em <<https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-glycerol-market>> - Acesso em 05.01.2017.
6. BOLETIM mensal dos combustíveis renováveis, disponível em <<http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-combustiveis-renovaveis/publicacoes/boletim-mensal-de-combustiveis-renovaveis/2017>>. Acesso em 20.01.2018.
7. DIAGNÓSTICO da Produção de Biodiesel no Brasil, disponível em http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/arquivos/item_4.pdf, Acesso em 06.01.2017.
8. SUAREZ, R.R., MARTINS, F.D., PEREIRA, D.E.S, ALMEIDA, M.A. On the gas-phase reforming of glycerol by Pt on carbon black, Effects of metal particle size and pH value of the glycerol stream, *Jornal of Molecular Catalysis A Chemical*, v. 422, p. 142-147, 2016.
9. TRIFOI, A.R, AGACHI, P.S, PAP T. Glycerol acetals and ketal as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 62, p. 804-814, 2016.
10. LUO, X., GE, X., CUI, S., LI, Y. Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers, *Bioresource Technology*, v. 215, p. 144-154, 2016.
11. DEPLANQUE, J., DUBOIS, J. L., UEDA, W. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts, *Catalysis Today*, v. 157, pg. 351, 2010.

12. ULGEN, A., HOELDERICH, W. Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO_3/TiO_2 catalyst, *Applied Catalysis, A: General*, v. 400, p. 34-38, 2011.
13. SORIANO, M.D, CONCEPCION, P, NIETO, J.M.L. Tungsten-Vanadium mixed oxides for the oxidehydration of glycerol into acrylic acid, *Green Chemistry*, v. 13, p. 2954, 2011.
14. JEKEWITZ, T., BLICHHAN, N., ENDRES, S., DROCHNER, A., VOGEL, H. The influence of water on the selective oxidation of acrolein to acrylic acid on Mo/V/W mixed oxides, *Catalysis Communication*, v. 20, p. 25-28, 2012.
15. OMATA, K., MATSUMOTO, K., MURAYAMA, T., UEDA, W. Direct oxidative transformation of glycerol to acrylic acid over Nb-based complex metal oxide catalysts, *Catalysis today*, v. 259, p. 205-212, 2015.
16. MOTA, CLAUDIO J.A., PESTANA, C. F. M., GUERRA, A.C.O. Oxidative Dehydration of Glycerol to Acrylic Acid over Vanadium-Impregnated Zeolite Beta, *J. Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, n. 1, p. 100-105, 2013.
17. MOTA, CLÁUDIO J. A., SILVA, CAROLINA X. A., GONÇALVES, VALTER L.C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção do biodiesel, *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
18. CHAI, S-H, Wang, H-P., Liang, Y, Xu B-Q. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol, *Green Chemistry*, v. 9, p.1130-1136, 2007.
19. 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, p. 275 - 287, 2011.
20. WITSUTHAMMAKUL, A., SOOKNOI T. Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration-oxidation bed system, *Applied Catalysis A*, p. 109-116, 2012.
21. KO, Y. S., AHN, W. S. Synthesis and characterization of zeolite L, *Korean Chem. Soc., Bull.* v. 20, n. 2 1, p. 1-6, Korean, 1999.
22. POSSATO, L.G, DINIZ, R.N, GARRETO, T., PULCINELLI, S.H, SANTILLI, C.V, MARTINS, L. One step glycerol dehydration to acrylic acid on multifunctional zeolites catalyst, *Applied Catalysis A: General*, v.492, pg. 243-251, 2015.
23. CECILIA, J.A, GARCIA-SANCHO, C, MERIDA-ROBLES, J.M, SANTAMARIA-GONZALES, J, MORENO-TOST, R, MAIRELES-TORRES, P. V and V-P containing Zr-SBA-15 catalyst for dehydration of glycerol to acrolein, *Catalysis Today*, v. 254, p. 43-52, 2015.
24. THANASILP, S., SCHWANK, J.W., MEEYOO, V., PENG PANICH, S., HUNSOM, M. One-pot oxi-dehydration of glycerol to value-added compound over metal-doped

SiW/H-ZSM-5 catalyst: Effect of metal types and loading, *Chemical Engineering Journal*, v. 275, p. 113-124, 2015.

25. POSSATO, L.G, DINIZ, R.N, GARRETO, T., PULCINELLI, S.H., SANTILLI, C.V., MARTINS, L. A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites, *Journal of Catalysis*, v. 300, p. 102-112, 2013.

26. PAULA, A.S., POSSATO, L.G., RATERO, D.R., CONTRO, J., ADAMSKY, K.K., SOARES, R.R, GOOBES, G., MARTINS, L., NERY, J.G. One step oxydehydration of glycerol to acrylic acid using ETS-10-like vanadosilicates, *Microporus and Mesoporus Marerials*, v. 232, p. 151-160, 2016.

27. DUBOIS, J. L., DUQUENNE, C., HOLDERICH, W. Process of manufacturing acrylic acid comprises oxydehydration of glycerol in the presence of molecular oxygen. Fr pat. 2884818 A1, 2006, PI0608128-2 A2 RPI 2028.

28. DIETERLE, M., PETZOLDT, J., JOAQUIM, K., ENGEL, M., ARNOLD, H. Processo para oxidação parcial de acroleína para ácido acrílico em fase gasosa, PCT EP2004/002930, 2004.

CAPÍTULO 2

Desidratação oxidativa de glicerol em fase gasosa sobre catalisadores bifuncionais de V/H-zeólitos com diferentes topologias zeolíticas.

1. INTRODUÇÃO

A conversão de glicerol em produtos de alto valor agregado foi estudada como uma estratégia para se obter uma cadeia sustentável de produção de biodiesel¹⁻³. A desidratação do glicerol a acroleína em fase gasosa é uma das rotas mais promissoras, porque a acroleína é um intermediário importante na produção de ácido acrílico, polímeros superabsorventes, produtos farmacêuticos e plastificantes. Muitos catalisadores ácidos foram investigados na literatura, como heteropoliácidos, óxidos mistos, fosfatos e zeólitos, com conversão de glicerol e seletividade a acroleína satisfatórias^{4,5}. No entanto, a rápida desativação catalítica ocasionada pela formação de coque ainda é a principal limitação em seu uso para fins industriais e um grande esforço tem sido realizado visando resolver esta questão. Entre as estratégias investigadas, pode-se mencionar o uso de reatores de leito fluidizado⁶, alternando ciclos de reação e queima de coque⁷ ou alimentação de oxigênio⁸. Esta última opção parece ser mais adequada, uma vez que as condições oxidativas favorecem a dessorção dos compostos oligômeros oxigenados que atuam como precursores de coque, mantendo os sítios ácidos disponíveis para ciclos de reação catalíticos adicionais e melhorando a vida útil do catalisador⁹.

Em processos industriais, o ácido acrílico é produzido em reatores de leito duplo. O primeiro leito contendo um catalisador ácido (geralmente um zeólito ou um heteropoliácido), produz acroleína que pode ser adicionalmente oxidada em um leito consecutivo contendo um catalisador redox, como óxidos mistos V-W-Nb^{10,11}, resultando em rendimentos elevados de ácido acrílico. Por outro lado, o uso de catalisadores contendo tanto ácidos quanto espécies redox foi considerado como uma

forma de produção de ácido acrílico em um processo de desidratação oxidativa em uma única etapa¹. Na maioria dos casos, observou-se um rendimento a acroleína maior que o do ácido acrílico^{1,12,13}. Os catalisadores à base de W-V-Nb modificados com ácido fosfórico mostraram rendimentos de ácido acrílico em torno de 60% em um curto período de tempo¹⁴. Não há menção acerca da estabilidade do catalisador produzido.

As peneiras moleculares redox (zeólitos contendo óxidos de metais de transição), são catalisadores promissores para este propósito embora existam poucos estudos na literatura. Pestana *et al.*¹ avaliaram o zeólito- β (BEA) contendo 5% ou 10% em peso de vanádio, preparado por impregnação ou através de mistura física, na desidratação oxidativa do glicerol a 275°C, observando uma seletividade ao ácido acrílico de 25% e 12%, respectivamente, a uma conversão de glicerol de aproximadamente 75%. Acroleína e acetol foram os principais produtos formados. Outros compostos oxigenados, tais como acetaldeído e ácido acético, foram observados como subprodutos, mas uma quantidade significativa de produtos não identificados com pontos de ebulição elevados também foi formada durante a reação.

Com base nas medidas de XPS, os autores correlacionaram os desempenhos catalíticos à dispersão de vanádio nos poros do zeólito. Em uma publicação recente, Possato *et al.*¹² estudaram o uso de V_2O_5 /H-ZSM-5 (topologia MFI) preparado usando sulfato de vanadila ($VOSO_4$) ou metavanadato de amônio (NH_4VO_3) como precursores de vanádio. A 350°C, foram alcançadas conversões de glicerol até 97% e a seletividade para ácido acrílico de 17% foi obtida para o catalisador preparado por meio da impregnação com $VOSO_4$ ¹². Segundo os autores, a presença de vanádio melhorou a vida útil do catalisador, pois este catalisa, além da oxidação da acroleína, a oxidação de precursores de coque. A formação de ácido acrílico depende da dispersão de óxido de vanádio, o que facilita o ciclo redox V^{4+} / V^{5+} , conforme sugerido pelas análises XPS e DTA.

Neste trabalho, um conjunto de catalisadores foi preparado por impregnação úmida com 5% em peso de vanádio utilizando NH_4VO_3 e testados na desidratação oxidativa em fase gasosa de glicerol, a fim de avaliar o efeito da topologia do zeólito sobre a natureza, dispersão e redutibilidade das espécies de vanádio na seletividade ao ácido acrílico.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os zeólitos H-ZSM-5 (MFI), Beta (BEA), ferrierita (FER), zeólito Y (FAU), offretita (OFF) e mordenita (MOR) foram sintetizados de acordo com os métodos IZA¹⁵. O zeólito H-ZSM-11 (MEL) foi sintetizado pelo método proposto por Gonzales *et al.*¹⁶. O zeólito MCM-22 (MWW) foi sintetizado com relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ pelo método proposto por Carriço *et al.*⁷. Os materiais calcinados foram submetidos a troca iônica utilizando uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4NO_3 e adicionalmente mais uma vez calcinados para se obter a forma ácida dos respectivos zeólitos. Os H-zeólitos preparados foram impregnados por via úmida, adicionando-se um volume de solução a $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de metavanadato de amônio (NH_4VO_3) de modo a obter-se 5% em massa de vanádio. O solvente foi removido em um evaporador rotativo a 65°C , 30 rpm, sob pressão reduzida. As amostras de V/H-zeólito foram calcinadas a 500°C , durante 3 h, sob fluxo de ar (50 mL.min^{-1}).

2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os padrões de difração de raios X (DRX) foram coletados em um equipamento modelo Shimadzu XRD-6000, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ a uma tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e monocromador de grafite, na região de $1,4^\circ$ - 80° 2θ numa taxa de varredura de 2° min^{-1} .

As análises elementares foram realizadas por espectrometria de raios-X de dispersão de energia em um equipamento modelo Shimadzu EDX 720, operando com fonte de radiação de ródio a 15 kV (Na-Sc) ou 50 kV (U-Ti) e uma fenda de colimação de 10 mm.

As análises texturais foram realizadas por fisissorção de nitrogênio em aparelho modelo Micromeritics ASAP 2020, a -196°C . As amostras foram pré-tratadas a 350°C por 3h sob vácuo ($2 \mu\text{m Hg}$) antes de coletar as isotermas. Os modelos BET, t-plot e BJH foram utilizados para obter as propriedades texturais.

Os perfis de dessorção termoprogramada de amônia (TPD- NH_3) foram coletados em equipamento modelo Micromeritics 2720 Chemsorb. Inicialmente, as

amostras foram pré-tratadas num fluxo de hélio a 300°C durante 1 h. A adsorção de NH₃ (9,9% mol/mol NH₃/He) foi realizada a temperatura ambiente com uma vazão de 25 mL min⁻¹ durante 1 h. Após a remoção da amônia fisissorvida a 150°C durante 1 h, as amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 800°C, a uma taxa de 10°C.min⁻¹, sob vazão de hélio (25 mL.min⁻¹). A amônia dessorvida foi monitorada usando um detector de condutividade térmica (TCD). Todos os perfis de TPD-NH₃ foram deconvoluídos e as quantidades de ácidos fracos, moderados e fortes foram calculadas.

Os perfis de redução termoprogramada usando H₂ (TPR-H₂) foram conduzidos em equipamento modelo Micromeritics 2720 Chemsorb. As amostras (50 mg) foram pré-tratadas com vazão de ar sintético a 300°C durante 1 h. Após o resfriamento até à temperatura ambiente, uma vazão molar de 10% de H₂ em N₂, a 30 mL.min⁻¹, foi admitida no reator e a amostra aquecida a partir da temperatura ambiente até 1000°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O consumo de H₂ foi monitorado usando um detector de condutividade térmica.

Os espectros de reflectância difusa (DRS) na região UV-vis foram selecionados em um espectrômetro Thermo-scientific Evolution 600 que opera com um processador Harrick Praying Mantis™, na faixa de 200-800 cm⁻¹.

A termogravimetria (TG/DTG) dos catalisadores pós-teste foi conduzida num equipamento modelo Shimadzu TGA-50, numa faixa de temperatura de 10-1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ com vazão de ar (50 mL.min⁻¹). O teor de coque foi calculado a partir da perda de massa na faixa de 300-1000°C.

Os espectros de EPR das amostras de V/H-zeólitos foram coletados em tubos de quartzo (largura de 0,3 mm) a 90 K, com um espectrômetro EMX da Bruker usando frequência de 100 kHz e amplitude de modulação padrão de 20 Gauss. Antes da análise, as amostras sólidas foram secas durante a noite a 100°C.

2.3 TESTES CATALÍTICOS

A atividade catalítica foi avaliada em um reator vertical de leito fixo em vidro de borossilicato contendo 0,1 g de catalisador dispersos em pérolas de vidro, operando a pressão atmosférica e 320°C durante 10 h. O reator foi alimentado por uma solução de glicerol a 36% através de uma bomba peristáltica operando a 2 mL.h⁻¹ e uma vazão de ar de 30 mL.min⁻¹ (W/F = 39,7 mmol⁻¹.g.s). Os produtos de reação foram separados e coletados em 10 mL de solução de hidroquinona 0,1%, usado como inibidor de polimerização e depois analisados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 que opera com um detector de ionização de chama CG-FID usando uma coluna CPWax (15 m × 0,53 mm × 1,2 μm). Alíquotas de 1 μL da solução foram injetadas. Tanto a porta de injeção como o detector foram mantidos a 250°C, enquanto o seguinte programa de temperatura foi utilizado no forno: i) a temperatura inicial foi de 50 °C durante 1 min, ii) então a coluna foi aquecida até 80°C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e conservada a esta temperatura durante 3 min, e iii) finalmente aquecido até 220 °C a uma taxa de aquecimento de 12°C.min⁻¹ e mantido a esta temperatura durante 1 min. A análise foi realizada em triplicata. Foram utilizados reagentes puros para preparar curvas analíticas na faixa de concentração esperada durante os experimentos, utilizando 1-butanol como padrão interno.

As equações utilizadas para determinar as conversões, seletividades e rendimentos foram:

$$\chi_{glicerol}(\%) = \left| \frac{n_{glicerol,entrada} - n_{glicerol,saída}}{n_{glicerol,entrada}} \right| \times 100 \quad (1)$$

$$S_{seletividade}(\%) = \frac{n_{produto,formado}}{n_{glicerol,consumido}} \times 100 \quad (2)$$

$$\eta_{rendimento}(\%) = \frac{n_{produto,formado}}{n_{glicerol,entrada}} \times 100 \quad (3)$$

Em que $n_{glicerol,entrada}$ indica a quantidade de glicerol a montante do reator, $n_{glicerol,saída}$ indica a quantidade de glicerol a jusante do reator, $n_{produto,formado}$ é a

quantidade de matéria de um dado produto nos efluentes e $n_{\text{glicerol, consumido}}$ é a quantidade de matéria de glicerol que foi consumida durante a reação catalítica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Os padrões de difração de raios X de amostras de V/H-zeólitos calcinados com diferentes topologias são mostrados na Figura 2-1.

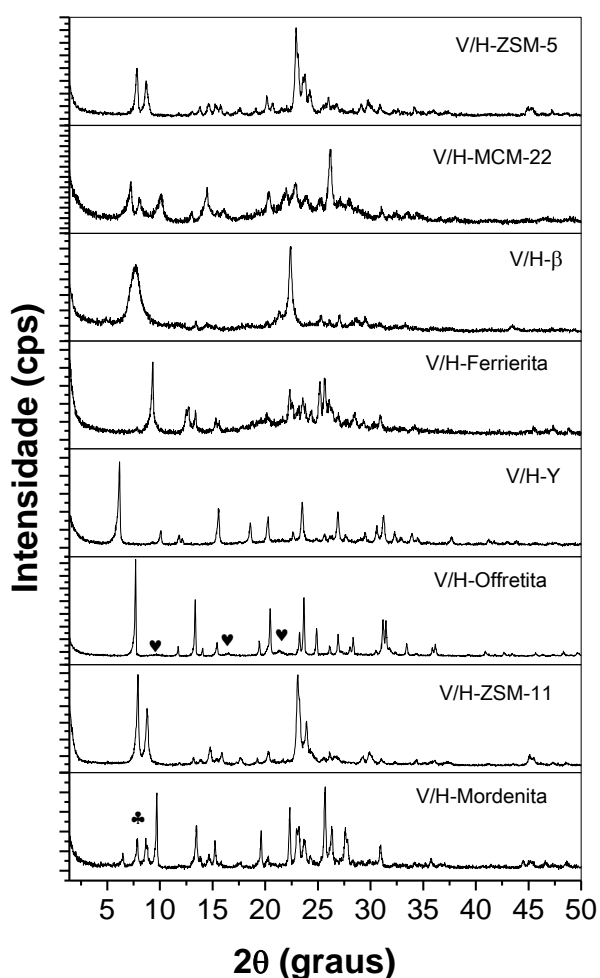


Figura 2-1. Padrões de difração de raios-X de V/H-zeólitos com diferentes topologias. (os símbolos indicam as seguintes fases: ♥, zeólito erionite e ♣, RUB-18 ou silicato em camadas).

Os padrões de difração de raios X confirmaram a formação de uma estrutura cristalina das topologias desejadas em comparação com o respectivo padrão IZA¹⁷.

Não foram observados picos de difração de óxido de vanádio, sugerindo que estão dispersos nos sistemas de poros dos zeólitos.

A síntese de ferrierita apresentou baixa cristalinidade, mesmo antes da impregnação com NH_4VO_3 . Os difratogramas das amostras V/H-offretita (OFF) e V/H-mordenita (MOR) sugerem que estes zeólitos estão ligeiramente contaminados com as fases do zeólito erionita (ERI) e RUB-18, um silicato lamelar¹⁸, respectivamente.

3.2. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDX) E PROPRIEDADES TEXTURAIIS

A análise elementar por EDX dos catalisadores de V/H-zeólitos é apresentada na Tabela 2-1.

Tabela 2-1. Análise elementar e propriedades texturais para os V/H-zeólitos de diferentes topologias.

Catalisador	EDX		%V	Propriedades texturais –adsorção de N ₂				
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃			S _{BET} (m ² g ⁻¹) ^a	S _{micro} (m ² g ⁻¹) ^b	S _{external} (m ² g ⁻¹) ^b	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹) ^b	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹) ^c
	N	E						
V/H-ZSM-5	30	20	5,1	301	209	92	0,097	0,065
V/H-MCM-22	30	22	5,4	304	214	90	0,099	0,063
V/H-β	30	25	4,2	453	368	85	0,230	0,041
V/H-Ferrierita	15.2	12	5,2	187	137	50	0,069	0,164
V/H-ZSM-11	50	42	4,8	484	362	122	0,159	0,091
V/H-Mordenita	30	14	4,6	342	296	46	0,130	0,092
V/H-Y	10	3	5,4	418	362	57	0,170	0,050
V/H-Offretita	16.5	5	4,7	364	335	29	0,156	0,008

^aÁrea de superfície determinada pelo método BET.

^bÁrea de superfície de microporo, área de superfície externa e volume de microporo determinado pelo método de t-plot.

^cVolume médio de mesoporos, determinado pelo método BJH.

Os valores experimentais da razão molar SiO₂/Al₂O₃ ficaram próximos aos encontrados para os materiais preparados pelos métodos de síntese verificados pela IZA¹⁵. O conteúdo de vanádio foi próximo ao valor nominal. As diferenças podem ser explicadas por erro de em alguma fase da preparação.

3.3 DESSORÇÃO TERMOPROGRAMADA DE NH₃ (TPD-NH₃)

A acidez das amostras foi estudada por TPD-NH₃. Os perfis dos H-zeólitos antes e após a impregnação com vanádio são mostrados na Fig. 2-2. A quantificação da densidade dos sítios ácidos é mostrada na Tabela 2-2.

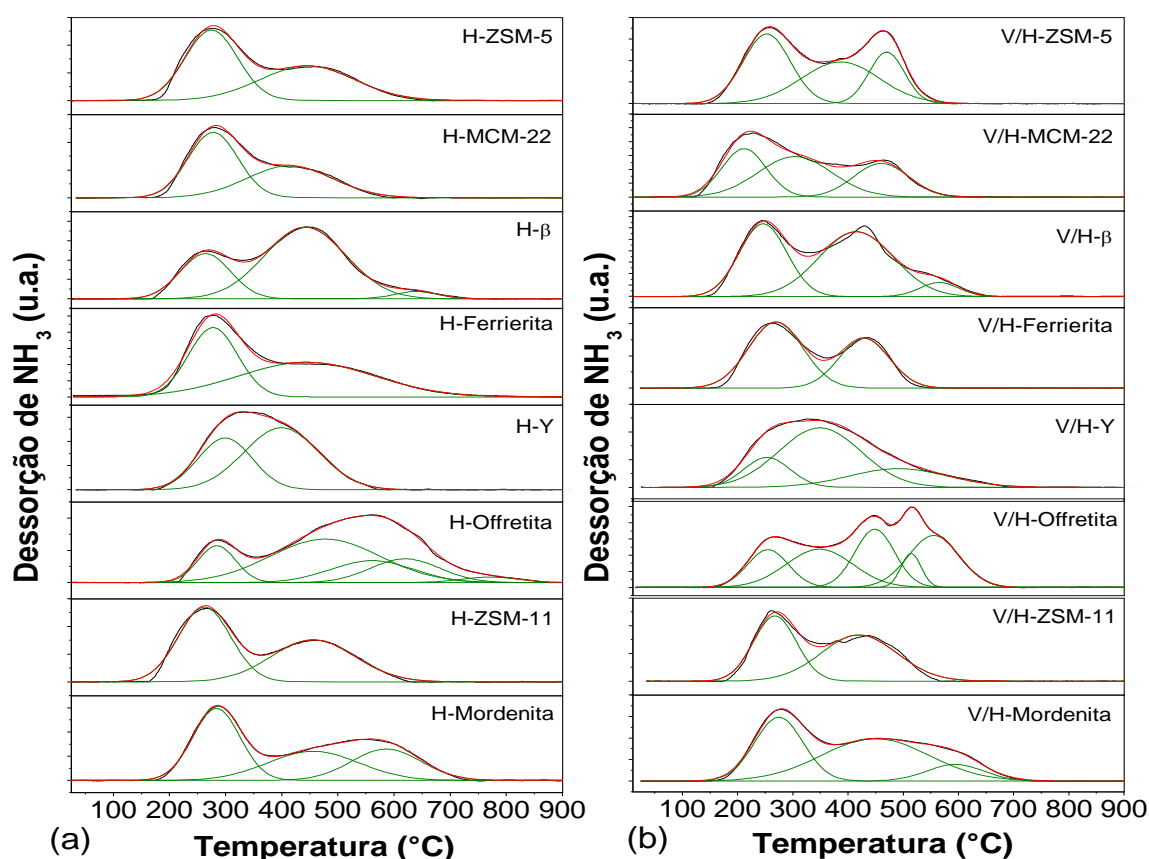


Figura 2-2. Perfis TPD-NH₃ dos H-zeólitos de diferentes topologias: (a) antes e (b) após impregnação com 5% de vanádio.

A comparação da força dos sítios ácidos dos zeólitos de várias topologias usando apenas perfis de TPD-NH₃ deve ser evitada, uma vez que os diferentes eventos de adsorção devem ser considerados. Além do mais, o calor de adsorção da NH₃ não muda significativamente para as diferentes topologias do zeólito^{19,20}. Adicionalmente, análise de ¹³C MAS RMN de acetona adsorvida não detectou diferenças na força dos sítios ácidos nos zeólitos em estudo²¹. Contudo, neste trabalho, apenas uma comparação para a mesma topologia do zeólito, antes e após a impregnação com 5% de vanádio, foi realizada.

Todos os materiais apresentaram alta densidade de sítios ácidos (Tabela 2-2). Dos perfis de TPD-NH₃ na Figura 2-2a, observou-se que os zeólitos H-ZSM-5, H-

MCM-22, H-Ferrierita, H-Y e H-ZSM-11 apresentaram dois eventos de dessorção de NH₃, sugerindo a presença de pelo menos dois tipos de sítios com diferentes forças ácidas. Adicionalmente, os zeólitos H-β e H-mordenita apresentaram três eventos, enquanto que quatro eventos de dessorção são vistos para o zeólito H-offretita. Para estes últimos materiais, é importante considerar a presença de fases contaminantes de topologias de outros zeólitos e/ou silicatos em camadas detectados por DRX.

Os valores da densidade dos sítios ácidos para as amostras de H-zeólitos correlacionam-se bem com a respectiva relação molar SiO₂/Al₂O₃, sendo as diferenças contabilizadas pela cristalinidade do material e a presença de defeitos. Em geral, a adição de vanádio leva a uma diminuição na acidez em relação aos H-zeólitos (Tabela 2-2), mas criam-se novos sítios ácidos, provavelmente de tipo Lewis.

Tabela 2-2. Distribuição e quantificação dos sítios ácidos com base em perfis de TPD-NH₃ de catalisadores de V/H-zeólitos.

Amostra	Tipo de sitio	T _m (°C)	Densidade de sítios ácidos (mmol.g)	
			Parcial	Total
V/H-ZSM-5	Moderado	264	0,27	0,70 / (1,03) ^a
	Forte	390	0,30	
	Forte	477	0,13	
V/H-MCM-22	Fraco	224	0,27	0,88 / (0,88) ^a
	Moderado	317	0,38	
	Forte	471	0,23	
V/H-β	Moderado	273	0,60	1,53 / (1,59) ^a
	Forte	423	0,83	
	Forte	573	0,10	
V/H-Ferrierita	Moderado	269	0,41	0,69 / (0,87) ^a
	Forte	429	0,28	
V/H-ZSM-11	Moderado	268	0,34	0,77 / (0,92) ^a
	Forte	420	0,43	
V/H-Mordenita	Moderado	275	0,52	1,44 / (1,13) ^a
	Forte	449	0,76	
	Forte	594	0,16	
V/H-Y	Moderado	253	0,34	2,00 / (2,18) ^a
	Forte	349	1,21	
	Forte	491	0,45	
V/H-Offretita	Moderado	266	0,33	2,06 / (2,10) ^a
	Forte	358	0,55	
	Forte	456	0,50	
	Forte	520	0,15	
	Forte	561	0,57	

^a Valores entre parêntesis indicam a acidez do H-Zeólito antes da impregnação com vanádio

3.4. REDUÇÃO TERMOPROGRAMADA USANDO H₂ (TPR-H₂)

A Figura 2-3 mostra os perfis de TPR-H₂ para os catalisadores V/H-zeólitos com diferentes topologias. Pode-se observar um grande pico de redução entre 300 e 700°C, devido à redução das espécies de óxidos de vanádio. Este pico pode ser deslocado para temperaturas mais baixas ou superiores, dependendo da dispersão e localização das espécies de vanádio nos sistemas porosos (canais e/ou cavidades) das diferentes topologias de zeólitos²¹. O pico de alta temperatura (T_m > 800 °C) corresponde à redução V⁺⁵ → V^{+3,32}, não estequiométrica²².

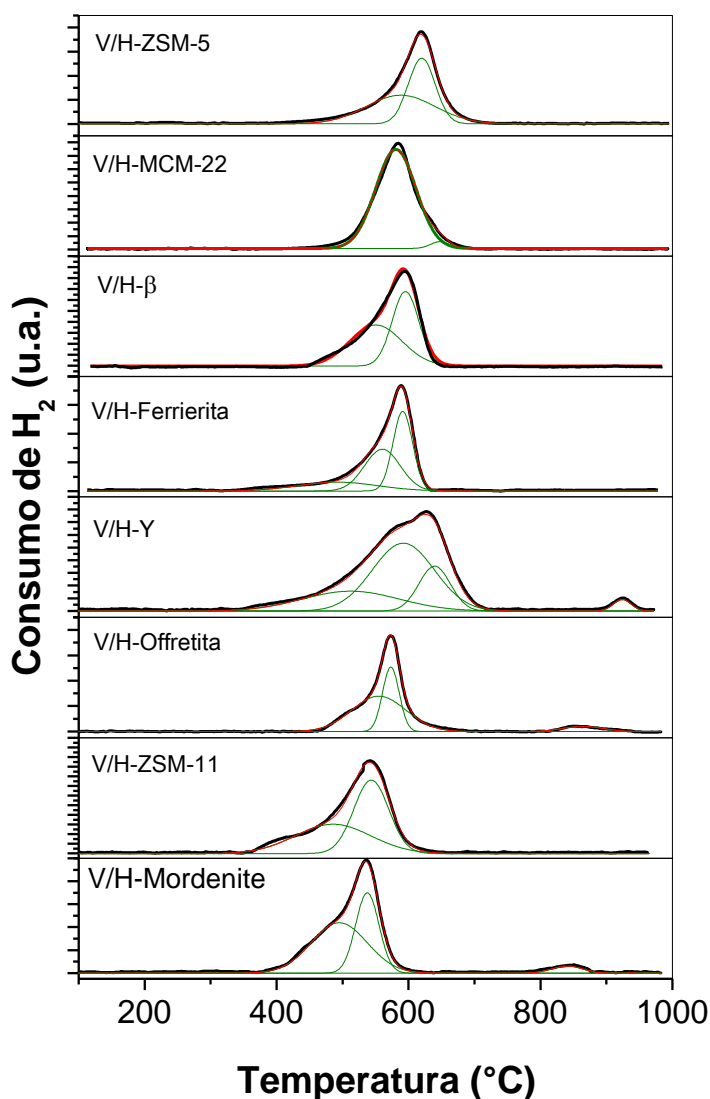


Figura 2-3. Perfis TPR- H₂ para os catalisadores de V/H-zeólitos de diferentes topologias.

Uma tentativa de identificação dos picos de redução pode ser realizada por meio da quantificação da razão molar H_2/V . Os valores nominais para a redução do $V^{4+} \rightarrow V^{3+}$ e $V^{5+} \rightarrow V^{3+}$ são 0,5 e 1,0, respectivamente²³. Para todas as amostras, a razão molar H_2/V está entre estes valores nominais, como mostrado na Tabela 2-3, o que sugere que o vanádio existe em ambos os estados de oxidação, V^{5+} e V^{4+} em diferentes proporções, nos catalisadores não utilizados. Para o material V/H-Y, a razão molar H_2/V é 0,91, o que indica que o vanádio está melhor estabilizado como V^{5+} na topologia FAU. Os zeólitos com topologias MWW e BEA mostraram relações molares H_2/V próximas de 0,5, mas é inaceitável que todos os átomos de vanádio presentes nestes catalisadores estejam no estado de oxidação V^{4+} , porque os materiais possuem a cor amarelo-marrom, característica de V_2O_5 . Como a razão molar H_2/V nominal para redução $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ também é 0,5, seria mais razoável assumir que a espécie V^{5+} está presente nos catalisadores V/H-MCM-22 e V/H- β . Os materiais não reduzem até V^{3+} e o ciclo redox V^{5+}/V^{4+} é favorecido nessas topologias. Por fim, a razão molar H_2/V para amostras de V/H-offretita e V/H-mordenita é inferior a 0,5, o que sugere a formação de espécies não estequiométricas de óxido de vanádio²³, que também pode ocorrer para outros materiais.

Tabela 2-3. Análises quantitativas de TPR- H_2 do V/H-zeólito com diferentes topologias, indicando a temperatura de início e máxima de redução, bem como a relação molar H_2/V .

Amostra	T0 (°C)	TM1 (°C)	TM2 (°C)	TM3 (°C)	H_2/V
V/H-ZSM-5	430	588	620	-	0,60
V/H-MCM-22	388	540	586	-	0,47
V/H- β	380	506	555	-	0,54
V/H-Ferrierite	269	514	550	-	0,61
V/H-Y	389	582	627	924	0,91
V/H-Offretite	463	500	575	857	0,38
V/H-ZSM-11	352	396	545	-	0,69
V/H-Mordenite	374	467	538	-	0,44

3.5. ESPECTROSCOPIA COM REFLECTÂNCIA DIFUSA NO UV-vis (DRS)

A natureza e o ambiente químico das espécies de vanádio também foram estudados por espectroscopia de reflectância difusa na região UV / vis (Figura 2-4).

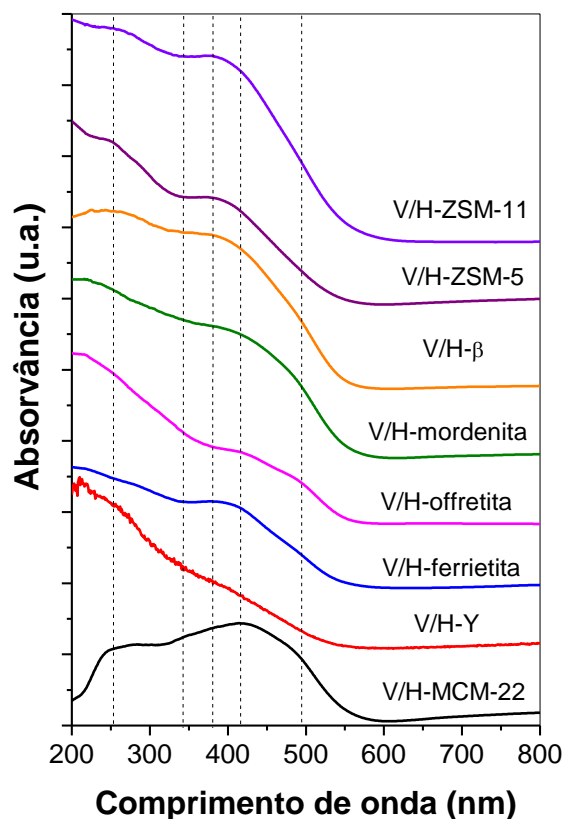


Figura 2-4. Os espectros de reflectância difusa de UV-vis registrados à temperatura ambiente do V/H-zeólito de diferentes topologias. Os espectros foram medidos usando o respectivo H-zeólito como referência.

Nos espectros da Figura 2-4, é possível observar bandas a 270 e 340 nm, que podem ser atribuídas a $\pi(t_2) \rightarrow d(e)$ e a $\pi(t_1) \rightarrow d(e)$ transições de transferência de carga de V^{5+} tetraédrico²⁴. Uma banda a 380 nm revela a presença de íons V^{5+} em grupos de óxidos dispersos nos sistemas porosos dos zeólitos. As espécies hidratadas, como os íons de vanádio octaédricos, contribuem para a absorção na região de 300-500 nm e, finalmente, uma banda larga de 500 a 800 nm, típica de V^{4+} com transições d-d^{25,26}. Exceto para V/H-Y, todas as amostras apresentam uma contribuição acima de 500 nm, confirmando que os íons V^{4+} estão presentes nestas

topologias de zeólito. Estes resultados reforçam a atribuição dos picos de redução TPR-H₂ aqui propostos.

3.6. RESSONÂNCIA DE SPIN ELETRÔNICO (ESR)

A fim de obter mais informações sobre a natureza e coordenação das espécies de V-óxido presentes na estrutura de zeólito através do monitoramento da espécie V⁴⁺, as amostras foram analisadas por EPR a 90 K. É importante lembrar que V⁵⁺ (d⁰) é silencioso na espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica. O espectro EPR de todas as amostras confirmou a presença de quantidade significativa de íons V⁴⁺ (Figura 2-5). O vanádio (IV) tem uma configuração eletrônica d¹, com spin total de elétrons (S = 1/2) e spin nuclear total (I = 7/2), cada sinal origina $2I + 1 = 2 \times 7/2 + 1 = 8$ linhas de interações hiperfinas²⁷.

A análise dos espectros mostrados na Figura 2-5a-h revelou que, mesmo sem um pré-tratamento de redução, todas as amostras apresentaram um sinal com $g_{\parallel} = 1,936$ e $A_{\parallel} = 203$ G, $g_{\perp} = 1,990$ e $A_{\perp} = 83$ G. Esses valores de tensor são consistentes com a presença de Íons VO²⁺ em um ambiente axialmente simétrico, provavelmente com V⁴⁺ em geometria octaédrica distorcida ou coordenação piramidal quadrada, típica de íons VO²⁺ hidratados em sítios de troca de cátions^{28, 29}.

A partir do espectro EPR, pode-se relacionar as intensidades normalizadas com o conteúdo de espécies V⁴⁺ em cada amostra e observa-se a seguinte ordem: V/H-β > V/H-MCM-22 > V/H-offertite > V/H-ZSM-11 > V/H-mordenite > V/H-ZSM-5 ~ V/H-ferrierite ~ V/HY, que é consistente com o que foi discutido anteriormente com base na análise de TPR.

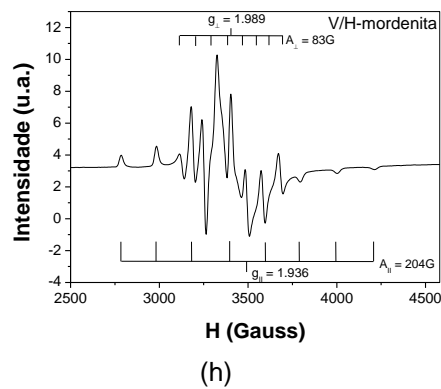
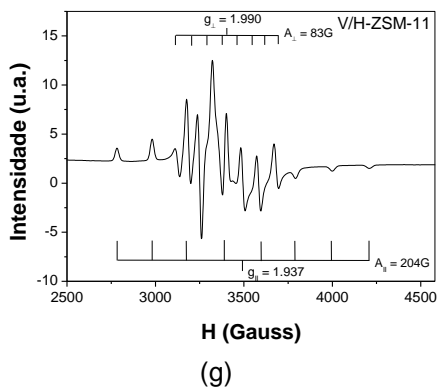
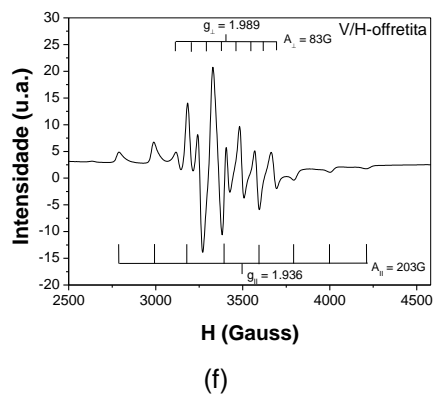
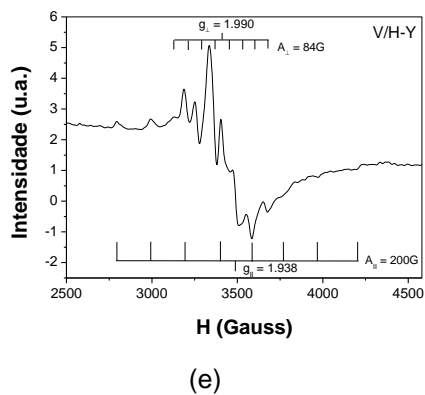
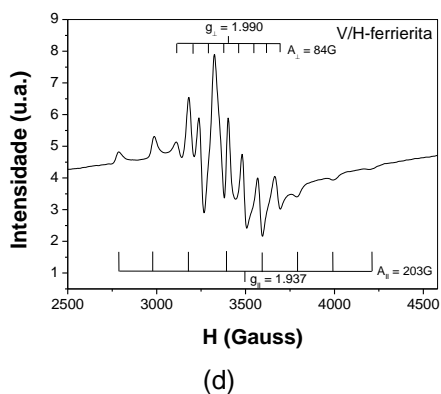
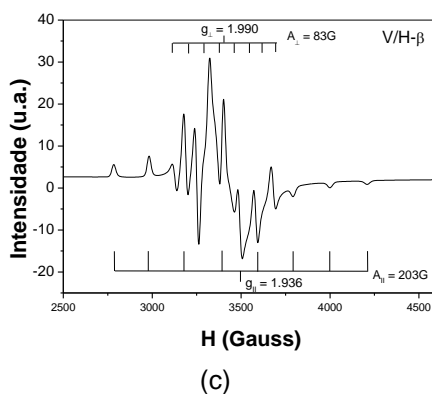
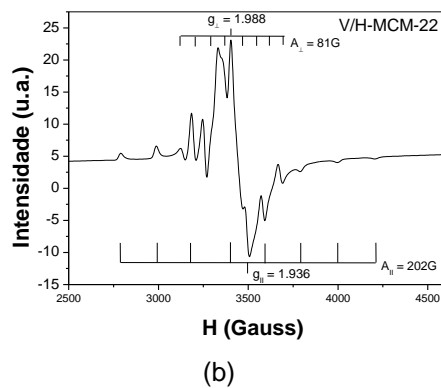
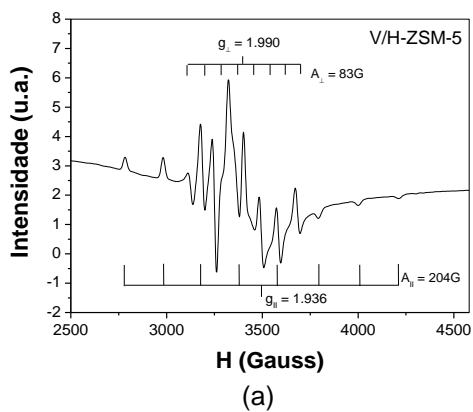
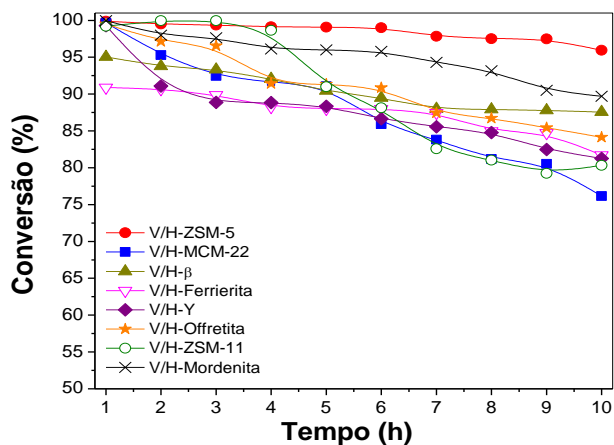


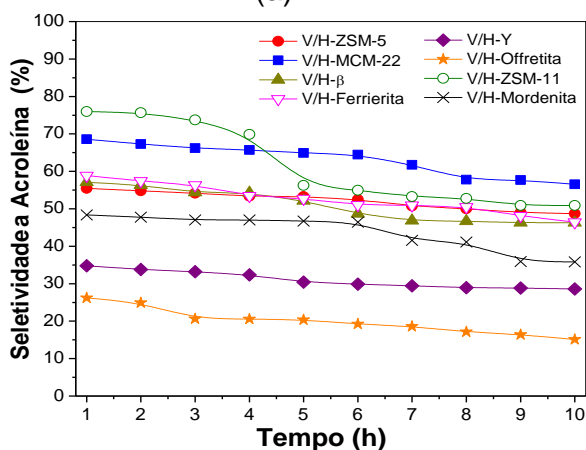
Figura 2-5. Espectros EPR registrados a 90 K dos V/H-zeólitos calcinados com diferentes topologias.

3.7. TESTES CATALÍTICOS

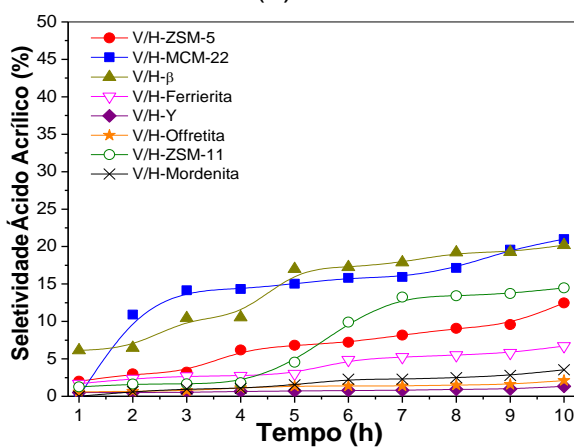
A Figura 2-6 mostra a conversão do glicerol, bem como a seletividade em função do tempo de reação na desidratação oxidativa de glicerol.



(a)



(b)



(c)

Figura. 2-6. Conversão de glicerol (a), seletividade a acroleína (b) e seletividade a ácido acrílico sobre catalisadores de V/H-zeólita. Condições de reação: 320 °C, 36,6% de glicerol, vazão de glicerol = 2 mL/h, massa de catalisador = 0,10 g.

A conversão de glicerol para todos os catalisadores foi alta durante todo o intervalo de 10 h enquanto a reação se processou. O produto principal é a acroleína, e não o ácido acrílico, independentemente do catalisador utilizado. Comparando os resultados com os relatados anteriormente na ausência de oxigênio^{7,9}, a desativação por deposição de coque é altamente inibida na presença de oxigênio e uma diminuição de aproximadamente 20% foi observada na conversão de glicerol para os catalisadores V/H-MCM-22 e V/H-ZSM-11, enquanto que V/H-ZSM-5 e V/H-mordenita foram mais estáveis durante as 10 h de reação.

O catalisador V/H-ZSM-11 apresentou maior seletividade à acroleína nas primeiras horas, mas V/H-MCM-22 foi mais estável em termos de seletividade a acroleína. A seguinte ordem foi observada para a seletividade a acroleína após 10 h de reação: V/H-MCM-22 > V/H-ZSM-11 ~ V/H-ZSM-5 ~ V/H-β ~ V/H-ferrierita > V/H-mordenita > V/H-Y > V/H-offretita.

A seletividade ao ácido acrílico é muito baixa na primeira hora, mas aumenta com o tempo de reação, indicando que a re-adsorção de acroleína em espécies de óxidos de vanádio está limitando a velocidade de oxidação. Após 10 h de reação, os catalisadores V/H-MCM-22 e V/H-β atingiram 20% de seletividade para o ácido acrílico. Os resultados obtidos com o catalisador V/H-Beta a 5% são semelhantes aos relatados por Pestana *et al.*¹ para o mesmo tipo de catalisador, mesmo operando em temperaturas mais elevadas. Além disso, os desempenhos catalíticos obtidos aqui com o catalisador V/H-ZSM-5 são superiores aos relatados por Possato *et al.*¹² com um catalisador similar.

A distribuição dos produtos na desidratação oxidativa de glicerol para os V/H-zeólitos com diferentes topologias é mostrada na Tabela 2-4 para os condensados obtidos após 2 e 10 h de reação, respectivamente.

Embora a acroleína tenha sido o principal produto, também foram formadas quantidades significativas de ácido acrílico, ácido acético e acetaldeído. Os conteúdos de coque determinados por análise de TG em condições oxidativas após 10 h de teste catalítico também foram mostrados na Tabela 2-4.

Para estabelecer relações estrutura-atividade para a desidratação oxidativa do glicerol, os rendimentos a acroleína e ácido acrílico foram plotados em função da densidade dos sítios ácidos e da razão molar V^{5+} / V^{4+} (determinada por TPR- H₂), respectivamente. Os resultados são mostrados na figura. 2-7a e b.

Tabela 2-4. Desempenho catalítico para a oxi-desidratação em fase gasosa de glicerol sobre os V/H-zeólitos com diferentes topologias, após 2h e 10h.

Catalisador	MFI	MWW	BEA	FER	FAU	OFF	MEL	MOR
Conversão (%)	99,4 (95,9)	95,3 (76,2)	93,8 (87,6)	90,7 (81,7)	91,1 (81,3)	97,1 (84,2)	99,9 (80,3)	98,0 (89,7)
Rendimento a Acroleína (%)	53,8 (46,8)	64,1 (42,8)	52,8 (40,5)	52,1 (37,7)	30,8 (23,2)	16,7 (22,0)	75,6 (40,9)	46,8 (32,1)
Rendimento a Ácido Acrílico (%)	3,2 (12,0)	10,4 (16,0)	6,1 (17,7)	2,9 (5,5)	0,5 (1,1)	0,7 (1,0)	1,7 (5,4)	1,0 (3,2)
<i>Seletividade Molar (%)</i>								
Acroleína	54,2 (48,7)	67,3 (56,2)	56,4 (46,3)	57,4 (46,4)	33,8 (28,6)	17,1 (26,2)	75,7 (50,9)	47,8 (35,8)
Acetol	0,1 (0,1)	0,3 (0,3)	0,4 (0,2)	0,6 (0,9)	0,3 (0,3)	0,2 (0,3)	0,0 (0,3)	0,1 (0,4)
Propionaldeído	2,1 (2,3)	3,7 (3,1)	4,2 (1,6)	4,4 (4,8)	0,5 (0,5)	0,3 (0,3)	0,9 (0,3)	0,4 (0,5)
Acetaldeído	3,0 (3,8)	6,5 (5,5)	8,3 (5,6)	10,6 (13,5)	7,6 (8,0)	2,8 (5,8)	14,6 (4,0)	7,6 (15,5)
Ácido acético	1,4 (2,0)	1,1 (4,1)	5,2 (6,0)	5,4 (12,1)	1,7 (4,8)	6,2 (7,1)	5,3 (2,9)	1,8 (7,3)
Álcool Alílico	0,0 (0,2)	0,6 (0,6)	1,6 (0,4)	3,5 (4,1)	0,3 (0,5)	0,2 (0,4)	0,0 (0,1)	0,2 (0,8)
Ácido propiônico	0,0 (0,0)	0,9 (1,4)	2,4 (2,2)	0,9 (1,1)	0,4 (1,1)	0,5 (2,3)	1,1 (2,0)	1,8 (0,7)
Ácido acrílico	3,2 (12,5)	10,9 (21,0)	6,5 (20,2)	3,0 (6,7)	0,5 (1,3)	0,7 (1,1)	1,7 (13,4)	1,1 (3,6)
Outros	36,0 (30,5)	8,6 (7,8)	15,0 (17,7)	14,2 (10,4)	54,9 (55,0)	72,0 (56,4)	0,8 (26,1)	39,3 (35,5)
Coque (%) ^c	7,5	10,3	12,7	5,0	7,2	4,1	6,7	6,8

Condições de reação: 320 °C, 36,6% de glicerol, vazão de glicerol = 2 mL.h⁻¹, massa do catalisador = 0,10 g.

Em geral, a Figura 2-7a sugere que o rendimento de acroleína tende a diminuir com o aumento da densidade dos sítios ácidos. Provavelmente isso é uma consequência da desativação por coque (ver Tabela 2-4) e/ou produtos não condensáveis (gases), que não foram quantificados. Os melhores resultados foram observados para os catalisadores cuja densidade de sítios ácidos era próxima de 0,8 mmol.g⁻¹, no entanto, entre estes catalisadores, notou-se a influência da topologia do zeólito, com V/H-ZSM-11 (MEL) > V/H-MCM-22 (MWW) > V/H-ZSM-5 (MFI) ~ V/H-ferrierita (FER).

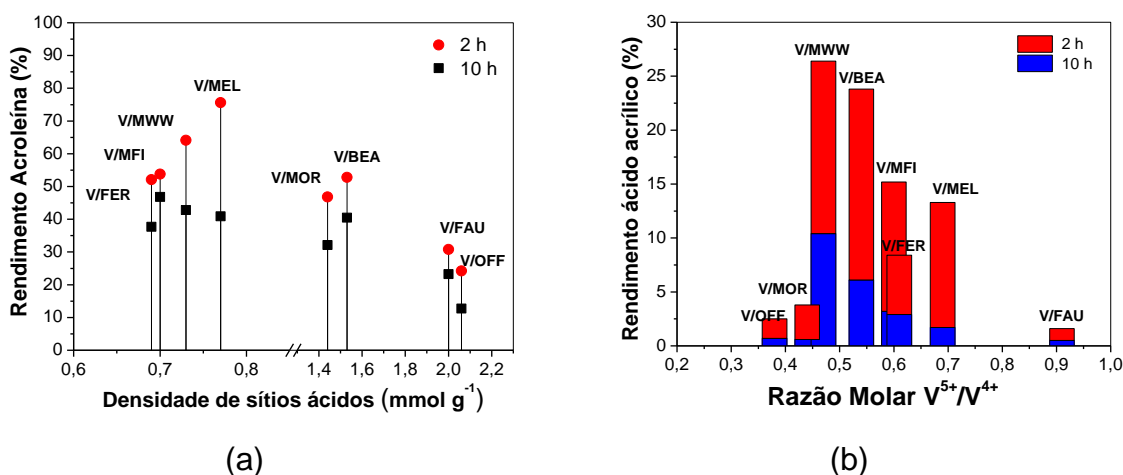


Figura 2-7. Relações estrutura-atividade: (a) dependência do rendimento de acroleína (após 2 h e 10 h) na densidade dos ácidos locais, e (b) rendimento de ácido acrílico (após 2 h e 10 h) em função da razão molar V⁵⁺/V⁴⁺. Condições de reação: 320 °C, 36,6% de glicerol, vazão de glicerol = 2 mL.h⁻¹, massa do catalisador = 0,10 g.

Por outro lado, para o ácido acrílico (Figura 2-7b), pode-se observar que os catalisadores que apresentam uma razão molar V⁵⁺/V⁴⁺ em cerca de 0,5 têm rendimentos mais elevados, confirmando que a estabilização do par redox V⁵⁺/V⁴⁺ favorece o ciclo catalítico e sugere que a reação ocorre de acordo com o mecanismo de Mars-van Krevelen³⁰, da seguinte forma:

i) o glicerol interage através de um grupo hidroxilo C2 com sítios ácidos Brönsted do zeólito, produzindo por desidratação de 3-hidroxipropionaldeído como intermediário, que é em seguida desidratado para produzir acroleína³¹,

ii) reabsorção de acroleína em espécies de vanádio que é oxidada para ácido acrílico, com consequente redução de V⁵⁺ para V⁴⁺, o que estabiliza as espécies oxigenadas como acrilato³²,

iii) Os íons V^{4+} são re-oxidados para V^{5+} consumindo oxigênio molecular no processo.

3.8. COMPARAÇÃO COM A LITERATURA

Os catalisadores bifuncionais V/H-zeólitos de diferentes topologias foram comparados com os encontrados na literatura. A Tabela 2-5 mostra não apenas a conversão de glicerol e seletividades para a acroleína e ácido acrílico, mas também as condições de reação como temperatura e velocidade espacial horária (WHSV = massa glicerol. h^{-1} / massa do catalisador/).

Para os catalisadores pesquisados na literatura, a função ácida é fornecida por um zeólito^{1,12,33}, um heteropoliácidos³⁰ ou um suporte ácido, como alumina³⁴ ou nióbia^{8,10,35}, enquanto os óxidos de metais de transição, como vanádio, molibdênio, tungstênio, ou suas associações, fornecem a função redox do catalisador^{8,10,32,34,36,37}. O catalisador Mo-V-W, contendo nióbio ou não na sua formulação, são os catalisadores mais promissores, com seletividade mais elevada de ácido acrílico do que aqueles baseados em zeólitos. No entanto, é necessário considerar que eles operam com baixas velocidades espaciais, o que significa que o tempo espacial (W/F) é alto, facilitando a re-adsorção de acroleína em espécies de vanádio (passo ii).

O catalisador bifuncional V/H-MCM-22 (topologia MWW) atingiu o máximo de seletividade sendo 21% de ácido acrílico com WHSV = 8,6 h^{-1} e temperatura de 320 °C, sugerindo que o desempenho catalítico pode ser melhorado ajustando as propriedades hidrodinâmicas do reator catalítico. Além disso, como o teor de oxigênio é crucial para a regeneração dos sítios redox, o desempenho catalítico deve ser melhorado pelo aumento da relação molar O_2 /glicerol.

Tabela 2-5. Comparação dos desempenhos dos catalisadores de V/H-zeólito na desidratação oxidativa do glicerol em fase gasosa, após 10h de corrida, com dados relatados na literatura.

	Catalisador	WHSV (h⁻¹)	T (°C)	χ_{glicerol} (%)	S_{sacroleína} (%)	S_{ácido acrílico} (%)	Referência
Zeolítico	V/H-MCM-22	8,6	320	76,2	56,2	21	Este trabalho
	V/H-β	8,6	320	87,6	46,3	20,2	Este trabalho
	V/H-ZSM-5	8,6	320	95,9	48,7	12,5	Este trabalho
	V/H-ZSM-11	8,6	320	80,3	50,9	13,4	Este trabalho
	V ₂ O ₅ -ZSM-5	3,07	350	97,0	15,0	17,0	[12]
	5%V-BEA	1,51	275	75,0	45,0	25,0	[1]
	Fe _{4.0} -BEA-50	7,56	275	100	13,0	23,0	[33]
Não zeolítico	MoV/SiW/Al ₂ O ₃	0,31	300	100	2,9	12,1	[30]
	SiW/Al ₂ O ₃ e Mo ₃ VO _x	0,31	350	100	35,2	19,8	[30]
	SiW/Al ₂ O ₃ e Mo ₃ VO _x	0,31	450	100	3,0	46,2	[30]
	SiW/Al ₂ O ₃ e Mo ₃ VO _x (mist. física)	0,31	450	100	0,9	9,0	[30]
	V-W-Nb-óxidos	1,24	290	100	17,0	34,0	[31]
	V-W-óxidos	1,21	300	90,0	20,0	26,0	[31]
	V-Mo-óxidos	0,11	300	90,0	10,0	25,7	[32]
	Mo-V-W-óxidos	0,42	250	100	8,2	30,5	[33]
	V-W-óxidos	0,60	300	100	0,1	24,0	[34]
	V-W-óxidos	0,60	300	100	3,0	26,0	[34]
	V-Mo-Te-Nb-óxidos	0,60	300	99,0	2,0	28,0	[34]
	V-W-óxidos	1,41	310	100	11,0	25,0	[35]
	V-W-Nb-óxidos	1,93	265	100	3,0	50,0	[36]
	Cs(VO) _{0.2} (PMo) _{0.5} (PW) _{0.5}	0,50	340	100	6,9	56,6	[37]
	1Cs(VO) _{0.2} PMoW	0,50	340	100	9,3	40,9	[37]
H _{0.1} Cs _{2.5} (VO) _{0.2} (PMo ₁₂ O ₄₀) _{0.25} (PW ₁₂ O ₄₀) _{0.75}	0,50	340	100	18,0	60,0	[37]	

4. CONCLUSÃO

Os catalisadores bifuncionais de V/H-zeólito, preparados por impregnação de V_2O_5 nos zeólitos ácidos de diferentes topologias, demonstraram ser muito ativos na desidratação oxidativa em fase gasosa de glicerol, obtendo altas conversões e produzindo principalmente acroleína e ácido acrílico. Entre estes catalisadores, os de topologias MWW e BEA resultaram em melhores desempenhos catalíticos, com seletividades para o ácido acrílico de cerca de 20%, mas observou-se uma deposição significativa de coque para estas mesmas topologias mais abertas. As técnicas de caracterização sugeriram que a produção de acroleína é favorecida nos catalisadores em que as densidades dos sítios ácidos são de cerca de $0,8 \text{ mmol.g}^{-1}$, mas o efeito da topologia do zeólito deve ser considerado. Por outro lado, as seletividades de ácido acrílico estão relacionadas à capacidade de uma topologia de zeólito específica para estabilizar o par redox V^{5+}/V^{4+} , como evidenciado por TPR- H_2 , DRS UV-vis e EPR, sugerindo que um mecanismo de Mars van Krevelen está ocorrendo. Tais catalisadores são promissores para usos práticos, mas parâmetros de reação como velocidade espacial e relação molar oxigênio/glicerol devem ser otimizados.

5. REFERÊNCIAS

1. PESTANA, C.F.M., GUERRA, A.C.O., FERREIRA, G.B., TURCI, C.C., MOTA, C.J.A. Oxidative Dehydration of Glycerol to Acrylic Acid over Vanadium-Impregnated Zeolite Beta, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, n. 1, p. 100-105, 2013.
2. PAGLIARO, M., CIRIMINNA, R., KIMURA, H., ROSSI, M., PINA, C.D. From Glycerol to Value-Added Products, *Angewandte Chemie International*, v. 46, p. 4434–4440, 2007.
3. BAGHERI, S., JULKAPLI, N.M., YEHYE, W.A. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.41, p. 113–127, 2015.
4. TALEBIAN-KIAKALAEH, A., AMIN, N.A.S., HEZAVEH, H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 40, p. 28–59, 2014.
5. KATRYNIOK, B., PAUL, S., DUMEIGNIL, F. Recent Developments in the Field of Catalytic Dehydration of Glycerol to Acrolein, *ACS Catalysis*, v. 3, p. 1819–1834, 2013.
6. CORMA, A., HUBER, G.W., SAUVANAUD, L., O'CONNOR, P. Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network, *Journal of Catalysis*, v. 257, p. 163–171, 2008.
7. CARRIÇO, C.S., CRUZ, F.T., SANTOS, M.B., PASTORE, H.O., ANDRADE, H.M.C., MASCARENHAS, A.J.S. Efficiency of zeolite MCM-22 with different SiO₂/Al₂O₃ molar ratios in gas phase glycerol dehydration to acrolein, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 181, p. 74–82, 2013.
8. DELEPLANQUE, J., DUBOIS, J.-L., DEVAUX, J.-F., UEDA, W. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts, *Catalysis Today*, v. 157, p. 351–358, 2010.
9. SANTOS, M.B., ANDRADE, H.M.C., MASCARENHAS, A.J.S. Reduced coke formation during the gas phase oxidative dehydration of glycerol over ferrierite zeolites synthesized in fluoride medium, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 223, p. 105–113, 2016.
10. CHIEREGATO, A., BASILE, F., CONCEPCIÓN, P., GUIDETTI, S., LIOSI, G., SORIANO, M.D., TREVISANUT, C., CAVANI, F., NIETO, J.M.L. Glycerol oxydehydration into acrolein and acrylic acid over W–V–Nb–O bronzes with hexagonal structure, *Catalysis Today*, v. 197, p.58–65, 2012.
11. LIU, R., WANG, T., CAI, D., JIN, Y. Highly Efficient Production of Acrylic Acid by Sequential Dehydration and Oxidation of Glycerol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, p. 8667–8674, 2014.

12. POSSATO, L.G., CASSINELLI, W.H., GARETTO, T., PULCINELLI, S.H., SANTILLI, C.V., MARTINS, L. One-step glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional zeolite catalysts, *Applied Catalysis A: General*, v. 492, p. 243–251, 2015.
13. MASSA, M., ANDERSSON, A., FINOCCHIO, E., BUSCA, G., LENRICK, F., WALLENBERG, L.R. Performance of ZrO₂-supported Nb- and W-oxide in the gas-phase dehydration of glycerol to acrolein, *Journal of Catalysis*, v. 297, p. 93–109, 2013.
14. OMATA, K., MATSUMOTO, K., MURAYAMA, T., UEDA, W. Direct oxidative transformation of glycerol to acrylic acid over Nb-based complex metal oxide catalysts, *Catalysis Today*, v.259, p. 205–212, 2015.
15. ROBSON, H., *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2001. 266 p.
16. GONZALEZ, G., GOMES, M.E., VITALE, G., CASTRO, G.R. Effect of Al content on phase transitions of zeolite MEL, *Microporous and Mesoporous Materials*, v.121, p.26–33, 2009.
17. TREACY, M.M.J., HIGGINS, J.B. *Collection of Simulated XRD Power Patterns for Zeolites*, 4th ed., Amsterdam: Elsevier, 2001.
18. RAMOS, F.S.O., MUNSIGNATTI, E.C.O., PASTORE, H.O. 2D–3D structures: The hydrothermal transformation of a layered sodium silicate, Na-RUB-18, into mordenite zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 177, p. 143–150, 2013.
19. DEROUANE, E.G., CHANG, C.D. Confinement effects in the adsorption of simple bases by zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 35, p. 425–433, 2000.
20. BRANDLE, M., SAUER, J. Acidity Differences between Inorganic Solids Induced by Their Framework Structure. A Combined Quantum Mechanics/Molecular Mechanics ab Initio Study on Zeolites, *Journal of the American Chemical Society*, v. 120, p. 1556–1570, 1998.
21. BIAGLOW, A.I., GORTE, R.J., WHITE, D. ¹³C NMR Studies of Acetone in Dealuminated Faujasites: A Probe for Nonframework Alumina, *Journal of Catalysis*, v. 150, p. 221–224, 1994.
22. LI, W., LUO, L., YAMASHITA, H., LABINGER, J.A., DAVIS, M.E. Synthesis and characterization of zeolite beta containing oxide clusters of antimony and vanadium, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 37, p. 57–65, 2000.
23. ARENA, F., FRUSTERI, F., PARMALIANA, A. Structure and dispersion of supported-vanadia catalysts. Influence of the oxide carrier, *Applied Catalysis A: General*, v.176, p. 189–199, 1999.
24. LEWANDOWSKA, A.E., BANARES, M.A., TIELENS, F., CHE, M., DZWIGAJ, S. Different Kinds of Tetrahedral V Species in Vanadium-Containing Zeolites Evidenced

by Diffuse Reflectance UV-vis, Raman, and Periodic Density Functional Theory, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, p. 19771–19776, 2010.

25. ALBUQUERQUE, A., PASTORE, H.O., MARCHESE, L. Vanadium-modified MCM-22 zeolite, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 158, p. 901–908, 2005.

26. DZWIGAJ, S., IVANOVA, E., KEFIROV, R., HADJIIVANOV, K., AVERSENG, F., KRAFFT, J.M., CHE, M. Remarkable effect of the preparation method on the state of vanadium in BEA zeolite: Lattice and extra-lattice V species, *Catalysis Today*, v. 142, p. 185–191, 2009.

27. DYREK, K., CHE, M. EPR as a Tool to Investigate the Transition Metal Chemistry on Oxide Surfaces, *Chemical Reviews*, v. 97, p. 305–332, 1997.

28. EL-MALKI, E.-M., MASSIANI, P., CHE, M. Introduction of vanadium species in β zeolite by solid-state reaction: spectroscopic study of V speciation and molecular mechanism, *Research on Chemical Intermediates*, v. 33, p. 749–774, 2007.

29. BARAN, R., MILLOT, Y., ONFROY, T., AVERSENG, F., KRAFFT, J.-M., DZWIGAJ, S. Influence of the preparation procedure on the nature and environment of vanadium in VSiBEA zeolite: XRD, DR UV-vis, NMR, EPR and TPR studies, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 161, p. 179–186, 2012.

30. LI, X., ZHANG, Y. Oxidative Dehydration of Glycerol to Acrylic Acid over Vanadium-Substituted Cesium Salts of Keggin-Type Heteropolyacids, *ACS Catalysis*, v. 6, p. 2785–2791, 2016.

31. YODA, E., OOTAWA, A. Dehydration of glycerol on H-MFI zeolite investigated by FT-IR, *Applied Catalysis A: General*, v. 360, p. 66–70, 2009.

32. YUN, Y.S., LEE, K.R., PARK, H., KIM, T.Y., YUN, D., HAN, J.W., YI, J. Rational Design of a Bifunctional Catalyst for the Oxydehydration of Glycerol: A Combined Theoretical and Experimental Study, *ACS Catalysis*, v. 5, p. 82–94, 2015.

33. DIALLO, M.M., MIJOIN, J., LAFORGE, S., POUILLOUX, Y. Preparation of Fe-BEA zeolites by isomorphous substitution for oxidehydration of glycerol to acrylic acid, *Catalysis Communications*, v. 79, p. 58–62, 2016.

34. LIU, L., WANG, B., DU, Y., ZHONG, Z., BORGNA, A. Bifunctional $\text{Mo}_3\text{VO}_x/\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for one-step conversion of glycerol to acrylic acid: Catalyst structural evolution and reaction pathways, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 174–175, p. 1–12, 2015.

35. CHEREGATO, A., SORIANO, M.D., BASILE, F., LIOSI, G., ZAMORA, S., CONCEPCIÓN, P., CAVANI, F., LÓPEZ NIETO, J.M.L. One-pot glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional catalysts: Focus on the influence of the reaction parameters in respect to the catalytic performance, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 150–151, p. 37–46, 2014.

36. SHEN, L., YIN, H., WANG, A., LU, X., ZHANG, C. Gas phase oxidehydration of glycerol to acrylic acid over Mo/V and W/V oxide catalysts, *Chemical Engineering Journal*, v. 244, p. 168–177, 2014.
37. SORIANO, M.D., CONCEPCIÓN, P., LÓPEZ NIETO, J.M., CAVANI, F., GUIDETTI, S., TREVISANUT, C. Tungsten-Vanadium mixed oxides for the oxidehydration of glycerol into acrylic acid, *Green Chemistry*, v. 13, p. 2954–2962, 2011.

CAPÍTULO 3

DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA DO GLICEROL A ÁCIDO ACRÍLICO SOBRE CATALISADORES BIFUNCIONAIS DERIVADOS DO ZEÓLITO H-ZSM-5 IMPREGNADOS COM METAIS DE TRANSIÇÃO (V, Mo e/ou W)

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, a produção de biodiesel em 2017 alcançou 4,29 bilhões de litros¹, ou o equivalente a um aumento de 10,6% quando comparado a 2016. Tal crescimento foi possível uma vez que a capacidade instalada das fábricas brasileiras produtoras de biodiesel é de cerca de 20.480 m³/dia, segundo dados da ANP,² restando tão somente uma melhoria do cenário econômico com a consequente circulação de mercadorias para que um novo incremento no consumo do combustível seja verificado em 2018.

Em decorrência da quantidade de glicerol formado como coproduto na reação de produção do biodiesel e, principalmente, levando-se em conta que o mercado local não absorve todo o excedente gerado, pesquisas vêm sendo desenvolvidas no intuito de utilização deste excesso de maneira a causar o menor impacto ambiental possível⁴. Acrescente-se ainda que como consequência da utilização deste mais novo “*building block*”, poderá haver uma melhoria da balança comercial do país, devido a diminuição de importações de produtos químicos não disponíveis, ou disponibilizados em quantidade abaixo da demanda atual da sociedade brasileira.

Neste sentido, várias pesquisas vêm sendo feitas visando à produção de substâncias de alto valor agregado a partir do glicerol, a exemplo do gás de síntese, epícloridrina, acroleína e glicerol terc-butil éter. Não menos importante, a produção de ácido acrílico também merece destaque⁴.

Entre janeiro a agosto de 2017 o Brasil importou cerca de 7.930 toneladas de ácido acrílico⁵, quantidade que representa 14% do total importado em 2014, em decorrência também da entrada em operação da fábrica da BASF no Polo

petroquímico de Camaçari. Registre-se, entretanto, que o ácido acrílico ali produzido provém do propeno⁶, uma fração oriunda da destilação do petróleo.

Várias pesquisas vêm sendo feitas visando à produção de ácido acrílico a partir do glicerol. Busca-se na maioria delas a produção direta, efetivando-se em uma única etapa as reações de desidratação do glicerol a acroleína e a posterior oxidação desta a ácido acrílico⁷. Com relação ao catalisador empregado, verifica-se que tais pesquisas, em sua grande maioria, utilizam heteropoliácidos⁸⁻⁹, óxidos mistos¹⁰⁻¹⁶ ou catalisadores suportados^{7,17-26}.

Os heteropoliácidos (HPAs) são catalisadores com propriedades preponderantemente ácidas⁸. Eles pertencem a um grupo de compostos que podem ainda ter em sua composição metais a exemplo de Cu, Mo e/ou W. Apresentam ainda propriedades redox e podem ser usados em muitos processos catalíticos, homogêneos e heterogêneos⁹. HPAs têm inúmeras vantagens como catalisadores que os tornam economicamente e ambientalmente atraentes, são atualmente utilizados em uma série de processos incluindo oxidação seletiva, hidratação de olefinas, polimerização de tetrahidrofurano⁹. Contudo, uma das grandes desvantagens no uso de HPA é a baixa estabilidade térmica destes sólidos¹⁰. Como a reação de desidratação oxidativa do glicerol gera quantidades significativas de coque, e como ainda o processo industrial de baixo custo implica em reuso do catalisador através da queima do coque gerado, a escolha de um destes HPAs como catalisador implicaria no descarte de parte do material catalítico usado sempre após um ciclo de reação, em função da impossibilidade de regeneração feita através da queima de coque.

No que diz respeito aos óxidos mistos, muito embora não se tenha encontrado na literatura referências quanto a problemas relacionados à estabilidade térmica destes materiais, até então as pesquisas não conseguiram identificar algum catalisador óxido que possibilite altos rendimentos a ácido acrílico na reação de desidratação oxidativa do glicerol, o que já não ocorre com relação à etapa de desidratação para formação da acroleína¹⁰⁻¹³.

A desvantagem destes óxidos enquanto catalisadores estaria relacionada à necessidade do uso de dois reatores em série, ou um único reator com dois leitos distintos, um para desidratação e outro para oxidação, o que mais uma vez aumentaria

os custos de implantação e operação de uma planta industrial projetada para a produção de ácido acrílico a partir do glicerol^{14,15}.

Destaca-se, contudo, a pesquisa realizada por Soriano *et al.*¹⁶ que também estudaram a reação de desidratação oxidativa utilizando óxidos mistos de tungstênio e vanádio obtendo 25% de seletividade a ácido acrílico. A função ácida seria promovida pelo óxido de tungstênio (acidez do tipo Brønsted) e a função redox promovida pelo íon vanádio, quando incorporado à estrutura do mesmo óxido de tungstênio. A melhor relação encontrada entre $V/(V+W)$ ficou no intervalo de 0,12 e 0,21. Eles reportaram que durante a reação, em função do teor de oxigênio presente, o V^{4+} foi oxidado a V^{5+} causando diminuição na seletividade a ácido acrílico à medida que a reação avançava.

Por fim, os catalisadores zeolíticos contendo metais de transição sugerem bons rendimentos a ácido acrílico. Adicionalmente, suportam valores mais elevados de WHSV, o que se traduz em uma maior eficiência, que alinhada à possibilidade de regeneração do catalisador resulta em um conjunto de características promissoras quanto a escolha destes materiais^{7,17-26}.

É importante salientar os efeitos causados pela formação de coque sobre a reação de desidratação do glicerol.

Carriço *et al.*²⁵ estudaram a desidratação em fase gasosa do glicerol utilizando como catalisador o MCM-22 com diferentes razões molares SiO_2/Al_2O_3 . A conversão do glicerol e a seletividade à acroleína aumentaram com o avanço da temperatura de reação de 280°C a 320°C. Foi observado que o rendimento a acroleína aumentou com a quantidade de água na alimentação do reator. O resultado mostrou que a desidratação do glicerol a acroleína é dependente da densidade dos sítios ácidos e da área superficial externa do zeólito MCM-22. Os pesquisadores verificaram que o principal mecanismo de desativação do catalisador é o bloqueio dos poros pela formação de depósitos de coque, que podem ser facilmente removidos pela queima em uma atmosfera oxidante.

Carriço *et al.*²⁶ também estudaram a reação de desidratação do glicerol utilizando zeólitos de topologia MWW (MCM-22, MCM-36 e ITQ-2) com razão SiO_2/Al_2O_3 igual a 30. Os resultados mostraram que os catalisadores derivados de precursores do tipo MWW são ativos e seletivos na reação em fase gasosa de desidratação de glicerol para produção de acroleína. O ITQ-2 mostrou maior

seletividade para acroleína devido às propriedades texturais em comparação com MCM-22. Por outro lado, o MCM-36 apresentou maior conversão do glicerol, porém menor seletividade para acroleína. O principal mecanismo de desativação é a formação de coque, embora o catalisador ITQ-2 possa ser regenerado pela queima sob condições oxidativas. Entre os catalisadores pesquisados, o ITQ-2 foi considerado pelos autores com o candidato mais promissor.

Santos *et al.*²⁴ utilizando o zeólito ferrierita, verificaram que sob determinadas condições de preparação este zeólito é ativo na desidratação de glicerol em fase gasosa e com alimentação de ar sintético, apresenta alta conversão e seletividade a acroleína, apesar de sua baixa acidez. Devido a esta baixa acidez, os autores reportam que tal catalisador apresenta menor desativação por deposição de coque que outros catalisadores zeolíticos relatados na literatura. Os zeólitos sintetizados em meio fluoreto foram estáveis em reações de longa duração, sugerindo que estes materiais são catalisadores promissores para produção de acroleína.

Silva *et al.*³⁰ demonstraram que em condições de desidratação oxidativa e operando em altas velocidades espaciais, as topologias zeolíticas MWW e BEA possuem a capacidade de estabilizar o par redox V^{5+}/V^{4+} , maximizando a seletividade a ácido acrílico, sem, no entanto, ultrapassar 25%.

Possato *et al.*²¹ observaram que o uso do $VOSO_4$ como precursor de vanádio na preparação de catalisadores $V_2O_5/H-ZSM-5$ resulta em maiores rendimentos a ácido acrílico, em decorrência de favorecer a concentração de íons V^{4+} em equilíbrio com V^{5+} . Entretanto, os resultados catalíticos não superam os 25% de seletividade registrados para os catalisadores $V_2O_5/H-Beta$ ^{17,30} ou $V_2O_5/H-MCM-22$ ³⁰.

Desta forma, os objetivos principais deste trabalho são avaliar o efeito do uso de outros metais de transição (Mo e/ou W) que, individualmente ou em par com o vanádio, impregnados no zeólito H-ZSM-5 (escolhido por produzir menos coque quando comparado aos zeólitos BEA e MWW, conforme tabela 2-4 e por ser comercialmente mais disponível), possam maximizar o rendimento a ácido acrílico na reação de desidratação oxidativa do glicerol. Além disso, deseja-se estudar os parâmetros de processos, especialmente temperatura, tempo espacial e concentração de oxigênio, que maximizem a obtenção do ácido acrílico.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores V/H-ZSM-5, Mo/H-ZSM-5, Mo,V/H-ZSM-5, W/H-ZSM-5, W,V/H-ZSM-5 foram preparados por impregnação úmida em evaporador rotativo, a 65°C, 30 rpm sob pressão reduzida até a completa evaporação da água. Foram utilizados como precursores o zeólito H-ZSM-5 comercial (Zeolyst, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$), metavanadato de amônio, NH_4VO_3 , heptamolibdato de amônio, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, e paratungstato de amônio, $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. As soluções foram acidificadas com 5 gotas de ácido nítrico concentrado (HNO_3) para evitar a hidrólise e favorecer a solubilização dos precursores. Após a impregnação, as amostras foram secas em evaporador rotativo, a 65°C, 30 rpm e pressão reduzida, calcinadas a 500°C, durante 3h, sob vazão de ar ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Os teores nominais empregados no planejamento dos catalisadores foram de 5% para os elementos V, Mo e W.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

2.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram coletados em um aparelho Shimadzu WRD-6000, operando com uma radiação $\text{CuK}\alpha$ a uma voltagem de 40kV, corrente de 30mA e monocromador de grafite, na região de $1,4^\circ$ a $50^\circ 2\theta$ numa velocidade de varredura de 2°min^{-1} . Os perfis de difração de raios-X das amostras foram comparados aos padrões disponíveis na base de dados da IZA – International Zeolite Association²⁷ e do ICSD – Inorganic Crystal Structure Database²⁸.

2.2.2 Análise Elementar (EDX)

A análise elementar foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDX). Foi utilizado um equipamento Shimadzu EDX-720,

operando com fonte de radiação de ródio em 15 kV (Na a Sc) ou 50 kV (Ti a U) e fenda colimadora de 10 mm. As amostras foram analisadas na forma de pó em suportes de polipropileno com diâmetro de 5 mm, vedados com filme de polipropileno de 5 µm de espessura.

2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (MEV/EDS)

Para realização das análises, as amostras foram colocadas em um suporte de aço inox, sobre uma fita de carbono, em seguida metalizadas com vapor de ouro por aproximadamente 5 minutos sob vácuo, em um metalizador Shimadzu IC 50, operando numa corrente de 4 mA, tensão de 1 kV. As micrografias foram coletadas em diferentes magnificações, usando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS-550, com aceleração de voltagem de 7 a 15 kV. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (MEV/EDS) foram realizadas em um microscópio JEOL modelo JSM-6610LV.

2.2.4 Dessorção Termoprogramada de NH₃ (TPD-NH₃)

Os perfis de dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃) foram obtidos através do equipamento Shimadzu TGA-50 sendo utilizados em média 12 mg da amostra que são pré-tratadas a 300°C por 60 min sob vazão de hélio (25 mL min⁻¹). Posteriormente, a amostra é resfriada até a temperatura ambiente a fim de remover espécies fisissorvidas da superfície do material. Em seguida, inicia-se a etapa de quimissorção sob vazão de 25 mL.min⁻¹ de 10% de amônia em hélio na temperatura ambiente por 1 hora. Após a quimissorção, o sistema é então purgado com hélio a temperatura ambiente por 1 hora (25 mL min⁻¹). Para eliminar as moléculas de amônia fisissorvida na amostra, realiza-se um tratamento térmico a 150°C durante 1 hora também sob vazão de hélio (25 mL.min⁻¹) e logo depois a amostra é resfriada até a temperatura ambiente. A análise de dessorção termoprogramada é então feita a partir do aquecimento da amostra da temperatura ambiente até 1000°C numa taxa de 10°C min⁻¹ sob vazão de hélio (25 mL.min⁻¹).

Os picos de dessorção de amônia são classificados como fracos nas temperaturas abaixo de 200°C. Para temperaturas entre 200 e 350°C são classificados como de força média e, entre 350 a 600°C, como sítios ácidos fortes^{31,32}.

2.2.5 Redução Termoprogramada usando H₂ (TPR-H₂)

A redução termoprogramada usando H₂ consiste de um pré-tratamento inicial da amostra, a 350°C por 1h sob vazão de ar sintético (30 mL min⁻¹), cuja finalidade é remover a umidade e possíveis compostos voláteis presentes na referida amostra, além de certificar-se que o material esteja completamente oxidado. Após o pré-tratamento, a amostra é resfriada e então submetida a uma mistura redutora de 10% de hidrogênio em hélio a 30 mL.min⁻¹ e aquecida até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Os experimentos foram conduzidos em uma unidade multipropósito acoplada a um analisador de gases com espectrômetro de massas quadrupolar da Pfeiffer Vacuum, modelo QMS 220 M. A concentração de hidrogênio na saída do reator foi monitorada através do sinal do fragmento de massa $m/z = 2$.

2.2.6 Análise Textural

As isotermas de adsorção de nitrogênio dos materiais foram obtidas através do equipamento da Micromeritics ASAP 2020, a -196°C, utilizando os métodos BJH e t-plot para obter o volume e diâmetro de microporos. As amostras foram pré-tratadas a 350°C por 3 horas sob vácuo (2 µm de mercúrio), com o objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra.

2.2.7 Espectroscopia com Reflectância Difusa no UV-vis (DRS)

Os espectros foram coletados em um espectrômetro Thermo-Fischer Scientific Evolution 600 Uv-vis, operado com um acessório Praying Mantis da Harrick, na faixa de 190 a 900 nm. O método da primeira derivada foi usado para determinar as energias de *band gap* (E_g). Esta técnica é utilizada a fim de obter informações sobre a estrutura eletrônica dos catalisadores, através das absorções que ocorrem na região

do UV-visível. As bandas observadas estão relacionadas com as transições entre níveis eletrônicos, podendo informar sobre o estado de valência e coordenação dos íons de metais de transição presentes nos catalisadores. Além disso, com o DRS também é possível medir a energia de band gap, a partir da análise das espécies dos metais presentes no interior do sistema poroso do zeólito²⁹.

2.2.8 Ressonância de Spin Eletrônico (ESR)

Os espectros de ressonância de spin eletrônico ESR das amostras impregnadas com vanádio e/ou molibdênio e tungstênio foram coletados em tubos de quartzo (largura de 0,3 mm) a 90 K (nitrogênio líquido) com um espectrômetro EMX da Bruker usando frequência de 100 kHz e amplitude de modulação padrão de 20 Gauss. Antes da análise, as amostras sólidas foram secas durante a noite a 100°C.

2.3 TESTES CATALÍTICOS

Todos os testes catalíticos foram avaliados em uma unidade de bancada por 10 h, empregando um reator vertical de leito fixo em vidro borossilicato e fluxo descendente, contendo cerca de 0,1 g de catalisador dispersos em pérolas de vidro, com placa de vidro sinterizado, sob vazão contínua do agente oxidante, conforme apresentado na Figura 9. O reator foi alimentado por uma solução aquosa de glicerol a 36,6% com o auxílio de uma bomba peristáltica.

Os produtos reacionais foram coletados em intervalos de 1 hora num *trap* resfriado contendo 10 mL de solução de hidroquinona 0,1%, cujo objetivo foi impedir a polimerização da acroleína em meio aquoso. Em seguida, os produtos da reação foram analisados por cromatografia a gás, sem etapa prévia de extração, num cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500, operado com detector de ionização de chama (CG-FID) e coluna CPWax (15 m X 0,42 mm X 1,2 mm). A injeção foi feita utilizando um volume de 1 µL, no modo splitless, empregando hélio como gás de arraste.

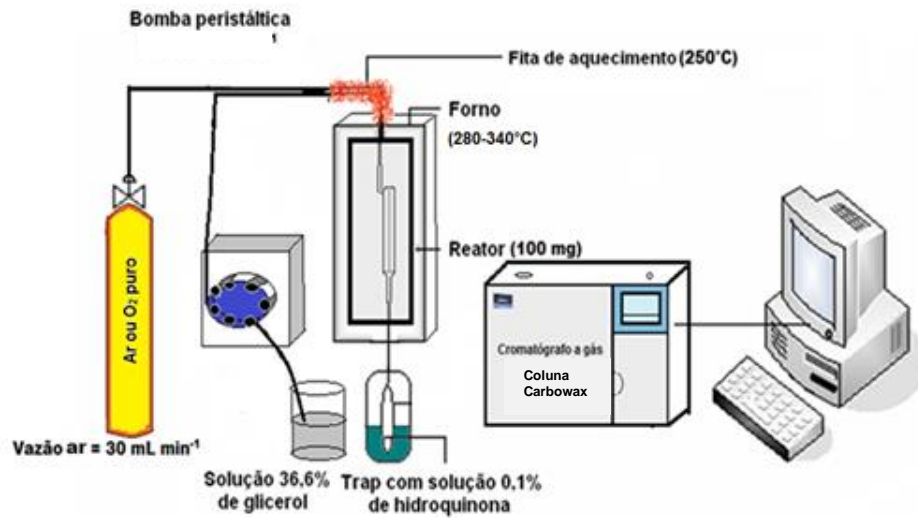


Figura 3-1. Fluxograma experimental do teste catalítico

As equações utilizadas para determinar as conversões, seletividades e rendimentos foram:

$$\chi_{glicerol}(\%) = \left| \frac{n_{glicerol,entrada} - n_{glicerol,saída}}{n_{glicerol,entrada}} \right| \times 100 \quad (1)$$

$$S_{seletividade}(\%) = \frac{n_{produto,formado}}{n_{glicerol,consumido}} \times 100 \quad (2)$$

$$\eta_{rendimento}(\%) = \frac{seletividade \times conversão}{100} \quad (3)$$

Em que $n_{glicerol,entrada}$ indica a quantidade de glicerol a montante do reator, $n_{glicerol,saída}$ indica a quantidade de glicerol a jusante do reator, $n_{produto,formado}$ é a quantidade de matéria de um dado produto nos efluentes e $n_{glicerol,consumido}$ é a quantidade de matéria de glicerol que foi consumido durante a reação catalítica.

Inicialmente, avaliou-se o desempenho dos catalisadores V/H-ZSM-5, Mo/H-ZSM-5, Mo,V/H-ZSM-5, W/H-ZSM-5, W,V/H-ZSM-5, na temperatura de 320°C, empregando vazão de ar sintético de 30 mL.min⁻¹. Para o catalisador que apresentou melhor desempenho foram estabelecidas condições para avaliação mediante os seguintes parâmetros reacionais: i) temperatura de reação (280, 300, 320, 340 e 360

°C), ii) agente oxidante (20, 50 e 100% de O₂), iii) razão W/F (W/F= 14, 19 e 37 g.s.mmol⁻¹).

2.3.1 Teste de estabilidade e reciclagem

Os testes de estabilidade e reciclagem foram realizados com o catalisador que apresentou o melhor desempenho na reação de desidratação oxidativa do glicerol. No teste de estabilidade foram utilizados cerca de 0,1 g do catalisador, na temperatura de 340°C, com vazão de solução de glicerol a 36% de 2,2 mL.min⁻¹ e O₂ puro a vazão de 30 mL.min⁻¹ com duração de 24 h.

O teste de reciclagem foi realizado nas mesmas condições do teste de estabilidade, sendo empregados ciclos de 10 h seguidos de pré-tratamento a 500°C, durante 1h, sob vazão de 50 mL min⁻¹ de ar sintético, para eliminar os depósitos de coque. Os produtos reacionais foram coletados e analisados como descrito anteriormente.

2.3.2 Caracterização dos materiais pós-teste

Após os testes catalíticos os catalisadores foram caracterizados por termogravimetria (TG/DTG) cuja finalidade é quantificar o teor de coque formado durante a reação. A análise termogravimétrica (TG/DTG) das amostras pós-teste foram conduzidas em um equipamento Shimadzu TGA-50 numa faixa de temperatura de 25 a 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ sob vazão de ar sintético de 50 mL.min⁻¹.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas de raios X do zeólito H-ZSM-5 antes e após impregnação com os metais de transição são exibidos na Figura 3-2. A impregnação não provocou alterações significativas na estrutura cristalina do material, houve apenas uma pequena redução na intensidade dos picos após a inserção dos metais vanádio e molibdênio ou tungstênio, provavelmente devido ao depósito dos óxidos destes metais³⁰⁻³².

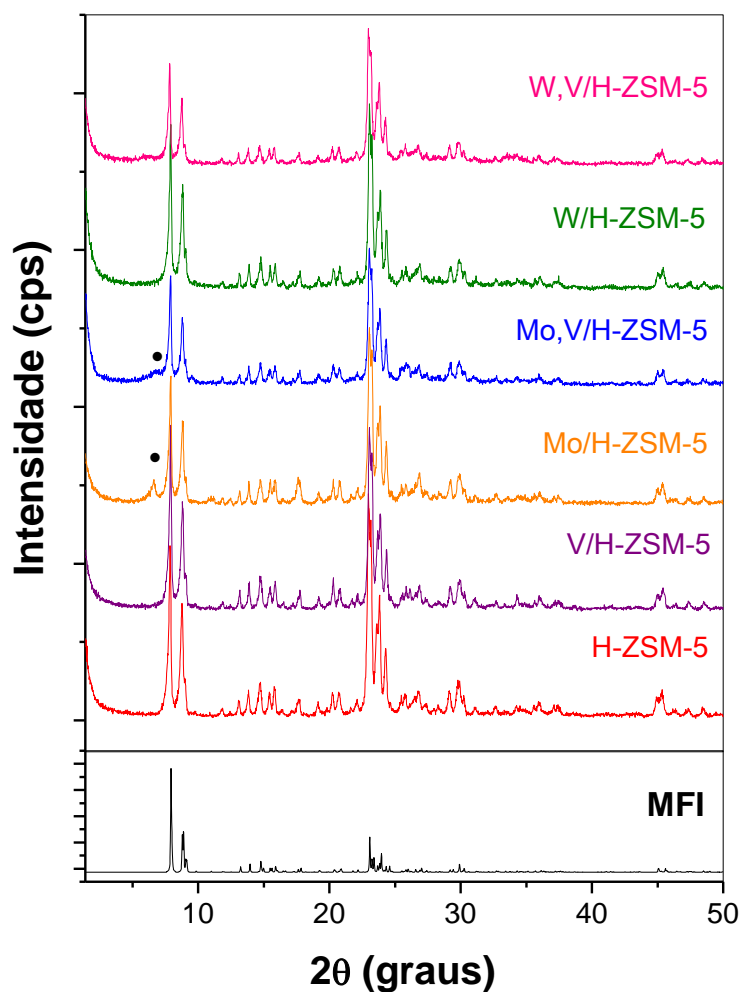


Figura 3-2. Difratogramas de raios X do zeólito H-ZSM-5: puro e impregnado com os respectivos metais de transição

A partir da análise da Figura 3-2 verifica-se que não há presença de picos referentes ao V_2O_5 , também não são visíveis picos de WO_3 sugerindo uma dispersão destas espécies na superfície interna e externa do zeólito^{30,34}. Contudo, após a impregnação de molibdênio nos materiais H-ZSM-5 e V/H-ZSM-5 percebe-se um pico localizado na região de $2\theta = 6,64^\circ$ atribuído a espécie MoO_3 ³³ que provavelmente está segregada na superfície do catalisador, sendo possível ser detectada pelo DRX. No catalisador MoV/H-ZSM-5 observa-se um alargamento deste pico, provavelmente por causa da diminuição do tamanho de cristalito, devido à interação entre os óxidos de vanádio e molibdênio.

3.2. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDX)

Os valores dos teores experimentais, obtidos por Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia, para as amostras de partida e após a impregnação de vanádio e/ou molibdênio ou tungstênio encontram-se na Tabela 3-1.

Tabela 3-1. Análise elementar por EDX das amostras de H-ZSM-5 e impregnadas com seus respectivos metais de transição

AMOSTRA	EXPERIMENTAL			
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	V (%)	W (%)	Mo (%)
H-ZSM-5	22,5	-	-	-
V/H-ZSM-5	22,5	4,1	-	-
Mo/H-ZSM-5	26,8	-	-	5,1
Mo,V/H-ZSM-5	26,7	4,3	-	6,0
W/ZSM-5	24,1	-	4,7	-
W,V/H-ZSM-5	26,5	4,6	5,9	-

Na Tabela 3-1 observa-se que o valor experimental da razão molar SiO₂/Al₂O₃ do zeólito H-ZSM-5 está próximo ao nominal (SiO₂/Al₂O₃ = 23), conforme indicado pelo fabricante Zeolyst³⁵. A impregnação com os metais de transição também não afetou significativamente esta razão, as pequenas diferenças encontradas nesses valores estão dentro do erro experimental da análise³⁶. Os valores das razões SiO₂/Al₂O₃ mais elevadas nas amostras contendo Mo e W, podem ser resultado da interferência espectral das linhas MoL α e WM α com a linha SiK α ³⁷. Os valores

experimentais dos teores de metais estão próximos aos valores nominais, que são de 5% para os metais Mo, V, e W. Com base nos valores experimentais foram estimadas as razões molares $V/Mo = 1,4$ ($V/V+Mo = 0,57$) e $V/W = 2,7$ ($V/V+W = 0,73$) para os catalisadores Mo,V/H-ZSM-5 e W,V/H-ZSM-5 respectivamente.

Jekerwtz et al¹³ em suas pesquisas reportaram que, para a etapa de oxidação, a melhor relação $V/(V+W)$ encontrada situou-se entre 0,12 a 0,21, para uma seletividade a ácido acrílico de 25%, abaixo portanto dos valores encontrados neste trabalho.

3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para todas as amostras, estão dispostas na Figura 3-3. Os materiais são formados por um aglomerado sem forma definida, os quais são compostos por um conjunto de cristalitos prismáticos cujas dimensões são variadas, característico do zeólito H-ZSM-5 comercial fornecido pelo fabricante Zeolyst^{35,39}.

Não foram observadas mudanças significativas após as impregnações com vanádio (Figura 3-3b)³⁰, molibdênio (Figura 3-3c)⁴⁰, tungstênio (Figura 3-3e), bem como na amostra contendo vanádio e tungstênio (Figura 3-3f). Quando comparadas com o material na forma ácida (Figura 3-3a)³⁹, sugere-se que os respectivos óxidos estão no interior dos poros do zeólito H-ZSM-5 ou finamente dispersos na superfície.

No material Mo,V/H-ZSM-5 (Figura 3-3d), além dos cristalitos prismáticos, também são observadas partículas em forma de agulhas, características do MoO_3 , provavelmente devido a maior quantidade deste óxido na superfície do suporte⁴¹⁻⁴³. Este resultado confirma a formação de fase segregada de MoO_3 , como detectada por difratometria de raios X.

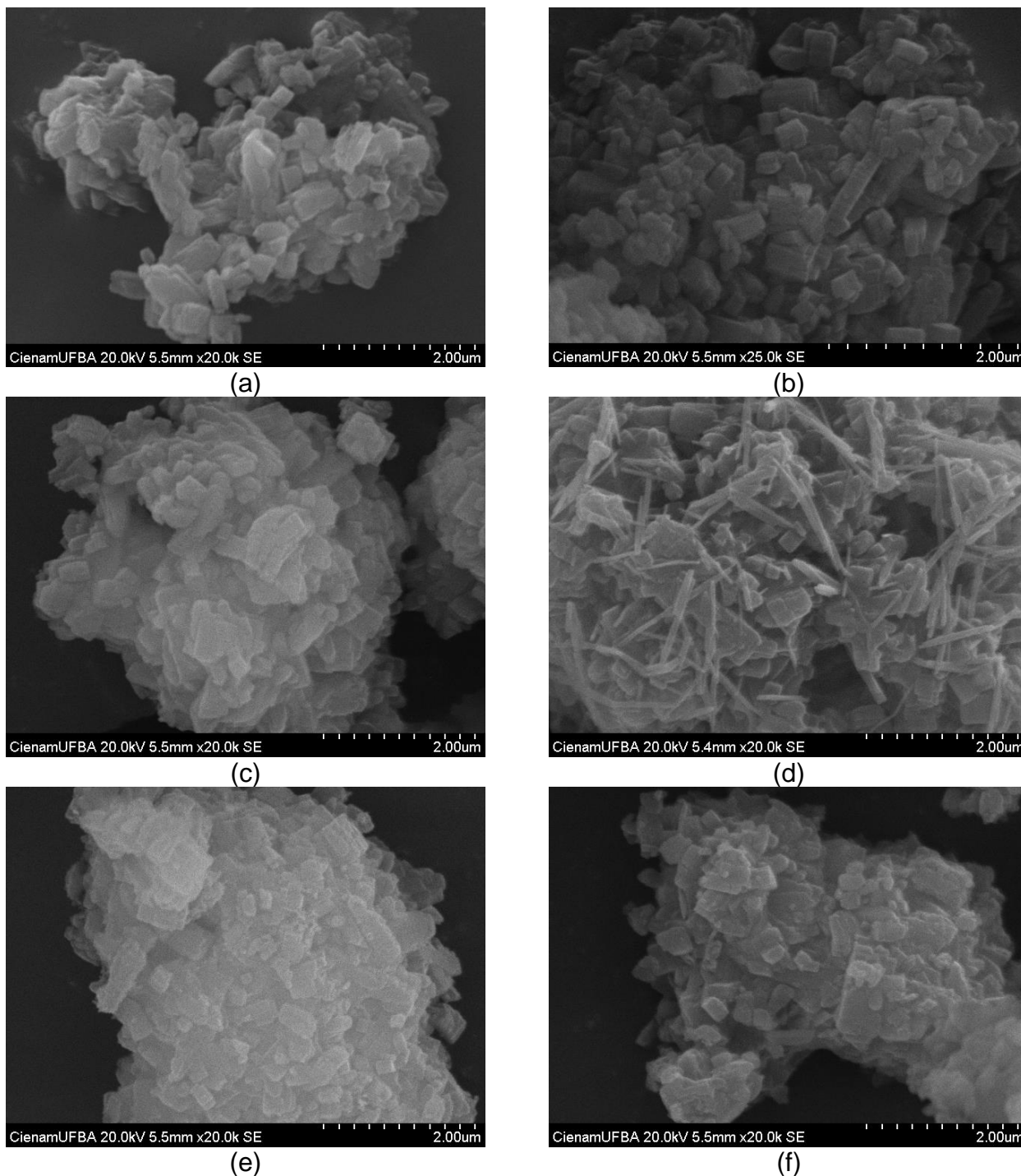


Figura 3-3. Microscopia eletrônica de varredura dos materiais: (a) H-ZSM-5, (b) V/H-ZSM-5, (c) Mo/H-ZSM-5, (d) Mo,V/H-ZSM-5, (e) W/H-ZSM-5 (f) W,V/H-ZSM-5 com aumento de 20.000 vezes (a,c,d,e,f) e 25000 vezes (b).

3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROMETRIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (MEV/EDS)

As Figuras 3-4 a 3-8 apresentam os mapeamentos da superfície para os catalisadores de vanádio, tungstênio e molibdênio suportados em H-ZSM-5. Vale destacar que a técnica de EDS é de mapeamento na microscopia e, portanto, sensível ao campo analisado, ou seja, depende da área em que se está mapeando a concentração do elemento pesquisado. O ideal para esta técnica seria fazê-la em vários campos da amostra para, em seguida, encontrar-se um valor médio dos resultados alcançados. Adicionalmente, ela não é uma técnica totalmente superficial pois os raios X produzidos possuem certa penetração na superfície da amostra, fazendo com que o resultado encontrado não se traduza unicamente em concentração superficial do elemento analisado⁴⁴.

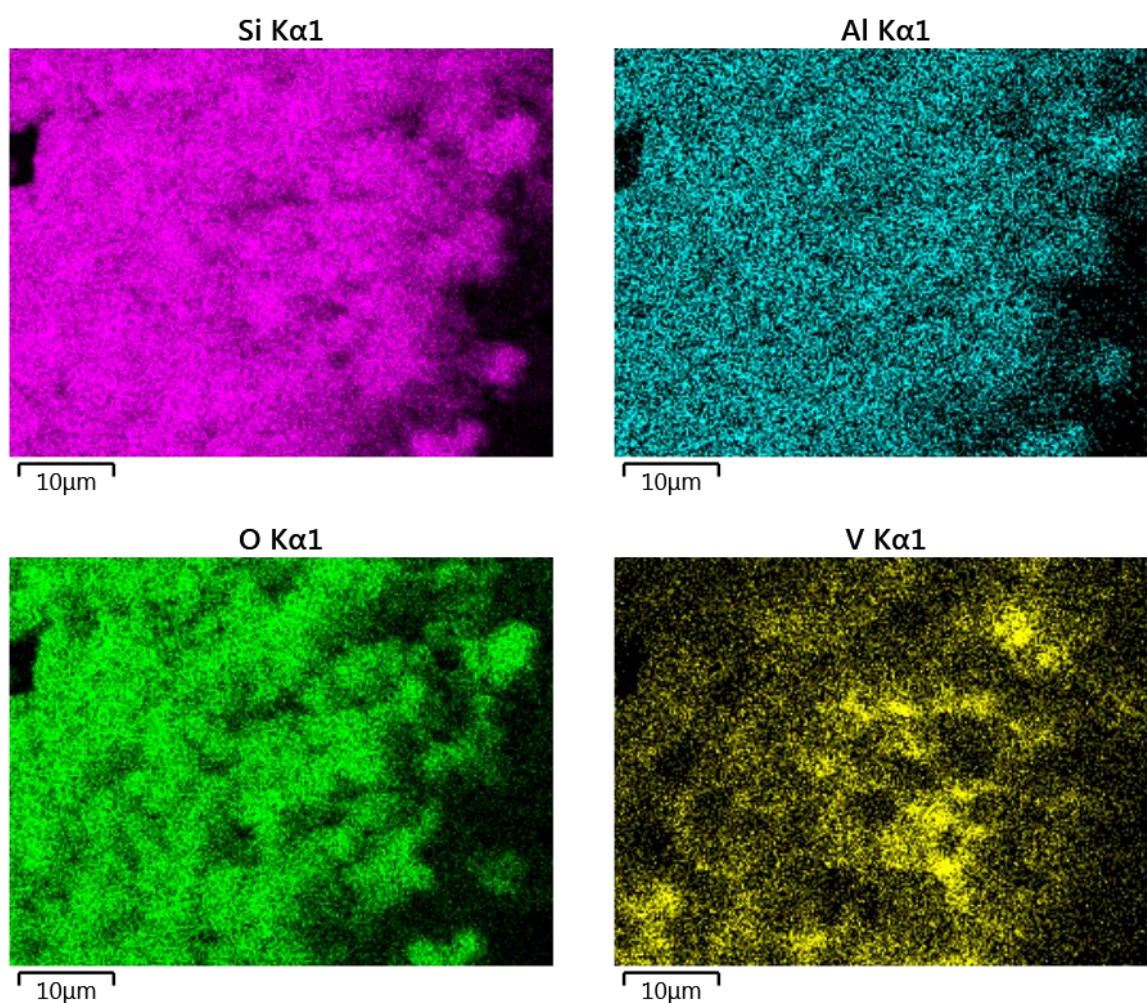


Figura 3-4. Mapeamento da superfície do catalisador V/H-ZSM-5

Conforme Tabela 3-2, os valores da quantificação de silício (Si), alumínio (Al) e oxigênio (O) são muito semelhantes para todas as amostras analisadas, pois são componentes da base do catalisador, que é o zeólito H-ZSM-5. Logo, estes elementos estão bem dispersos na superfície dos catalisadores. A discussão mais aprofundada será enfatizada apenas para os metais de transição que foram suportados.

Tabela 3-2. Quantificação da superfície catalítica mapeada por EDS.

Elementos	V/H-ZSM-5 (Wt%)	Mo/H-ZSM-5 (Wt%)	Mo,V/H-ZSM-5 (Wt%)	W/H-ZSM-5 (Wt%)	W,V/H-ZSM-5 (Wt%)
O	58,17	56,80	56,88	56,70	56,73
Al	2,96	3,01	2,94	3,04	3,07
Si	32,79	34,54	32,38	35,07	35,93
Mo	-	4,49	4,44	-	-
W	-	-	-	4,94	2,44
V	5,81	-	3,35	-	1,66
Total:	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

No catalisador V/H-ZSM-5 (Figura 3-4), o vanádio encontra-se disperso na superfície externa, porém não há uma distribuição uniforme apresentando algumas regiões com maior concentração de vanádio superficial, sugerindo que parte deste metal não tenha migrado para os poros do zeólito e sua concentração na superfície externa analisada tenha ficado maior que a bulk. A Tabela 3-2 mostra a concentração do vanádio em 5,81% na superfície catalítica enquanto a concentração total deste mesmo elemento foi mapeada em 4,1%. Desta forma, boa parte do vanádio encontra-se na superfície externa deste catalisador.

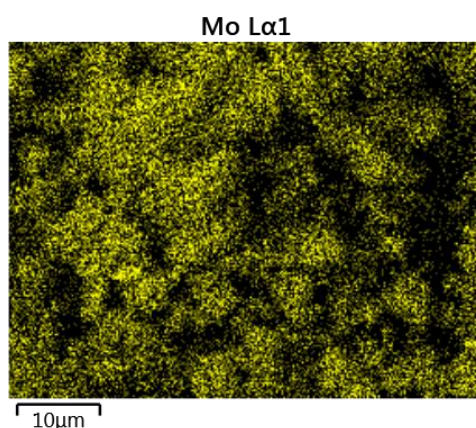


Figura 3-5. Mapeamento da superfície do catalisador Mo/H-ZSM-5.

A Figura 3-5 mostra o mapeamento da superfície do catalisador Mo/H-ZSM-5. É possível perceber que há uma boa concentração de molibdênio confirmando o que foi observado no EDX, além disto, a distribuição de molibdênio encontra-se mais dispersa quando comparada ao vanádio da Figura 3-4 e Tabela 3.2

O mapeamento do catalisador MoV/H-ZSM-5 é apresentado nas Figuras 3-6. Verifica-se que o molibdênio se encontra mais disperso na superfície do catalisador, tendo sido encontrada uma maior concentração de molibdênio que de vanádio na superfície do mesmo, o que pode ser também confirmado a partir dos valores da quantificação dos mapeamentos apresentados na Tabela 3-2.

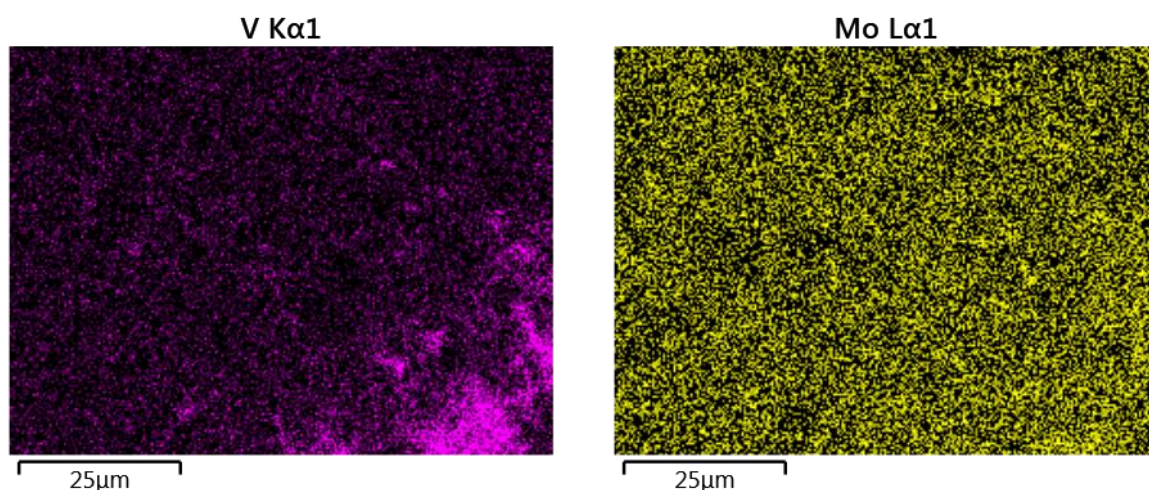


Figura 3-6. Mapeamento da superfície do catalisador MoV/H-ZSM-5.

No mapeamento da superfície do catalisador W/H-ZSM-5, apresentado na Figura 3-7, observa-se que a distribuição do tungstênio é uniforme e sua concentração é mais significativa quando comparada à concentração deste metal de transição no catalisador WV/H-ZSM5 mostrado na Figura 3-8, o que pode ser comprovado na Tabela 3-2.

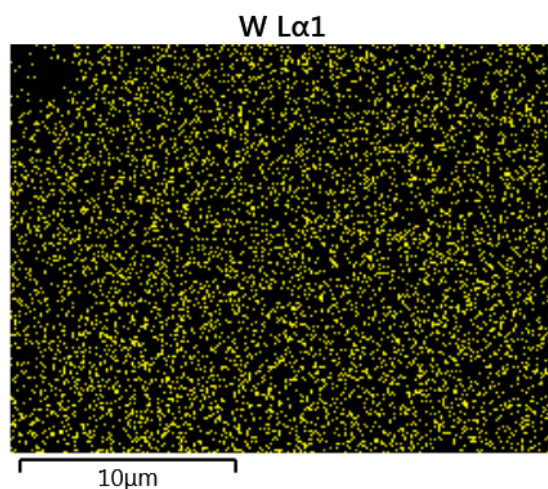


Figura 3-7. Mapeamento da superfície do catalisador W/H-ZSM-5.

Finalmente, o mapeamento da superfície do catalisador WV/H-ZSM-5 (Figura 3-8) é possível perceber que ambos os metais apresentam dispersões uniformes, embora também apresentem apenas algumas regiões onde se observam maiores concentração de vanádio, sugerindo que tanto o tungstênio quanto o vanádio estão nos poros do catalisador, como pode ser observado na quantificação apresentada na Tabela 3-2. Provavelmente, pelo fato dos metais estarem mais no interior do catalisador a reação de desidratação oxidativa será favorecida, pois os sítios ácidos e redox estarão mais próximos.

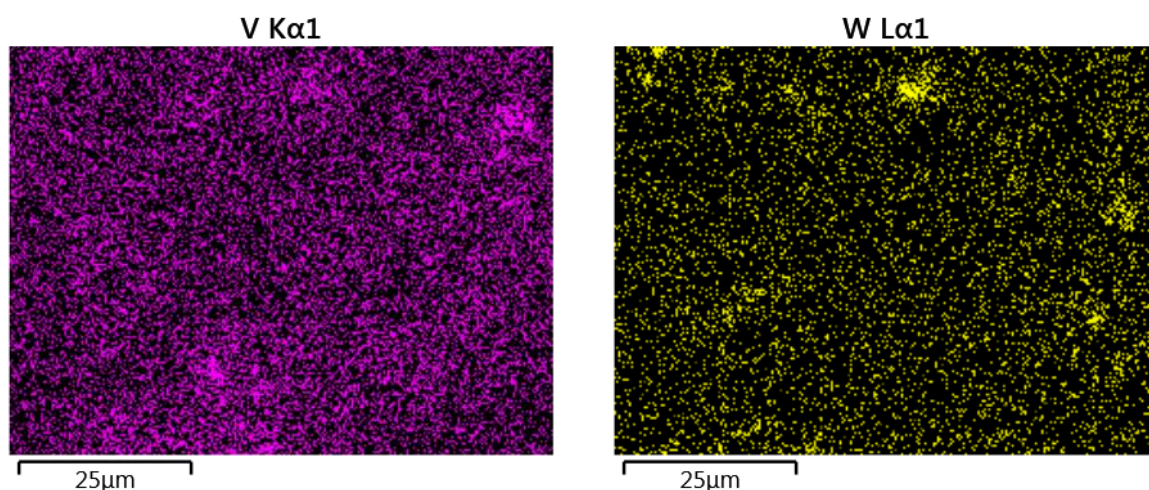


Figura 3-8. Mapeamento da superfície do catalisador WV/H-ZSM-5

3.5 ANÁLISE TEXTURAL

As isotermas de adsorção dos catalisadores são mostradas na Figura 3-9.

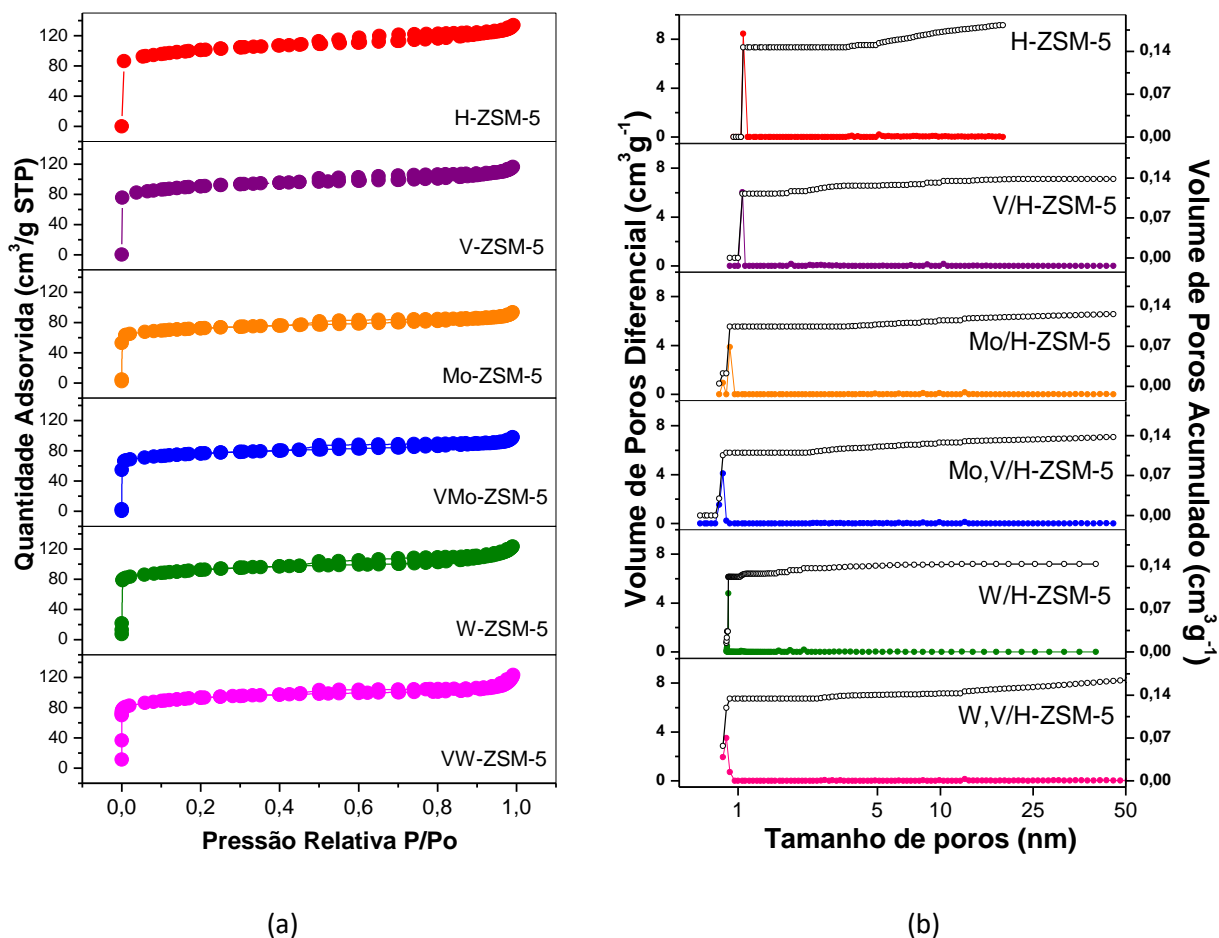


Figura 3-9. (a) Isotermas de adsorção do zeólito H-ZSM-5 ácido e impregnado com vanádio e/ou molibdênio ou tungstênio, (b) Distribuição de Poros por NLDFT.

Pode-se ver que todas as amostras apresentaram isotermas tipo I, com loop de histerese desprezível, características de materiais microporosos⁴⁵⁻⁴⁷. Atualmente a recomendação ao IUPAC assevera que a distribuição de poros seja feita, preferencialmente, através da Teoria Funcional da Densidade não Linear (NLDFT)⁵¹. A curva colorida na Figura 3-9 (b) mostra o volume de poros diferencial, já a curva em preto, o volume acumulado. Desta forma, o aumento de inclinação desta última curva em baixo diâmetro, seguido de platô, refere-se ao preenchimento de microporos (até 2 nm), e entre 2-50 nm (mesoporosidade). Há um aumento da inclinação em torno de 2 nm, mostrando com isto a presença de microporos, característicos do H-ZSM-5.

Áreas de superfície pelo método BET (Brunauer–Emmett–Teller) e volumes de microporos dos catalisadores produzidos são mostrados na Tabela 3-3. Observa-se que a área BET diminui com a impregnação do metal no H-ZSM-5. Tal diminuição pode ser atribuída ao bloqueio parcial ou entrada do metal nos poros e/ou cavidades do catalisador⁴⁰⁻⁵⁰. Registre-se que o método BET não é o mais adequado para avaliação textural de materiais microporosos⁵¹, embora seja o método mais empregado para avaliação de áreas superficiais.

O método t-plot, que calcula a área externa e de microporos com base na área BET, baseia-se na linearização das isotermas, independentemente do seu tipo, o que se traduz em propagação do erro intrínseco deste último método⁵². Portanto, as áreas de microporos determinadas por t-plot tendem a ser subestimadas.

Por outro lado, o método Dubinin-Radushkevich ou D-R, desenvolvido para materiais microporosos⁵², sugere valores mais realistas para áreas de microporos. Neste sentido, a área calculada para o H-ZSM-5 ($436 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) está bem próximo do valor nominal informado pelo fabricante³⁵ ($425 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

O método BJH, por sua vez, é um método de cálculo para mesoporosidade, mostrando valores pequenos de volume médio de mesoporos secundários gerados pelo empilhamento de partículas⁵².

No método NLDFT observa-se ainda a diminuição no volume de microporos, notadamente após a impregnação com molibdênio. Como pôde ser verificado através da análise da superfície catalítica por MEV/EDS, boa parte deste metal de transição ficou depositada na superfície externa, provavelmente ocasionando um bloqueio dos poros e a conseqüente diminuição do volume dos mesmos. Observa-se ainda que as áreas superficiais totais estimadas por NLDFT são em média maiores que as determinadas por BET e menores que as calculadas pelo método D-R.

Tabela 3-3. Propriedades texturais dos catalisadores por vários métodos.

Amostra	BET		t-plot		D-R	BJH		NLDFT		
	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$) ^a	S_{micro} ($m^2 g^{-1}$) ^b	$S_{external}$ ($m^2 g^{-1}$) ^b	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$) ^b	S_{micro} ($m^2 g^{-1}$) ^c	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$) ^d	D_{meso} (nm)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$) ^e	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$) ^e	S_{DFT} ($m^2 g^{-1}$) ^e
H-ZSM-5	331,9	212,8	119,1	0,104	436,2	0,089	4,2	0,139	0,048	446,8
V/H-ZSM-5	299,6	196,1	103,5	0,095	388,7	0,071	4,1	0,116	0,022	363,5
Mo/H-ZSM-5	243,5	175,6	67,9	0,082	307,9	0,056	4,4	0,104	0,022	265,9
Mo,V/H-ZSM-5	256,8	182,1	74,7	0,086	322,9	0,059	4,2	0,109	0,036	270,3
W/H-ZSM-5	310,2	218,9	91,2	0,103	389,2	0,079	4,6	0,123	0,021	331,2
W,V/H-ZSM-5	313,3	216,9	96,4	0,102	396,1	0,074	4,9	0,134	0,030	351,6

^a Superfície determinada pelo método BET

^b Superfície de microporos, área de superfície externa e volume de microporos determinados pelo método t-plot

^c Superfície de microporos determinada pelo método Dubinin-Radushkevich

^d Volume de mesoporos determinado pelo método BJH

^e Volumes de microporos, volume de mesoporos e área total estimada pelo método NLDFT.

3.6 DESSORÇÃO TERMOPROGRAMADA DE NH₃ (TPD-NH₃)

Os resultados da dessorção termoprogramada de amônia do zeólito H-ZSM-5 nas formas ácida e impregnada são mostrados na Figura 3-10. Os perfis de dessorção foram deconvoluídos, de modo que as curvas simuladas apresentassem coeficiente de correlação maior que 0,995 e todos estão de acordo com a literatura^{30,34,53}.

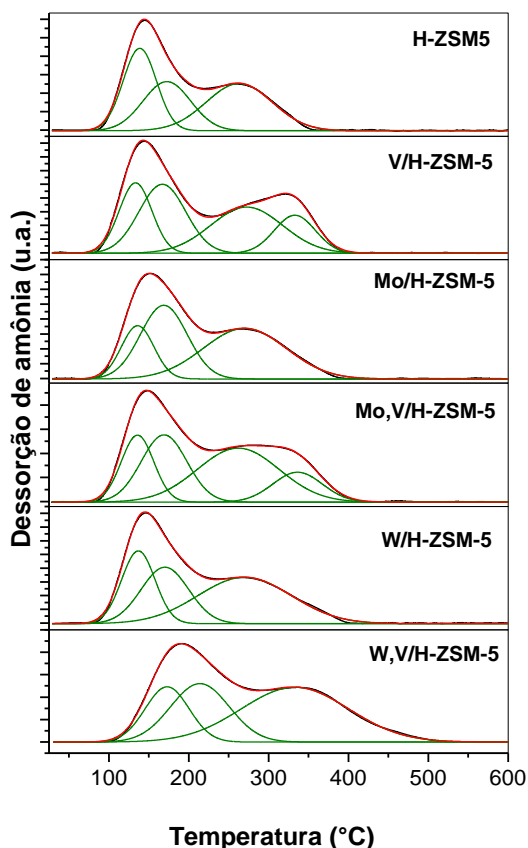


Figura 3-10. Perfis de TPD do zeólito H-ZSM-5 ácido e impregnado com vanádio e/ou molibdênio ou tungstênio

Os picos de dessorção de NH₃ podem ser classificados como sítios fracos, moderados e fortes, dependendo da temperatura de dessorção. Neste trabalho, com base nos perfis observados, consideram-se sítios fracos aqueles cuja temperatura de dessorção ocorre até 250°C, entre 250–350°C, os sítios são de força moderada e aqueles observados entre 350 a 600°C como sítios fortes, respectivamente. A área sob o pico de dessorção é proporcional ao número de sítios ácidos presentes. A densidade de sítios ácidos é calculada empregando-se um padrão de amônia de concentração conhecida, considerando-se as massas de amostras empregadas^{31,32}.

Observa-se, no que se refere ao H-ZSM-5, que a quantidade de amônia dessorvida apresenta com perfil de dessorção em 3 picos nas temperaturas de 178, 223 e 346°C, correspondente a acidez fraca, moderada e forte, respectivamente. As temperaturas máximas de dessorção estão resumidas na Tabela 3-4.

Tabela 3-4. Quantificação dos sítios ácidos dos materiais por TPD-NH₃

Amostras	Tipo de sítio	Temperatura (°C)	Densidade total de sítios ácidos (mmol.g⁻¹)
H-ZSM-5	Fraco	178	1,12
	Moderado	223	
	Forte	346	
V/H-ZSM-5	Fraco	171	1,62
	Moderado	216	
	Forte	358	
	Forte	439	
Mo/H-ZSM-5	Fraco	175	1,78
	Moderado	219	
	Forte	355	
Mo,V/H-ZSM-5	Fraco	174	1,89
	Moderado	219	
	Moderado	344	
	Forte	444	
W/H-ZSM-5	Fraco	176	1,14
	Moderado	220	
	Forte	355	
W,V/H-ZSM-5	Fraco	173	1,66
	Moderado	214	
	Forte	333	

Após a impregnação com vanádio, observa-se um surgimento de pico de força forte a 439°C, provavelmente devido a formação de novos sítios ácidos de Lewis³⁰. Entretanto, com a inserção de molibdênio, houve uma manutenção do perfil do pico de dessorção de força fraca, um aumento no pico de força moderada e um alargamento na base do pico de força forte, sugerindo, assim, um aumento da acidez deste material, o que pode ser confirmado pela densidade de sítios ácidos mostrada na Tabela 3-4.

Os resultados observados para o catalisador Mo/H-ZSM-5 refletem a diminuição dos sítios ácidos causada pela deposição de óxido de molibdenio (MoO₃) formado na calcinação, que migrou através de um mecanismo de difusão térmica de superfície para o canais da H-ZSM-5, provavelmente ancorando-se nos grupos

hidroxila. Por outro lado, a adição de molibdenio causa um aumento dos sítios ácidos de Lewis⁵⁴. No entanto, neste trabalho não foi possível realizar a especificação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis por adsorção de piridina.

Observa-se que os perfis de dessorção dos catalisadores de Mo/H-ZSM-5 e W/H-ZSM-5 foram deconvoluídos com apenas três picos, porém o pico de dessorção em temperatura mais alta está mais largo que o respectivo pico do H-ZSM-5, sugerindo a presença de sítios ácidos fortes de Lewis contribuindo com a densidade de sítios ácidos totais deste catalisador^{34,55}. Muito embora não se tenha observado a presença de óxido de tungstênio por DRX, provavelmente pode estar havendo uma redução da densidade dos sítios ácidos do catalisador por bloqueio ocasionado pelas espécies de tungstênio.

As co-impregnações tiveram um papel importante, pois houve um aumento na densidade de sítios ácidos totais para ambos catalisadores WV/H-ZSM-5 e MoV/H-ZSM-5. Especificamente para este último catalisador a influência do molibdênio no aumento da acidez foi preponderante, conforme observado na Tabela 3-4.

O perfil de TPD de NH₃ obtido na amostra do catalisador WV/H-ZSM-5 confirma que a área do pico de alta temperatura correspondente aos sítios ácidos fortes aumenta consideravelmente e, em consequência, provoca o aumento da acidez do material. Ao mesmo tempo, o pico que representa as maiores forças ácidas muda para uma temperatura mais alta e em contrapartida, sua área aumenta, resultando no aumento da densidade de sítios ácidos do material (Tabela 3-4).

3.7 REDUÇÃO TERMOPROGRAMADA USANDO H₂ (TPR-H₂)

Preliminarmente cabe destacar que os compostos de vanádio quando suportados em zeólitos apresentam propriedades catalíticas peculiares, uma vez que a interação com o suporte pode afetar o grau de atividade deste metal de transição⁵⁶. Assim, as espécies de vanádio são reduzidas em diferentes faixas de temperatura, a depender da sua natureza química (estado de oxidação, grau de oligomerização, ambiente químico, etc.), seu tamanho de partícula e dispersão, bem como da sua localização nos diferentes sistemas de canais e/ou cavidades presentes nas topologias zeolíticas³⁰. Alguns pesquisadores sustentam inclusive que a maioria das

espécies de vanádio quando impregnadas, estão fracamente ligadas à estrutura dos zeólitos, podendo ser removidas de tais estruturas⁵⁷⁻⁵⁹.

Os perfis de redução termoprogramada dos catalisadores avaliados são mostrados na Figura 3-11. A Tabela 3-5 mostra a quantidade de hidrogênio consumida na caracterização por TPR-H₂ de cada catalisador.

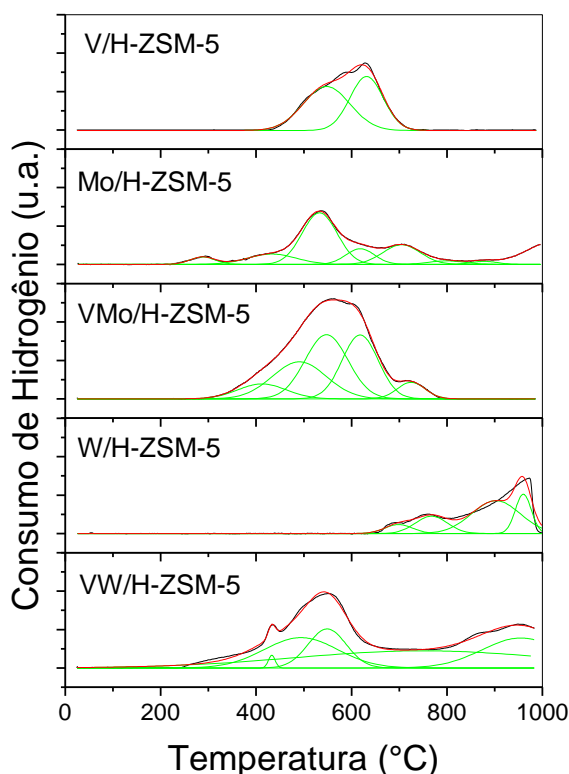
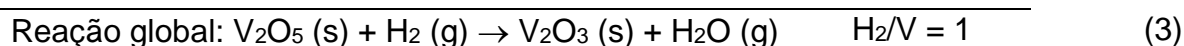
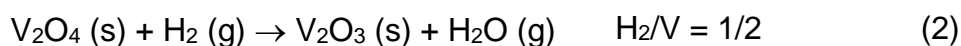
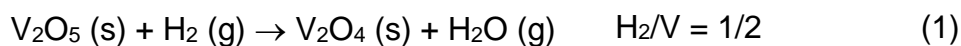


Figura 3-11. Perfis de TPR-H₂ do zeólito H-ZSM-5 impregnado com vanádio e/ou molibdênio ou tungstênio

Os perfis de TPR dos catalisadores foram deconvoluídos de modo a obter coeficientes de correlação $R^2 > 0,99$. As temperaturas de máximo de cada pico foram utilizadas para identificar as espécies reduzidas em cada região de temperatura. As áreas de cada pico foram empregadas para calcular o consumo de H₂ mostrado na Tabela 3-5.

Durante a redução do catalisador V/H-ZSM-5 verificam-se 2 picos a aproximadamente 550 e 650°C, correspondendo às seguintes etapas de redução⁵⁶, conforme equações abaixo:



A redução destas mesmas espécies para o catalisador MoV/H-ZSM-5 ocorrem em 550 e 620°C, já no catalisador WV/H-ZSM-5 a 500 e 580°C, aproximadamente. A diminuição na temperatura de redução das espécies de vanádio nos catalisadores contendo tungstênio e molibdênio sugere a existência de interação entre os metais com possível formação de óxidos mistos⁸⁰.

Tabela 3-5. Quantificação da razão molar experimental H₂/metal

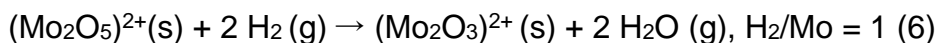
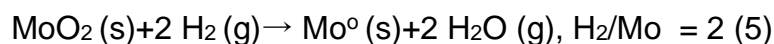
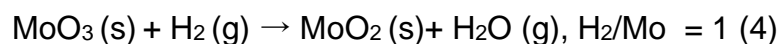
Catalisador	Metal	Metal (mol)	H ₂ Teórico (mol)	H ₂ experimental (mol)	H ₂ /Metal nominal	H ₂ /Metal Experimental
V/H-ZSM-5	V	0,000063	0,000063	0,000047	1,0	0,74
Mo/H-ZSM-5	Mo	0,000047	0,000142	0,000063	3,0	1,33
W/H-ZSM-5	W	0,000020	0,000060	0,000045	3,0	2,25
V Mo/H-ZSM-5	V	0,000081	0,000081	0,000062	1,0	0,76
	Mo	0,000060	0,00018	0,000039	3	0,65
V Mo/H-ZSM-5	V+Mo	0,000141	0,000261	0,000101	1,9	0,72
	V	0,000084	0,000084	0,000045	1,0	0,54
V W/H-ZSM-5	W	0,000057	0,000171	0,000083	3	1,46
	V+W	0,000141	0,000255	0,000128	1,8	0,91

A razão molar H₂/V determinada experimentalmente foi de 0,74 para o catalisador V/H-ZSM-5 e 0,76 para o catalisador MoV/H-ZSM-5, sugerindo que o vanádio esteja presente nas formas V⁴⁺ e V⁵⁺, simultaneamente. Para o catalisador WV/H-ZSM-5 a razão experimental encontrada foi de 0,54, que sugere uma melhor fração de V⁴⁺ que V⁵⁺. Entretanto, é importante salientar que é improvável que todo o vanádio esteja na forma V⁴⁺, pois a coloração do material é de tonalidade amarelada.

A existência do par V^{5+}/V^{4+} é determinante na obtenção de uma boa seletividade a ácido acrílico, como discutido no Capítulo 2.

No perfil de TPR do catalisador Mo/H-ZSM-5 existem três picos de redução possíveis de serem identificados. O primeiro pico, cuja temperatura de redução está na faixa entre 450 a 600°C, pode ser atribuído às espécies de molibdato polimérico amorfo. O segundo, compreendido entre 550 e 650°C, atribuído à redução de Mo^{6+} coordenado octaedricamente a Mo^{4+} . No terceiro, na faixa de temperatura compreendida entre 650 e 800°C, verificam-se reduções desta última espécie a Mo^0 ^{45,47,55,63-65,69}. É importante destacar que no perfil de TPR das espécies de Mo^{6+} podem ser encontrados picos em altas temperaturas, em torno de 900 - 1100°C, atribuídos à redução de íons $(Mo_2O_5)^{2+}$ presentes nos canais do zeólito e formados durante o processo de calcinação através da decomposição de partes dos cristalitos de MoO_3 presentes na superfície do suporte^{47,53,63}.

Conforme Tabela 3-5, a razão molar H_2/Mo para os catalisadores Mo/H-ZSM-5 e MoV/H-ZSM-5 é de 1,33 e 0,64 respectivamente, abaixo, portanto, dos valores nominais. Isto é explicado devido à impossibilidade de procedermos com as caracterizações acima de 1000°C, o que pode ter ocasionado redução incompleta do MoO_3 . As equações químicas (4) a (6), abaixo, demonstram as possíveis reduções dos óxidos de molibdênio:



Para a amostra W/H-ZSM-5 verifica-se, conforme Figura 3 -11, a existência de 04 (quatro) picos de redução que ocorrem nas temperaturas de 700, 780, 900 e 950°C aproximadamente, compatível com os encontrados por Huang *et al.*⁶⁷. Já para o catalisador WV/H-ZSM-5 foram observados picos de redução do tungstênio nas temperaturas de 432, 749 e 954°C. O pico a 432°C é compatível com o encontrado por Chai *et al.*⁷⁸ e refere-se à redução do WO_3 a $WO_{2,9}$ não estequiométrico. Como pode ser verificado na Tabela 3-5, o consumo de hidrogênio durante a caracterização por TPR para tais catalisadores também ficou abaixo do valor nominal.

Com relação aos catalisadores impregnados com tungstênio, verifica-se na literatura que seus perfis de redução podem variar em função da temperatura⁶⁶ ou do tempo de calcinação empregados na etapa de preparação⁶⁷. Para calcinações cujos tempos são abaixo de 10 horas verifica-se uma diminuição no consumo de hidrogênio, bem como a presença de picos de redução na faixa de 927 a 1027°C, quando realizada caracterização por TPR⁶⁷. Neste ponto, salienta-se que em funções de limitações operacionais, não foi possível realizar a caracterização a temperaturas acima de 1000°C, o que pode ter ocasionado a redução incompleta do WO₃. Pode ainda ter ocorrido a co-redução do tungstênio pelo vanádio impregnado diminuindo ainda mais a quantidade de hidrogênio necessário para a total redução do WO₃⁴⁶.

3.8 ESPECTROSCOPIA COM REFLECTÂNCIA DIFUSA NO UV/vis (DRS)

A natureza química das espécies de vanádio, molibdênio e tungstênio, bem como o ambiente químico em que estas espécies se encontram nos catalisadores foi investigada por UV/vis. Os espectros de reflectância difusa são mostrados na Figura 3-12. Foram feitas deconvoluções com coeficiente de correlação $R^2 > 0,995$ visando identificar as bandas presentes no espectro de cada catalisador.

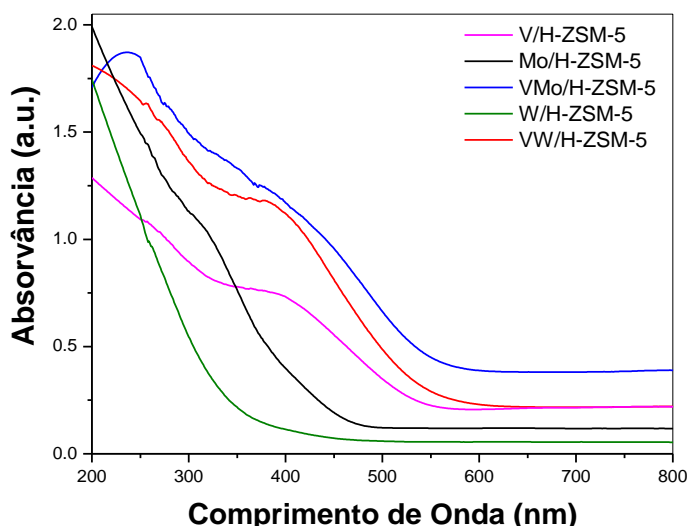


Figura 3-12. Espectros de reflectância difusa, região de UV-Vis, dos catalisadores H-ZSM-5 impregnados com V e/ou W e Mo.

Para o espectro do catalisador V/H-ZSM-5 foram identificadas bandas na região de 249 nm, correspondentes à transferência de carga $O^{2-} - V^{5+}$ em ambiente tetraédrico⁸³. A banda a 339 nm é característica de transferência de carga $O^{2-} - V^{5+}$ em ambiente piramidal de base quadrada⁸³. Identificou-se ainda uma banda a 433 nm característica de transferência de carga $O^{2-} - V^{5+}$ do V_2O_5 em ambiente octaédrico⁸². Por fim, uma banda franca a 759 nm referente a transições d-d do V^{4+} em íons vanadila, $(VO^{2+})^{81}$, confirmando assim as previsões feitas anteriormente apenas com base no TPR.

Para o catalisador Mo/H-ZSM-5 quatro bandas foram identificadas. A primeira na região de 204 nm, correspondente à transferência de carga $O^{2-} - Mo^{6+}$. As bandas a 257 e 315 nm, atribuídas à transferência de carga $O^{2-} - Mo^{6+}$ em ambientes tetraédrico e octaédrico, respectivamente, em espécies oxomolibdatos. A banda localizada a 396 nm indica a presença de óxido de molibdênio, MoO_3 , na forma de cristalitos na superfície do zeólito⁸⁵, o que corrobora os resultados encontrados por difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

Para o catalisador MoV/H-ZSM-5 foram localizadas bandas em: 229, 274, 325, 378 e 451 nm. A 229 nm verifica-se uma banda atribuída à transferência de carga $O^{2-} - V^{5+}$ em ambiente tetraédrico⁸¹. A banda em 274 nm pode ser atribuída à sobreposição das bandas de transferência de carga de $O^{2-} - Mo^{6+}$ em ambiente tetraédrico e da transferência de carga $O^{2-} - V^{5+}$ em ambiente piramidal quadrático⁸⁶. A absorção em 325 nm pode ser atribuída a Mo^{6+} em ambiente octaédrico⁸⁵, enquanto a 378 nm, atribuído a *clusters* de óxido de vanádio V_2O_5 , em ambiente octaédrico⁸⁴. Finalmente, a 451 nm verificam-se bandas sobrepostas de óxidos de vanádio e cristalitos de óxido de molibdênio^{82,85}. Embora a sobreposição de bandas não tenha permitido identificar a presença de V^{4+} , a literatura aponta a existência de bandas em 245 nm e 320 nm⁸¹, que podem estar sobrepostas às bandas já relatadas, bem como uma banda larga e fraca entre 500 – 800 nm⁸¹ que não foi observada para esta amostra.

Para o catalisador W/H-ZSM-5 foram encontradas cinco bandas a 204, 227, 236, 297 e 366 nm. A banda de 204 nm refere-se à transferência de carga $O^{2-} - W^{6+}$ em ambiente tetraédrico, presentes em *clusters* superficiais menores. Em 227 nm encontra-se a banda também referente à transferência de carga $O^{2-} - W^{6+}$ em ambiente tetraédrico, presentes em aglomerados superficiais maiores. A banda

localizada a 236 nm é referente a transferência de carga $O^{2-} - W^{6+}$ em ambiente octaédrico. A localizada a 297nm refere-se à transferência de carga $O^{2-} - W^{6+}$ em ambiente octaédrico no óxido WO_3 . Finalmente, a banda localizada a 366 nm refere-se à transferência de carga $O^{2-} - W^{6+}$ (tungstênio total) em ambiente octaédrico distorcido⁶⁷. Como não foram observadas fases segregadas de WO_3 nos difratogramas de raios-X, sugere-se que todas estas bandas se referem a bandas de transferência de carga em agregados de tamanhos diversos, em que quanto menor é o agregado, mais a banda aparece deslocada para menores comprimentos de onda.

Com relação ao catalisador W/V/H-ZSM5 foram identificadas bandas a 202, 254, 299, 361, 476 nm. A banda a 202 nm é relativa à transferência de carga $O^{2-} - W^{6+}$ em ambiente tetraédrico de pequenos aglomerados superficiais⁶⁷. Estudos realizados por Wark *et al.*⁸⁴ reportam existirem bandas na região de 200 nm relativas à V^{4+} , o que pode sugerir sobreposições nesta região. A banda a 254 nm refere-se à transferência de carga $O^{2-} - V^{5+}$ em ambiente tetraédrico de aglomerados superficiais, por sua vez, a banda localizada a 299 nm refere-se à transferência de carga $O^{2-} - W^{6+}$ em ambiente octaédrico. A banda a 361 nm refere-se à transferência de carga $O^{2-} - V^{5+}$ em ambiente octaédrico, distorcido ou piramidal, bem como à transferência de carga $O^{2-} - W^{6+}$ (bulk) em ambiente também octaédrico. A 476 nm verifica-se banda referente à transferência de carga $O^{2-} - V^{5+}$ em aglomerados de óxidos de vanádio e tungstênio⁶⁷

Exceto para o catalisador V/H-ZSM-5, não foram observadas bandas de V^{4+} normalmente presentes na região de 759 nm⁸¹, de modo inequívoco, muito embora as razões molares H_2/V calculadas por TPR- H_2 tenham sugerido a existência do vanádio nos estados de oxidação V^{4+} e V^{5+} . Os resultados catalíticos do Capítulo 2 demonstraram que existe uma relação entre o rendimento a ácido acrílico e a razão molar V^{5+}/V^{4+} , portanto torna-se imprescindível investigar a presença de espécies de V^{4+} por outra técnica espectroscópica.

3.9 RESSONÂNCIA DE SPIN ELETRÔNICO (ESR)

Para caracterizar a presença de V^{4+} nos catalisadores contendo este metal de transição, procedeu-se com caracterização via ressonância de spin eletrônico, técnica

conhecida pelas siglas ESR ou EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica)⁸⁷. Os espectros são mostrados na Figura 3-13.

O vanádio (IV) tem uma configuração eletrônica d^1 , com spin eletrônico total ($S = 1/2$) e spin nuclear total ($I = 7/2$), cada sinal origina $2I + 1 = 2 \times 7/2 + 1 = 8$ linhas de interações hiperfinas³⁰. Como os teores de vanádio nos diferentes catalisadores são aproximadamente os mesmos, os espectros da Figura 3-13 sugerem que a presença de tungstênio ou molibdênio reduz a intensidade de sinal, provavelmente em decorrência da interação destes metais de transição com o vanádio, que diminui a fração de vanádio presente na forma de V^{4+} . Este resultado sugere a formação de fases mistas de VMo e VW, em que o vanádio esteja mais estabilizado como V^{5+} . Contudo, estas espécies de molibdatos ou tungstatos de vanádio demonstraram ser mais facilmente reduzidas nos estudos de redução termoprogramada.

O espectro do catalisador V/H-ZSM-5 (Figura 3-13.a) sugere a presença de V^{4+} em uma espécie octaédrica com distorção axial e valores de $g_{\parallel} = 1,936$ ($A_{\parallel} = 204$ G) e $g_{\perp} = 1,989$ ($A_{\perp} = 82$ G), que trata-se provavelmente do íon VO^{2+} em sua forma hidratada, em geometria octaédrica distorcida ou piramidal quadrática, em sítios de troca iônica^{28,29}. Estes resultados com o catalisador V/H-ZSM-5 estão coerentes com aqueles encontrados para o catalisador preparado no Capítulo 2. Importante salientar que o catalisador V/H-ZSM-5 empregado nesta etapa do trabalho foi preparado empregando um zeólito ZSM-5 comercial (Zeolyst), enquanto aquele foi sintetizado conforme metodologia preconizada pela IZA. A comparação entre os espectros das Figuras 2-5.a e 3-13.a sugere uma maior fração de íons V^{4+} neste material do que naquele, o que pode ser consequência das diferentes cristalinidades dos materiais de partida, bem como de suas propriedades texturais. Isto é evidenciado pelas diferentes cores dos catalisadores: laranja naquele caso e amarelo esverdeado para o presente catalisador.

No espectro do catalisador MoV/H-ZSM-5, observa-se sinal referente ao íon VO^{2+} hidratados em ambiente octaédrico distorcido ou piramidal quadrático de $g_{\parallel} = 1,939$ ($A_{\parallel} = 203$ G) e $g_{\perp} = 1,989$ ($A_{\perp} = 83$ G). Contudo, verifica-se que os sinais hiperfinos do V^{4+} estão sobrepostos a um sinal isotrópico em $g_{iso} = 1,975$, que geralmente é atribuído à formação de espécies de clusters óxidos de (V^{4+})⁴⁶.

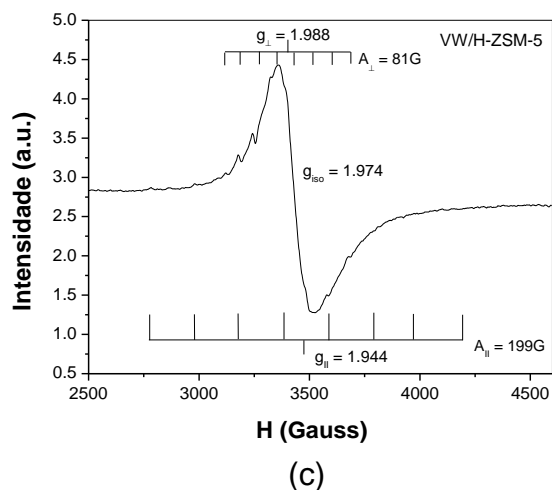
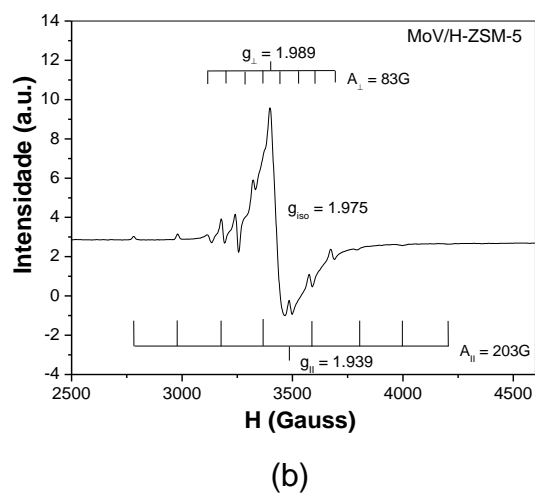
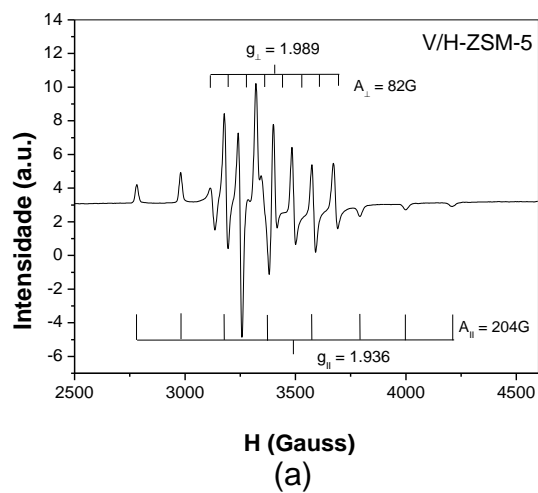


Figura 3-13. Espectros de EPR dos catalisadores à 90 K: V/H-ZSM-5 (a), MoV/H-ZSM-5 (b), e WV/H-ZSM-5 (c).

Para o catalisador WV/H-ZSM-5, observa-se um espectro dominado pela espécie isotrópica ($g_{\text{iso}} = 1,974$), que praticamente oculta a estrutura hiperfina das

espécies VO^{2+} , dificultando a determinação dos valores dos tensores g e A . Os valores estimados são: $g_{\parallel} = 1,944$ ($A_{\parallel} = 199$ G) e $g_{\perp} = 1,988$ ($A_{\perp} = 81$ G). Este resultado sugere que neste catalisador não só o vanádio se encontra preferencialmente como V^{5+} em clusters de tungstato de vanádio (V), como também que o V^{4+} encontra-se majoritariamente na forma de clusters óxidos.

Como esperado, os catalisadores Mo/H-ZSM-5 e W/H-ZSM-5 não apresentam sinais de espécies de molibdênio e tungstênio em estados de oxidação mais baixos. Nos estados de oxidação 6+ ambos os elementos são silenciosos na Espectroscopia de Spin Eletrônico.

3.10. TESTES CATALÍTICOS

3.10.1 Avaliação dos catalisadores

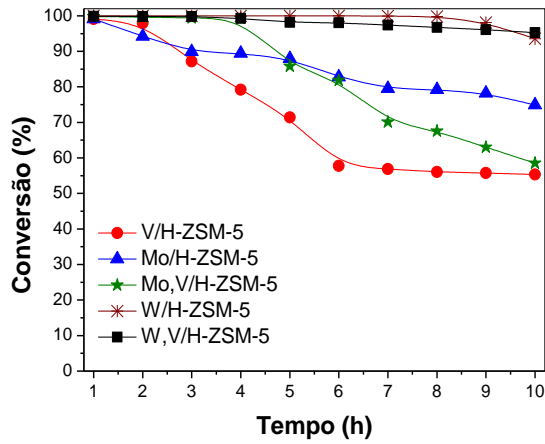
A Figura 3-14 apresenta a conversão de glicerol e seletividade aos principais produtos da reação de desidratação oxidativa do glicerol em função do tempo e nas condições de reação descritas na Tabela 3-6. O catalisador V/H-ZSM-5 apresentou um decréscimo de conversão de 44% após a décima hora de teste catalítico, com rendimento a acroleína e ácido acrílico de 0,9 e 14,5% também na décima hora de teste, respectivamente. Observa-se que não há formação de subprodutos a exemplo do propionaldeído, álcool alílico e acetol, além de baixa seletividade a subprodutos como os ácidos acético e propiônico.

O catalisador Mo/H-ZSM-5, diferentemente do V/H-ZSM-5, apresenta uma queda menos acentuada em sua conversão e um maior rendimento a ácido acrílico (18%), muito embora também seja pouco seletivo a acroleína e mais seletivo a outros subprodutos, além de produzir mais coque. Já o catalisador MoV/H-ZSM-5 mostrou ser o mais seletivo ao propionaldeído, além de possuir a maior seletividade a ácido acrílico dentre os catalisadores pesquisados, porém com uma queda de conversão de 41% na décima hora de teste. O catalisador W/H-ZSM-5 foi o que mais produziu coque (11,1%) e o mais seletivo a outros subprodutos, provavelmente o CO_x .

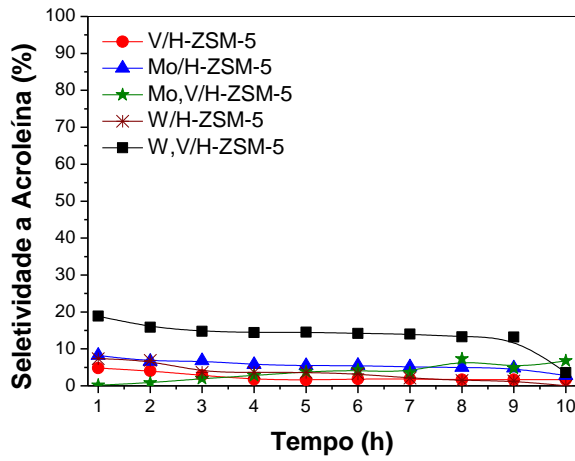
Por fim, o catalisador WV/HZSM-5, em 10 horas de teste catalítico, reduziu sua conversão em apenas 4,7%, sendo seletivo a acroleína e ácido acrílico em 13,3 e 44,5%, respectivamente, em 10 horas de teste catalítico.

Observam-se comportamentos similares dos catalisadores contendo tungstênio quando suas conversões são comparadas aos demais catalisadores testados. Verifica-se que elas se mantêm mais estáveis no decorrer do tempo. Verifica-se, em sentido contrário, um decaimento das mesmas conversões para os demais catalisadores, especialmente para V/H-ZSM-5, Mo/HZSM-5 e MoV/H-ZSM-5

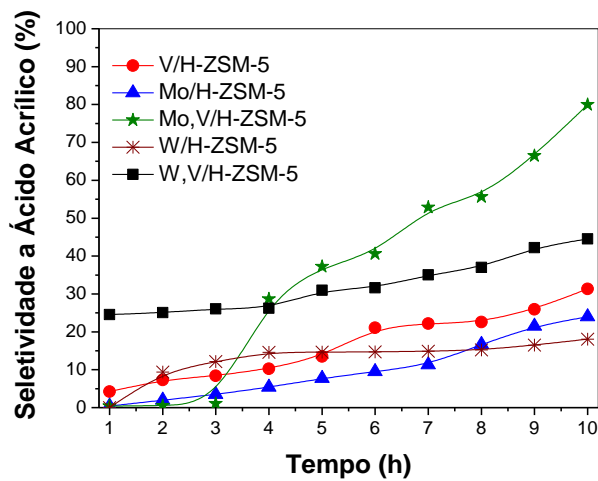
Este comportamento pode ser explicado em função da fração de sítios ácidos fortes nestes catalisadores. a adição de molibdenio, conforme discutido, causa um aumento dos sítios ácidos de Lewis⁵⁴ e especialmente para o catalisador MoV/H-ZSM-5, a co-impregnação ocasionou um aumento na densidade de sítios ácidos totais, conforme verificado na Tabela 3-4.



(a)



(b)



(c)

Figura 3-14. Conversão do glicerol (a), seletividade a acroleína (b), seletividade a ácido acrílico (c). Condições de reação: Temperatura = 320°C, solução de 36,6% de glicerol, vazão de glicerol = 2 mL h⁻¹, massa de catalisador = 0,1 g e vazão de ar sintético de 30 mL min⁻¹ (WHSV= 8,6 h⁻¹)

Conforme pode ser visto na Figura 3-14.b e Tabela 3-6, a seletividade a acroleína foi alcançada na seguinte ordem após 10 horas de testes catalíticos: WV/H-ZSM-5 > MoV/H-ZSM-5 > Mo/H-ZSM-5 > V/H-ZSM-5 > W/H-ZSM-5, sugerindo que o catalizador impregnado com tungstênio e vanádio possui a melhor força ácida¹⁸. Ainda conforme Figura 3-14.b e Tabela 3-6 a seletividade a ácido acrílico é maximizada na seguinte ordem: MoV/H-ZSM-5 > WV/H-ZSM-5 > V/H-ZSM-5 > Mo/H-ZSM-5.

Como discutido no Capítulo 2, a seletividade ao ácido acrílico está associada à estabilização do par redox V^{5+}/V^{4+} e o mecanismo de Mars-van Krevelen³⁰, onde a acroleína é oxidada nos sítios redox do catalisador, é aplicado. Embora os resultados da Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) tenham identificados os sinais hiperfinos do V^{4+} no catalisador MoV/H-ZSM-5 mas não no WV/H-ZSM-5, testes de TPR- H_2 demonstraram que a relação molar H_2/V está abaixo de 1 (um) em ambos os catalisadores e, portanto, com V^{4+} presente.

Tabela 3-6. Desempenho catalítico para a desidratação oxidativa em fase gasosa do glicerol sobre zeólitos H-ZSM-5 impregnados, após 1h e 10h. Condições de reação: 320°C, solução de 36,6% de glicerol, vazão de glicerol = 2 mL.h⁻¹, em ar na vazão de 30 mL.min⁻¹, massa de catalisador = 0,10 g e WHSV= 8,6 h⁻¹.

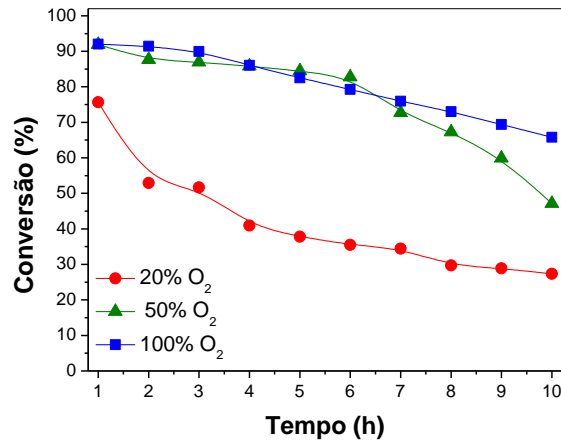
Catalisador	V/H-ZSM-5	Mo/H-ZSM-5	MoV/H-ZSM-5	W/H-ZSM-5	WV/HZSM-5
Conversão (%)	99,1 (55,3)	99,1 (74,9)	99,8 (58,5)	100,0 (93,5)	99,9 (95,2)
Rendimento a acroleína	4,8 (0,9)	8,1 (3,7)	0,2 (4,0)	7,4 (0,0)	18,8 (12,7)
Rendimento a ácido acrílico	4,2 (14,5)	0,4 (18,0)	0,4 (46,8)	0,0 (16,9)	24,5 (42,4)
	Seletividade Molar (%)				
Acetaldeído	0,8 (0,3)	1,1 (1,6)	0,2 (2,2)	5,6 (0,3)	1,8 (7,6)
Propionaldeído	0,0 (0,0)	0,1 (0,0)	0,0 (5,8)	0,0 (0,0)	0,1 (0,4)
Acroleína	4,8 (1,7)	8,2 (2,8)	0,2 (6,8)	7,4 (0,0)	18,9 (13,3)
Álcool Alílico	0,0 (0,0)	0,0 (0,2)	0,0 (0,0)	0,2 (0,0)	0,0 (0,1)
Acetol	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,1)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
Ácido acético	0,1 (0,2)	0,0 (0,1)	0,0 (0,3)	0,0 (0,0)	0,1 (2,0)
Ácido propiônico	0,2 (1,7)	0,1 (0,3)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
Ácido acrílico	4,2 (31,3)	0,4 (24,0)	3,9 (80,0)	0,0 (18,1)	24,6 (44,5)
Outros	89,9 (64,8)	90,1 (71,0)	95,7 (4,8)	86,8 (81,6)	54,5 (32,1)
Coque (%)	8,2	8,8	5,3	11,1	7,4

3.10.2 Influência da razão molar O₂/glicerol

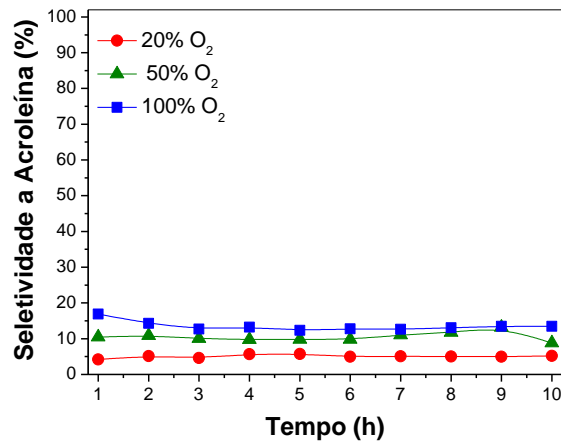
A Figura 3-15 e Tabela 3-7 apresentam a influência da razão molar O₂/glicerol na reação de desidratação oxidativa do glicerol. Quando oxigênio a 20% foi alimentado no reator, a conversão de glicerol foi próxima de 27% após a décima hora de testes, atingindo um pico de 65% de conversão com alimentação de oxigênio a 100%, nas mesmas condições da reação. Registrou-se aumento de aproximadamente 4 e 6 vezes nos rendimentos a ácido acrílico e acroleína, respectivamente, a partir do aumento do teor de oxigênio de 20 para 100% na alimentação do reator. Este resultado está coerente com os encontrados por Liu *et al.*⁷³ que reporta aumento no rendimento a acroleína em estudos realizados em reações sucessivas de desidratação e oxidação de glicerol para formação do ácido acrílico. Isso ocorre uma vez que o oxigênio diminui a velocidade de formação de coque, o que se traduz em um aumento da eficiência da reação⁷³.

A seletividade a propionaldeído diminui nestas mesmas condições, o que minimiza a possibilidade de formação de compostos cíclicos pesados através da reação do glicerol não convertido com tal aldeído, melhorando a vida útil do catalisador. Conforme salientado por Mars *et al.*¹⁰ uma reação de oxidação pode ser vista como um processo de oxidação redução, ou seja, a substância a ser oxidada reduz o catalisador que por sua vez é reoxidado pelo oxigênio presente no meio reacional. Desta forma, uma atmosfera mais rica em oxigênio provavelmente favorece a reoxidação do V⁴⁺ a V⁵⁺ possibilitando restauração dos sítios redox e consequentemente favorecendo a formação do ácido acrílico.

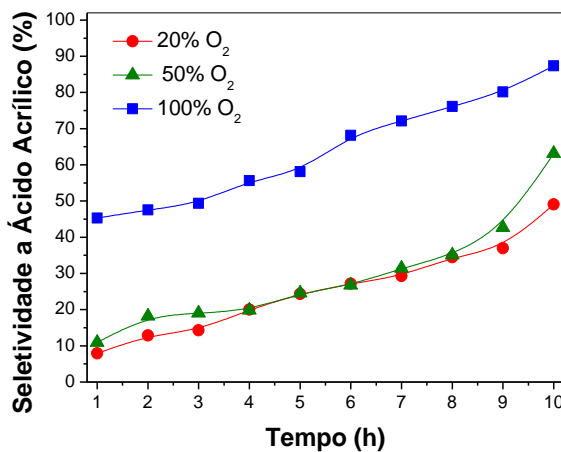
Vale ainda ressaltar que o aumento de 50% para 100% na concentração de oxigênio provocou, a 340°C, um incremento correspondente a 26% de rendimento a ácido acrílico, e apenas 0,8% de aumento na produção de coque, que provavelmente está sendo queimado pelo excesso de O₂ auxiliando, com isto, a melhoria da vida útil do catalisador.



(a)



(b)



(c)

Figura 3-15 Influência da razão molar O₂/glicerol nas curvas de conversão de glicerol (a), seletividade a acroleína (b), seletividade a ácido acrílico (c). Condições de reação: 340°C, solução de 36,6% de glicerol, vazão de glicerol = 2 mL.h⁻¹, massa de catalisador WW/H-ZSM-5 = 0,10 g e WHSV= 8,6 h⁻¹.

Tabela 3-7. Desempenho catalítico para a desidratação oxidativa em fase gasosa do glicerol com variação da razão O₂/glicerol, após 1 h e 10 h. Condições de reação: 340°C, solução de 36,6% de glicerol, vazão de glicerol = 2 mL.h⁻¹, massa de catalisador WV/H-ZSM-5 = 0,10 g e WHSV= 8,6 h⁻¹

oxigênio	20%	50%	100%
Conversão (%)	75,6 (27,4)	91,9 (47,1)	92,0 (65,8)
Rendimento a acroleína	3,2 (1,4)	9,6 (4,2)	15,5 (8,9)
Rendimento a ácido acrílico	6,0 (13,4)	10,1 (29,7)	41,7 (55,6)
	Seletividade Molar (%)		
Acetaldeído	0,2 (0,2)	1,8 (0,9)	1,8 (0,8)
Propionaldeído	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
Acroleína	4,2 (5,2)	45,6 (36,1)	16,9 (13,5)
Álcool Alílico	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
Acetol	0,1 (0,2)	0,2 (0,0)	0,1 (0,0)
Ácido acético	0,1 (0,3)	0,5 (0,2)	0,9 (0,1)
Ácido propiônico	7,0 (0,1)	0,4 (0,1)	2,1 (0,8)
Ácido acrílico	7,9 (49,1)	48,1 (62,3)	45,3 (84,6)
Outros	80,6 (44,9)	3,4 (0,4)	32,9 (0,2)
Coque	7,9	6,8	7,6

3.10.3 Influência da temperatura sobre a reação de desidratação oxidativa do glicerol

O estudo da influência da temperatura sobre o rendimento a ácido acrílico na reação de desidratação oxidativa do glicerol, utilizando-se o catalisador WV/H-ZSM-5, foi feito no intervalo compreendido entre 280 a 360°C, conforme Figura 3-16 e Tabela 3-8. Assim, neste intervalo, observa-se um aumento no rendimento a ácido acrílico, obtendo-se um máximo na décima hora de reação, a 340°C com a menor formação de CO_x registrada. Não se pode afirmar o mesmo quanto ao aumento da conversão, no intervalo de temperatura compreendido entre 300 a 360°C, uma vez que não se verificou durante os testes catalíticos variações significativas.

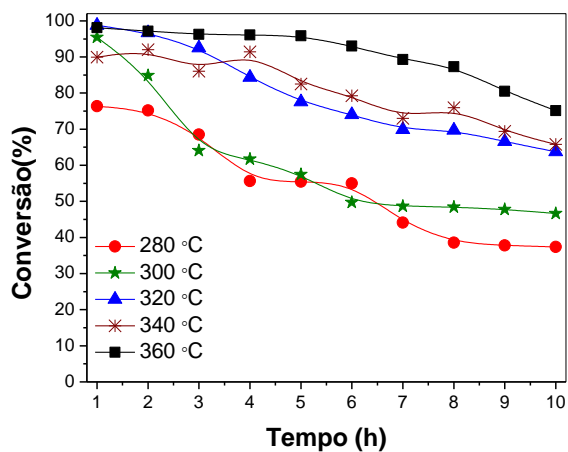
À temperatura de 360°C a reação leva à mais alta seletividade encontrada a acetaldeído e propionaldeído. Esta condição pode favorecer reações entre o glicerol não reagido e tais aldeídos, levando à formação de subprodutos, a exemplo de éteres cíclicos, conforme estudos realizados⁷². Observa-se nesta temperatura uma diminuição significativa no rendimento a ácido acrílico, bem como um aumento na

seletividade a outros componentes (51,1%). Nestas condições, a formação de CO_x é bastante significativa. Isto ocorre possivelmente em decorrência da reforma de compostos orgânicos ou até mesmo da descarbonilação de aldeídos⁶⁵.

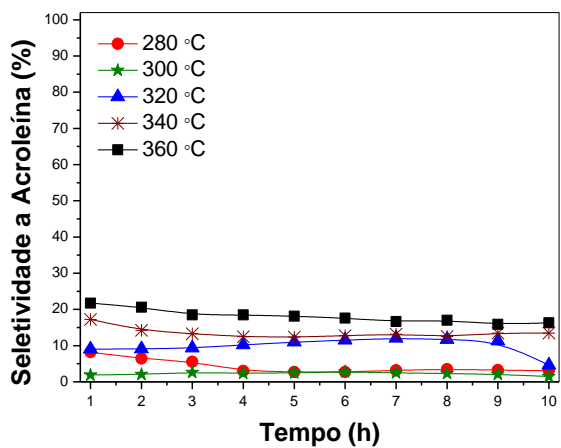
A 360°C a reação produziu o menor teor de coque (5%), o que resultou em uma menor perda de atividade catalítica.

Os melhores resultados de rendimento a ácido acrílico foram obtidos à temperatura de 340°C, onde o valor alcançou 55,6% na décima hora de teste. Este resultado é maior que o obtido por Witsuthammakul *et al.*²⁰, que utilizaram reatores com dois leitos sequenciais.

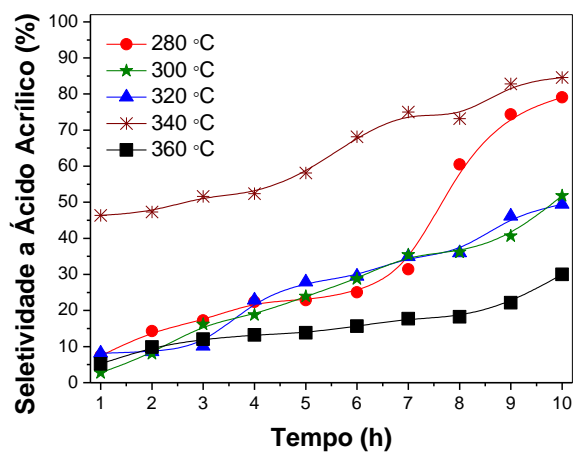
Kiakalaieh *et al.*⁵ reportam relação matemática parabólica entre a temperatura e a seletividade a acroleína em estudos de desidratação do glicerol em fase gasosa.



(a)



(b)



(c)

Figura 3-16 Influência da temperatura nas curvas de conversão de glicerol (a), seletividade a acroleína (b), seletividade a ácido acrílico (c). Condições de reação: O_2 a $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, solução de 36,6% de glicerol, vazão de glicerol = $2 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$, massa de catalisador WV/H-ZSM-5 = 0,10 g e $WHSV = 8,6 \text{ h}^{-1}$.

Tabela 3-8. Desempenho catalítico para a desidratação oxidativa em fase gasosa do glicerol a diferentes temperaturas, após 1 h e 10 h. Condições de reação: O₂ como gás de arraste, solução de 36,6% de glicerol, vazão de glicerol = 2 mL.h⁻¹, massa de catalisador WV/H-ZSM-5 = 0,10 g e WHSV= 8,6 h⁻¹.

Temperatura (°C)	280	300	320	340	360
Conversão (%)	76,4 (37,4)	95,5 (46,7)	98,8 (63,7)	92,0 (65,8)	98,1 (75,1)
Rendimento a acroleína	6,3 (1,2)	1,8 (0,7)	8,9 (3,0)	15,5 (8,9)	21,4 (12,2)
Rendimento a ácido acrílico	5,7 (29,5)	2,6 (24,2)	8,0 (31,5)	41,7 (55,6)	5,1 (22,5)
	Seletividade Molar (%)				
Acetaldeído	0,9 (0,2)	0,2 (0,1)	0,4 (1,0)	1,8 (0,8)	3,6 (2,1)
Propionaldeído	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,1)	0,0 (0,0)	0,1 (0,1)
Acroleína	8,2 (3,1)	1,9 (1,5)	9,0 (4,6)	16,9 (13,5)	21,8 (16,3)
Álcool Alílico	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
Acetol	0,1 (0,2)	0,3 (0,1)	0,0 (0,0)	0,1 (0,0)	0,0 (0,0)
Ácido acético	0,1 (0,2)	0,1 (0,0)	0,1 (0,4)	0,9 (0,1)	0,1 (0,2)
Ácido propiônico	0,3 (1,7)	1,1 (0,2)	1,7 (0,8)	2,1 (0,8)	1,0 (0,3)
Ácido acrílico	7,4 (79,1)	2,7 (51,8)	8,1 (49,5)	45,3 (84,6)	5,2 (30,0)
Outros	83,0 (15,5)	93,7 (46,3)	80,7 (43,6)	32,9 (0,2)	68,3 (51,1)
Coque (%)	7,6	9,6	8,0	7,6	5,0

3.10.4 Influência da razão W/F na reação de desidratação oxidativa do glicerol

A Figura 3-17 e 3-18 mostram a influência da razão W/F na conversão da reação de desidratação oxidativa do glicerol, seletividade a acroleína e rendimento a ácido acrílico. O mecanismo de Mars van Krevelen, proposto para a desidratação oxidativa pressupõem que deverá haver contato do glicerol com a superfície catalítica, notadamente nos sítios ativos do catalisador. O tempo espacial torna-se crucial para avaliação da atividade catalítica visto que o mesmo poderá determinar padrões fluidodinâmicos e de transferência de massa das espécies reativas presentes.

A relação entre tempo espacial (W/F) e rendimento a ácido acrílico possui comportamento parabólico, com ponto de mínimo em termos de rendimento a ácido acrílico correspondente ao intervalo [14,19] g.s.gmol⁻¹, identificado na Figura 3-17. Assim, sugere-se que o aumento da velocidade espacial acima de 19 g.s.mmol⁻¹ favorece a segunda etapa do mecanismo, onde ocorre a reação de oxidação, onde boa parte da acroleína entra em contato com os sítios redox do catalisador V,W/H-ZSM-5. Para os demais produtos formados não se observa uma variação significativa da seletividade em função da variação do tempo especial, conforme pode ser verificado na Tabela 3-9. Também não se observa variações significativas quanto à formação de coque.

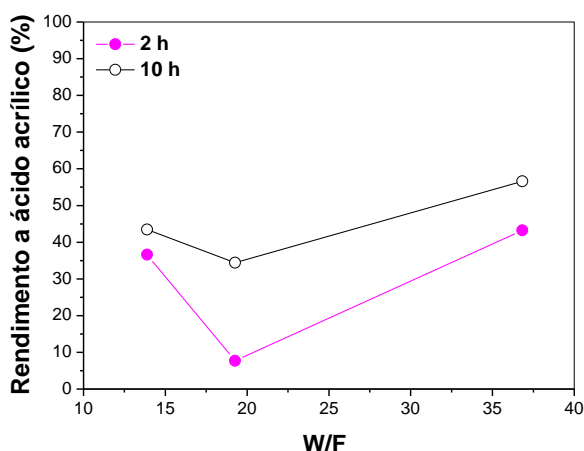
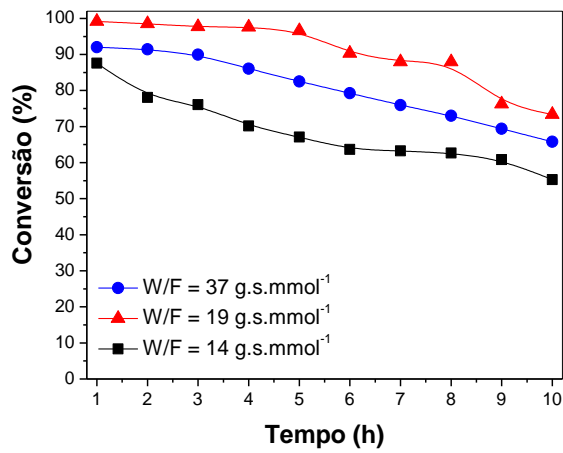
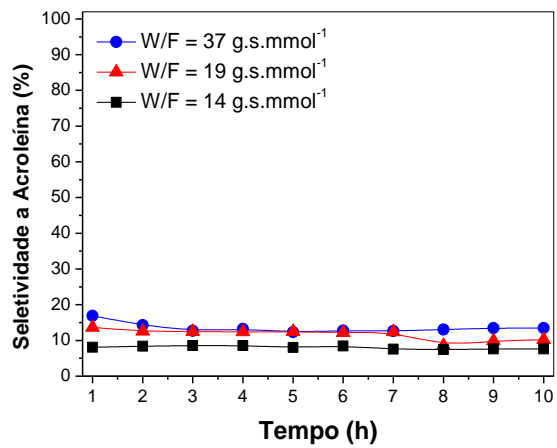


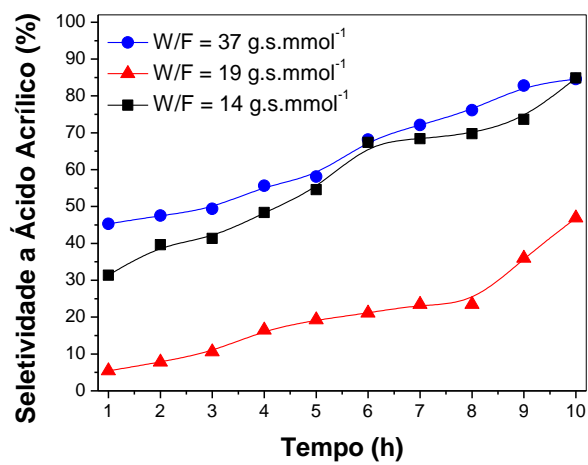
Figura 3-17 Influência da razão W/F no rendimento a ácido acrílico. Condições de reação: 340°C, solução de 36,6% de glicerol, massa de catalisador WV/H-ZSM-5 = 0,10; O₂ a 30 mL.min⁻¹.



(a)



(b)



(c)

Figura 3-18 Influência da razão W/F nas curvas de conversão de glicerol (a), seletividade a acroleína (b), seletividade a ácido acrílico (c). Condições de reação: 340°C, solução de 36,6% de glicerol, massa de catalisador WV/H-ZSM-5 = 0,10 e WHSV= 8,6 h⁻¹.

Tabela 3-9. Desempenho catalítico para a desidratação oxidativa em fase gasosa do glicerol com variação da razão W/F, após 1 h e 10 h. Condições de reação: 340°C, solução de 36,6% de glicerol, massa de catalisador VW/H-ZSM-5 = 0,10 e O₂ a 30 mL.min⁻¹.

W/F (g.s.mmol ⁻¹)	37	19	14
Conversão (%)	92,0 (65,8)	99,1 (73,4)	87,6 (55,3)
Rendimento a Acroleína	15,5 (8,9)	13,5 (7,5)	7,1 (4,2)
Rendimento a Ácido acrílico	41,7 (55,6)	5,4 (34,4)	27,5 (46,9)
	Seletividade molar (%)		
Acetaldeído	1,8 (0,8)	1,7 (1,7)	1,4 (1,5)
Propionaldeído	0,0 (0,0)	0,0 (0,5)	0,0 (0,0)
Acroleína	16,9 (13,5)	13,7 (10,2)	8,1 (7,6)
Álcool Alílico	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
Acetol	0,1 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,1)
Ácido acético	0,9 (0,1)	0,2 (0,7)	0,5 (0,8)
Ácido propiônico	2,1 (0,8)	1,4 (1,7)	1,3 (2,1)
Ácido acrílico	45,3 (84,6)	5,4 (46,9)	31,4 (84,8)
Outros	32,9 (0,2)	77,6 (38,3)	57,2 (2,9)
Coque	7,6	6,3	7,4

3.10.5 Influência da acidez do catalisador sobre a reação de desidratação oxidativa do glicerol

A figura 3-19 mostra que a maior seletividade a acroleína ocorre na faixa de acidez do catalisador em torno de 1,60 – 1,80, característico do material VW/H-ZSM-5 produzido. Ainda conforme a Tabela 3 - 4, caracterização por TPD, a introdução de tungstênio no catalisador V/H-ZSM-5 fez manter os sítios ácidos fortes e moderados, aumentando-se a acidez pelo aumento de área dos picos a 214 e 333°C, provavelmente em decorrência de novos sítios ácidos, introduzidos pela presença deste metal. Assim, a introdução de tungstênio aumenta a acidez melhorando a seletividade a acroleína¹⁰. Tem sido inclusive indicado em algumas pesquisas que os sítios ácidos de Brønsted são mais promissores que o de Lewis na reação de desidratação do glicerol⁷⁶.

Como já demonstrado, a desidratação oxidativa ocorre segundo o modelo proposto por Mars van Krevelen. A formação da acroleína nos sítios ácidos e posterior

migração desta para os sítios redox são etapas limitantes da velocidade da reação de formação do ácido acrílico.

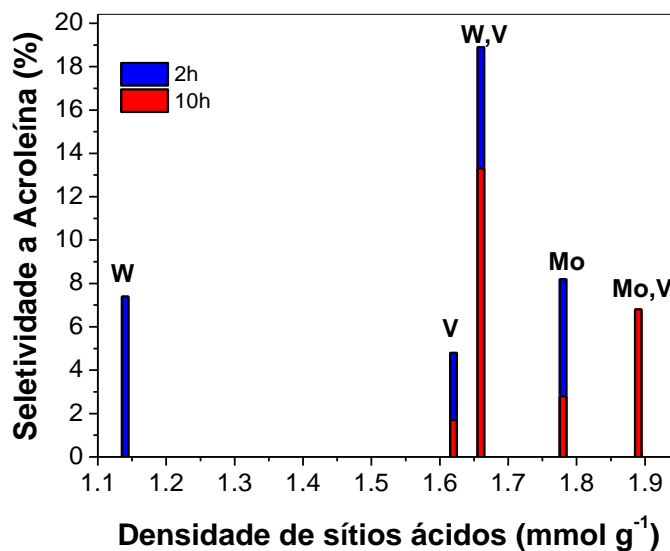


Figura 3.19. Relação entre seletividade a acroleína (após 1h e 10h) e densidade dos sítios ácidos

3.10.6 Teste de estabilidade

A Figura 3-20 mostra o teste de estabilidade realizado com o catalisador WV/H-ZSM-5. Após 24 horas de testes catalíticos, a conversão caiu de 98,4 para 56,7%, com a coloração do catalisador passando de amarelo para algo próximo ao preto. Tal perda de atividade pode ser atribuída à formação de coque, que no mesmo período foi de 11,3%, maior percentual encontrado até então. Tem sido reportado que a deposição de coque pode atingir entre 10 e 24% em reações de desidratação de glicerol com uso de heteropoliácidos⁷⁷.

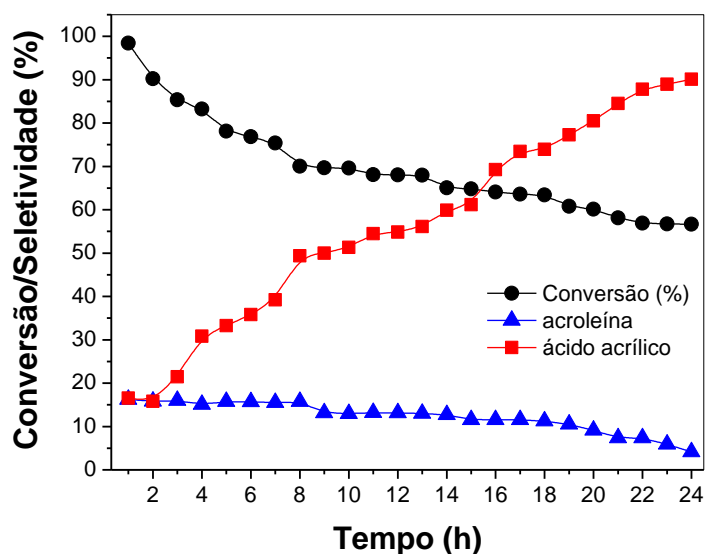


Figura 3-20. Teste de estabilidade. Condições de reação: 340°C, solução de 36,6% de glicerol, vazão 2 mL.h⁻¹, massa de catalisador WV/H-ZSM-5 = 0,10, WHSV= 8,6 h⁻¹ sob fluxo de O₂.

3.10.7 Teste de reciclagem

A Figura 3-21 mostra o teste de reciclagem realizado em 03 (três) ciclos com 10 horas por ciclo. Observa-se que a regeneração do catalisador, através da queima do coque produzido, propiciou uma baixa perda da sua atividade muito embora tenha diminuído seu rendimento a ácido acrílico. Como a regeneração não é um processo de alta eficiência, certamente alguma quantidade de coque permanece na superfície do catalisador justificando a diminuição, ainda que baixa, da atividade catalítica bem como da seletividade a ácido acrílico. Vale ainda ressaltar que o teor de coque encontrado após o terceiro ciclo de regeneração se aproxima daquele medido após um único ciclo de 10 horas de reação.

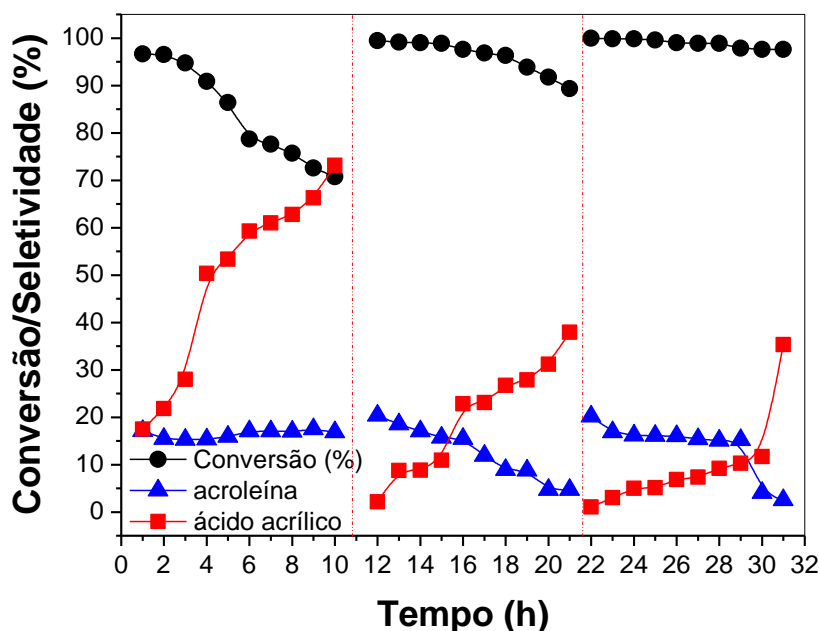


Figura 3-21. Teste de reciclagem. Condições de reação: 340°C, solução de 36,6% de glicerol, vazão 2 mL.h⁻¹, massa de catalisador VW/H-ZSM-5 = 0,10, WHSV= 8,6 h⁻¹ sob fluxo de O₂.

Tabela 3-10. Desempenho catalítico para a desidratação oxidativa em fase gasosa do glicerol para testes de estabilidade, após 1 h e 24 h e o de reciclagem, após 1 h e 10 h. Condições de reação: 340°C, solução de 36,6% de glicerol, massa de catalisador VW/H-ZSM-5 = 0,10, WHSV= 8,6 h⁻¹.

	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Estabilidade
Conversão (%)	96,6 (70,8)	99,5 (89,3)	100,0 (97,6)	98,4 (56,7)
Rendimento a acroleína	16,5 (11,9)	20,2 (4,2)	20,2 (2,4)	16,0 (2,3)
Rendimento a ácido acrílico	16,9 (51,8)	2,1 (33,9)	1,1 (34,5)	16,3 (51,1)
	Seletividade Molar (%)			
Acetaldeído	2,4 (1,2)	2,6 (1,2)	1,2 (2,1)	2,4 (0,3)
Propionaldeído	0,2 (0,2)	0,0 (0,2)	0,2 (0,5)	0,2 (0,1)
Acroleína	17,1 (16,8)	20,4 (4,7)	20,2 (2,5)	16,2 (4,1)
Álcool Alílico	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,2 (0,3)	0,0 (0,0)
Acetol	0,1 (0,1)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,5)
Ácido acético	0,4 (1,0)	0,4 (0,8)	0,2 (0,6)	0,7 (0,2)
Ácido propiônico	0,3 (1,3)	0,8 (1,2)	0,3 (0,7)	1,3 (0,9)
Ácido acrílico	17,5 (73,2)	2,1 (37,9)	1,1 (35,3)	16,5 (90,1)
Outros	61,9 (6,3)	73,7 (53,4)	76,7 (58,0)	62,5 (3,8)
Coque (%)		6,8		11,3

4. CONCLUSÕES:

- O uso de um segundo metal de transição (Mo ou W), favorece melhores dispersões do vanádio, originando espécies mais ativas e seletivas.
- A formação de fases mistas dos óxidos de V, Mo ou W favorece o aumento de seletividade a ácido acrílico, bem como uma diminuição da produção de coque.
- O rendimento em ácido acrílico pode ser maximizado variando-se a temperatura, a razão molar O₂/glicerol e a razão W/F. O efeito mais significativo é o da razão O₂/glicerol.
- O catalisador WV/H-ZSM-5 apresentou boa estabilidade em corridas longas, mas desativa lentamente por formação de depósitos de coque.
- O catalisador WV/H-ZSM-5 pode ser regenerado e reciclado, porém com redução de seletividade a ácido acrílico.

5. REFERÊNCIAS

1. PRODUÇÃO Nacional de Biodiesel Puro – B100. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.** Disponível em <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>>. Acesso em 04.02.2018
2. CAPACIDADE instalada de biodiesel (B100), segundo unidades produtoras – 2016. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível.** Disponível em <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017#Seção 4>>. Acesso em 04.02.2018
3. PLANAUTO, Presidência da República. **Acordo de Paris.** Disponível em <<http://www2.planalto.gov.br/acompanhe-planalto/noticias/2016/09/saiba-o-que-e-o-acordo-de-paris-ratificado-pelo-governo-nesta-segunda-feira>>. Acesso em 04.02.2018.
4. KATRYNIOK, B., PAUL, S., BELLIERE-BACA, V., REYE, P., DUMEIGNIL, F. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol, *Green Chem.*, 12, 2079–2098, 2010.
5. MINISTÉRIO do Desenvolvimento Indústria e Comércio, Importação de Ácido Acrílico. Disponível em: <<http://alicesweb.mdic.gov.br//consulta-ncm/consultar>>. Acesso em 17.09.2017
6. BASF CHEMICAL, Heinz Engelbach, Richard Krabetz, Gerd Duembgen, Carl-Heinz Willersinn, Ulrich Lebert, Fritz Thieesen Manufacture of acrylic acid by oxidation of propylene with oxygen containing gases in two separate catalyst stages, 4.031.135, June 21, 1977
7. MOTA, CLÁUDIO J. A., SILVA, CAROLINA X. A, GONÇALVES, VALTER L.C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção do biodiesel, *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
8. FREITAS, E.F., PAIVA, M.F., DIAS, S.C.L., DIAS, J.A. Generation and characterization of catalytically active sites of heteropolyacids on zeolite Y for liquid-phase esterification, *Catalysis today*, v. 289, pg. 70-77, 2017
9. SOBIERAJ, R.T., NIEMIEK, P. Cu₂O in Keggin anion e Influence of copper position on electronic structure/redox properties of heteropolyacids. DFT cluster model study, *Journal of Molecular Structure*, v. 1135, p. 20-25, 2017.
10. OMATA, K., MATSUMOTO, K., MURAYAMA, T., UEDA, W. Direct oxidative transformation of glycerol to acrylic acid over Nb-based complex metal oxide catalysts, *Catalysis today*, v. 259, pg. 205-212, 2015
11. DEPLANQUE, J., DUBOIS, J. L., UEDA, W. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts, *Catalysis Today*, v. 157, pg. 351, 2010.

12. ULGEN, A., HOELDERICH, W. Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO_3/TiO_2 catalyst, *Applied Catalysis, A: General*, v. 400, pg. 34-38, 2011.
13. JEKEWITZ, T., BLICHHAN, N., ENDRES, S., DROCHNER, A, VOGEL, H. The influence of water on the selective oxidation of acrolein to acrylic acid on Mo/V/W mixed oxides, *Catalysis Communication*, v. 20, pg. 25-28, 2012
14. DUBOIS, J. L., DUQUENNE, C., HOLDERICH, W. Process of manufacturing acrylic acid comprises oxydehydration of glycerol in the presence of molecular oxygen. Fr pat. 2884818 A1, 2006, PI0608128-2 A2 RPI 2028.
15. DIETERLE, M., PETZOLDT, J., JOAQUIM, K., ENGEL, M., ARNOLD, H. Processo para oxidação parcial de acroleína para ácido acrílico em fase gasosa, PCT EP2004/002930 de 20/03/2004.
16. SORIANO, M.D., CONCEPCION, P., NIETO, J.M.L. Tungsten-Vanadium mixed oxides for the oxidehydration of glycerol into acrylic acid, *Green Chemistry*, v. 13, pg. 2954, 2011.
17. MOTA, CLAUDIO J.A., PESTANA, C. F. M., GUERRA, A.C.O. Oxidative Dehydration of Glycerol to Acrylic Acid over Vanadium-Impregnated Zeolite Beta, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, n. 1, pg. 100-105, 2013.
18. CHAI, S-H, Wang, H-P., Liang, Y, Xu B-Q. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol, *Green Chemistry*, v. 9, p.1130-1136, 2007.
19. 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, p. 275 - 287, 2011.
20. WITSUTHAMMAKUL, A., SOOKNOI, T. Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration-oxidation bed system, *Applied Catalysis A*, pg. 109-116, 2012.
21. POTASSO, L.G., DINIZ, R.N., GARRETO, T., PULCINELLI, S.H., SANTILLI, C.V., MARTINS, L. One step glycerol dehydration to acrylic acid on multifunctional zeolites catalyst, *Applied Catalysis A: General*, v.492, pg. 243-251, 2015.
22. THANASILP, S., SCHWANK, J.W., MEEYOO, V., PENGPNICH, S., HUNSOM, M. One-pot oxi-dehydration of glycerol to value-added compound over metal-doped SiW/HH-ZSM-5 catalyst: Effect of metal types and loading, *Chemical Engineering Journal*, v. 275, p. 113-124, 2015.
23. POTASSO, L.G., DINIZ, R.N., GARRETO, T., PULCINELLI, S.H., SANTILLI, C.V., MARTINS, L. A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites, *Journal of Catalysis*, v. 300, p. 102-112, 2013.
24. SANTOS, M.B., ANDRADE, H.M.C., MASCARENHAS, A.J.S. Reduced coke formation during the gas phase oxidative dehydration of glycerol over ferrierite zeolites

synthesized in fluoride medium, *Microporous and Mesoporous Material*, v. 223, p. 105-113, 2016.

25. CARRIÇO, C.S., CRUZ, F.T., SANTOS, M.B., PASTORE, H.O., ANDRADE, H.M.C., MASCARENHAS, A.J.S. Efficiency of zeolite MCM-22 with different SiO₂/Al₂O₃ molar ratios in gas phase glycerol dehydration to acrolein, *Microporous and Mesoporous Material*, v. 181, p. 74-82, 2013.

26. CARRIÇO, C.S., CRUZ, F.T., SANTOS, M.B., PASTORE, H.O., DANIEL, S.O., ANDRADE, H.M.C., MASCARENHAS, A.J.S. MWW-type catalysts for gas phase glycerol dehydration to acrolein, *Journal of Catalysis*, v. 334, p. 34-41, 2016.

27. TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. Amsterdam: Elsevier on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association, 2001, 4th rev. ed.

28. ICSD – Inorganic Crystal Structure Database. Disponível em: <<http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>>. Acesso em: 04.11.2016.

29. IMELIK, B.; VEDRINE, J.C. *Catalyst characterization: physical techniques for solid materials*, Plenum Press, New York, 1994.

30. SILVA, T.Q., SANTOS, M. B. DOS., SANTIAGO, A. A. C., SANTANA, D. O., CRUZ, F. T., ANDRADE, H. M. C., MASCARENHAS, A. J. S. Gas phase glycerol oxidative dehydration over bifunctional V/H-zeolite catalysts with different zeolite topologies, *Catalysis. Today*, v.289, pg. 38-46, 2017.

31. RAMLI, N.A.S., AMIN, N.A.S. Fe/HY Zeolite as an effective catalyst for levulinic acid production from glucose: Characterization and catalytic performance, *Applied Catalysis B: Environmental* 163, 487–498, 2015.

32. CHAI, S.H., WANG, H. P., LIANG, Y., XU, B. Q. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol, *Green Chem.* 2007, 9, 1130 – 1136.

33. TEIXEIRA, C.M., FRÉTY, R., BARBOSA, C. B. M., SANTOS, M. R., BRUCE, E.D., PACHECO, J. G. A. Mo influence on the kinetics of jatropha oil cracking over Mo/HZSM-5 catalysts, *Catal. Today*, v. 279, p. 202-208, 2017.

34. ALYEA, E. C., BHAT, R.N. Methanol conversion to hydrocarbons over WOs/HZSM-5 catalysts prepared by metal oxide vapor synthesis, *ZEOLITES*, v. 15, p. 318-323, 1995.

35. ZEOLYST. Especificação do ZSM-5 comercial Zeolyst. Disponível em <<http://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/zsm-5.aspx>>. Acesso em 07.05.2017.

36. MHAMDI, M., GHORBEL, A., DELAHAY, G. Influence of the V + Mo/Al ratio on vanadium and molybdenum speciation and catalytic properties of V–Mo–ZSM-5 prepared by solid-state reaction, *Catalysis Today*, v. 142, 239–244, 2009.

37. NEWBURY, D.E. Misidentification of Major Constituents by Automatic Qualitative Energy Dispersive X-ray Microanalysis: A Problem that Threatens the Credibility of the Analytical Community, *Microsc. Microanal.* 11, 545–561, 2005.
38. TRUNSCHKE, A., NOACK, J., TROJANOV, S., GIRGSDIES, F., LUNKENBEIN, T., PFEIFER, V., HAVECKER, M., KUBE, P., SPRUNG, C., ROSOWSKI, F., SCHLOGL, R. The Impact of the Bulk Structure on Surface Dynamics of Complex Mo–V-based Oxide Catalysts, *ACS Catalysis*, v. 7, p. 3061–3071, 2017.
39. LOSCH, P., HOFF, T. C., KOLB, J. F., BERNARDON, C., TESSONNIER, J-P., LOUIS, B. Mesoporous ZSM-5 Zeolites in Acid Catalysis: Top-Down vs. Bottom-Up Approach, *Catalysts*, v. 7, p. 225, 2017.
40. XU, Y., LU, J., SUZUKI, Y., ZHANG, Z-G, MA, H., YAMAMOTO, Y. Performance of a binder-free, spherical-shaped Mo/H-ZSM-5 catalyst in the non-oxidative CH₄ dehydroaromatization in fixed- and fluidized-bed reactors under periodic CH₄–H₂ switch operation, *Chemical Engineering Process*, v. 72, p. 90-102, 2013.
41. GARCIA, A. M., THAPA, A. K., DHARMADASA, R., NGUYEN, TU Q., JASINSKI, J., DRUFFEL, T. L., SUNKARA, M. K. High rate and durable, binder free anode based on silicon loaded MoO₃ nanoplatelets, *Nature, Scientific Reports* | 5:10530 | DOI: 10.1038/srep105301.
42. ZADEH, K. K., TANG, J., WANG, M., WANG, K. L., SHAILOS, A., GALATSI, K., KOJIMA, R., STRONG, V., LECH, A., WLODARSKI, W., KANER, R. B. Synthesis of nanometre-thick MoO₃ sheets, *Nanoscale*, v.2, p.429-433, 2010.
43. ZHANGA, X., Fu, C., Li, J., YAO, C., LU, T., PAN, L. MoO₃/reduced graphene oxide composites as anode material for sodium ion batteries, *Ceramics International*, v. 43, p. 3769–3773, 2017.
44. HOLLER, F. J., SKOOG, D. A., CROUCH, S. R. Caracterização de Superfícies por Espectroscopia e Microscopia. In: Princípios de Análise Instrumental, 6ª edição, Porto Alegre, Ed. Bookman, 2009, Cap. 21 p. 603 – 635.
45. MHAMDI, M., GHORBEL, A., DELAHAY, G. Influence of the V + Mo/Al ratio on vanadium and molybdenum speciation and catalytic properties of V–Mo–ZSM-5 prepared by solid-state reaction, *Catalysis Today*, v. 142, p. 239-244, 2009.
46. KOMPIO, P.G.W.A., BRÜCKNER, A., HIPLER, F., AUER, G., LÖFFLER, E., GRÜNERT, W. A new view on the relations between tungsten and vanadium in V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalysts for the Selective Reduction of NO with NH₃, *Journal of Catalysis*, v.286, p.237–247, 2012.
47. SONG, Y., SUN, C., SHEN, W., LIN, L. Hydrothermal post-synthesis of H-ZSM-5 zeolite to enhance the coke resistance of Mo/H-ZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization reaction: reconstruction of pore structure and modification of acidity, *Applied Catalysis A: General*, v.317, p. 266-274, 2007.

48. LUCAS, A., VALVERDE, J.L., CAÑIZARES, P., RODRIGUEZ, L. Partial oxidation of methane to formaldehyde over W/H-ZSM-5 catalysts, *Applied Catalysis A: General*, v. 172, p. 165-176, 1998.
49. Chen, L., Lin, L., Xu, Z., Zhang, T. Dehydro-oligomerization of methane to ethylene and aromatics over molybdenum/HZSM-5 catalyst, *Journal of Catalysis*, v. 157, pg. 190 – 200, 1995.
50. Xu, Y., Liu, S., Wang, L., Xie, M., Guo, X. Methane activation without using oxidants over Mo / H-ZSM-5 zeolite catalysts, *Catalysis Letters*, v. 30, p. 135-149, 1995.
51. MATTHIAS, T., KANEKO, K., NEYMARK, A.V., OLIVIER, J.P., REINOSO, F.R., ROUQUERO, J., SING, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution -IUPAC Technical Report, *Pure Appl. Chem.* 2015, aop.
52. SCHIMAL, M. Métodos de Caracterização, In *Catálise Heterogênea*, 1ª Edição, Rio de Janeiro, 2011, p 181 - 208.
53. MARTÍNEZ, A., PERISA, E., DEREWINSKIB, M., BURKAT-DULAKB, A. Improvement of catalyst stability during methane dehydroaromatization (MDA) on Mo/H-ZSM-5 comprising intracrystalline mesopores, *Catalysis Today*, v. 169, p. 75-84, 2011.
54. ABDELSAYED, V., SHEKHAWAT, D., SMITH M. W. Effect of Fe and Zn promoters on Mo/HZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization, *Fuel*, v. 139, p. 401-410, 2015.
55. BOTAS, J.A., SERRANO, D.P., GARCÍA, A., VICENTE, J.D.E, RAMOS, R. Catalytic Conversion of Rapeseed Oil into raw Chemicals and Fuels Over Ni- and Mo-Modified Nanocrystalline ZSM-5 Zeolite. *Catalysis Today*, v. 195, p.59-70, 2012.
56. DIMITROVA, R., NEINSKA, Y., MIHÁLYI, M., PAL-BORBÉLY, G., SPASSOVA, M. Reductive solid-state ion exchange as a way to vanadium introduction in BZSM and Beta zeolites, *Applied Catalysis A: General*, v. 266, p. 123-127, 2004.
57. CENTI, G., PERATHONER, S., TRIFIRO, F., ABOUKAIS, A., AISSI, C.F., GUELTON, M. Physicochemical Characterization of V-silicalite, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 96, p. 2617-2629, 1992.
58. SEN, T., RAJAMOHANAN, P.R., GANAPATHY, S., SIVASANKER, S. The Nature of Vanadium in Vanado-Silicate (MFI) Molecular Sieves: Influence of Synthesis Methods, *Journal of Catalysis*, v. 163, p. 354-364, 1996.
59. DAS, N., ECKERT, H., HU, H., WACHS, I.E., WALZER, J.F., FEHER, F. Bonding States of Surface Vanadium(V) Oxide Phases on Silica: Structural Characterization by Vanadium-51 NMR and Raman Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 97, p. 8240-8243, 1993.

60. LEWANDOWSKA, A.E., BANARES, M.A., TIELENS, F., CHE, M., DZWIGAJ, S. Different Kinds of Tetrahedral V Species in Vanadium-Containing Zeolites Evidenced by Diffuse Reflectance UV-vis, Raman, and Periodic Density Functional Theory, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, p. 19771–19776, 2010.
61. ALBUQUERQUE, A., PASTORE, H.O., MARCHESE, L. Vanadium-modified MCM-22 zeolite, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 158, p. 901–908, 2005.
62. DZWIGAJ, S., IVANOVA, E., KEFIROV, R., HADJIIVANOV, K., AVERSENG, F., KRAFFT, J.M., CHE, M. Remarkable effect of the preparation method on the state of vanadium in BEA zeolite: Lattice and extra-lattice V species, *Catalysis Today*, v. 142, p. 185–191, 2009.
63. MARTINEZ, A., PERIS, E. Non-oxidative methane dehydroaromatization on Mo/H-ZSM-5 catalysts: Tuning the acidic and catalytic properties through partial exchange of zeolite protons with alkali and alkaline-earth cations, *Applied Catalysis A: General*, v. 515, p. 32–44, 2016.
64. RAJAGOPAL, S., MARINI, H.J., MARZARI, J.A., MIRANDA, R. Silica-Alumina-Supported Acidic Molybdenum Catalyst- TPR and XRD Characterization, *Journal of Catalysis*, v.147, p. 417-428, 1994.
65. AGUDO, A.L., BENITEZ, A., FIERRO, J.L., PALACIOS, J.M. Surface-Properties of Molybdenum-Impregnated ZSM-5 Catalysts, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 88, p. 385-390, 1992.
66. SHOZI, M.L, DASIREDDY, V.D.B.C, SINGH, S., MOHLALA, P., MORGAN, D.J., FRIEDRICH, H.B, Hydrogenolysis of glycerol to monoalcohols over supported Mo and W catalysts, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 4 (10), p. 5752-5760, 2016.
67. HUANG, S.H., LIU, S., ZHU, Q., ZHU, X., XIN, W., LIU, H., FENG, Z., LI, C., VIE, S., WANG, Q., XU, L. The effect of calcination time on the activity of $WO_3/Al_2O_3/HY$ catalysts for the metathesis reaction between ethene and 2-butene, *Applied Catalysis A: General* 323, p. 94–103, 2007.
68. XU, H., SUN, M., LIU, S., LI, Y., WANG, J., CHEN, Y. Effect of the calcination temperature of cerium–zirconium mixed oxides on the structure and catalytic performance of $WO_3/CeZrO_2$ monolithic catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 , *RSC Adv.*, 7, 24177–24187, 2017.
69. RHIMI, B., MHAMDI, M., GHORBEL, A., KALEVARU, V. N., MARTIN, A., PEREZ-CADENAS, M., GUERRERO-RUIZ, A. Ammoxidation of Ethylene to Acetonitrile over Vanadium and Molybdenum Supported Zeolite Catalysts Prepared by Solid-State Ion Exchange, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 416, p. 127–139, 2016.
70. AMIN, N. A. S., PHENG, S. E. Methane conversion to higher hydrocarbons over W/HZSM-5-based catalysts in the presence of oxygen, *Catalysis communications*, v. 7, p. 403–407, 2006.

71. ZENG, J.-L., XIONG, Z.-T., ZHANG H.-B., Lin, G.-D., Tsai, K.R. Nonoxidative dehydrogenation and aromatization of methane over W/HZSM-5-based catalysts, *Catalysis Letters*, v. 53, p. 119–124, 1998.
72. CHIEREGATO, A., SORIANO M.D, BASILE, F., LIOSI, G., ZAMORA, S., CONCEPCIÓN, P., CAVANI, F., NIETO, J. M. L. One-pot glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional catalysts: Focus on the influence of the reaction parameters in respect to the catalytic performance, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 150–151, p. 37–46, 2014.
73. LIU, R., WANG, T., CAI, D., JIN, Y. Highly efficient production of acrylic acid by sequential dehydration and oxidation of glycerol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, p. 8667–8674, 2014.
74. LI, X., ZHANG, Y. Oxidative dehydration of glycerol to acrylic acid over vanadium substituted cesium salts of Keggin-Type Heteropolyacids, *ACS Catalysis*, v. 6, p. 2785–2791, 2016.
75. TALEBIAN-KIAKALAEH, A., AMIN, N. A. S. Kinetic modeling, thermodynamic, and mass-transfer studies of gas-phase glycerol dehydration to acrolein over supported silicotungstic acid catalyst, *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 54, p. 8113–8121, 2015.
76. KATRYNIOK, B., PAUL, S., BACA, V. B., REY, P., DUMEIGNIL, F. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol, *Green Chemistry*, v. 12, p. 2079–2098, 2010.
77. KIM, Y. T., JUNG, K.-D., PARK, E. D. Gas-phase dehydration of glycerol over supported silicotungstic acids catalysts, *Korean Chemical Society*, v. 31, p. 3283–3290, 2010.
78. CHAI, J., ZHU, S., CEN, Y., GUO, J., WANG, J., FAN, W. Effect of tungsten surface density of $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ on its catalytic performance in hydrogenolysis of cellulose to ethylene glycol, *RSC Adv.*, 7, 8567–8574, 2017.
79. KHENKIN, A.M., CARL, P., BAUTE, D., RAITSIMRING, A.M., ASTASHKIN, A.V., SHIMON, L.J.W., GOLDFARB, D., NEUMANN, R. Structural and R/ENDOR/ESEEM spectroscopic investigations of a vanadomolybdate Keggin-type polyoxometalate in organic solvent, *Inorganica Chimica Acta* 359, 3072–3078, 2006.
80. JONES, A., McNICOL, B. Temperature-programmed Reduction for Solid Materials Characterization, Marcel Dekker Inc., New York, 1986.
81. ALBUQUERQUE, A., PASTORE, H.O., MARCHESE, L. Vanadium-modified MCM-22 zeolite, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol158, 2005.
82. DZWIGAJ, S., IVANOVA, E., HADJIIVANOV, K., AVERSENG, F., KRAFFT, J.M., CHE, M. Remarkable effect of the preparation method on the state of vanadium in BEA zeolite: Lattice and extra-lattice V species, *Catalysis Today* 142, 185–191 2009.

83. HAMIDZADEH, M., GHASSEMZADEH, M., TARLANI, A., FAR, S.S. Effect of supported transition metal catalysts in NO removal reaction, *Orient. J. Chem.*, vol. 32(1), 481-490, 2016.
84. WARK, M., BRÜCKNER, A., LIESE, T., GRÜNERT, W. Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over Vanadium-Containing Zeolites, *Journal of Catalysis*, 175, 48–61, 1998.
85. MARTINEZ, A., PERIS, E. Non-oxidative methane dehydroaromatization on Mo/H-ZSM-5 catalysts: Tuning the acidic and catalytic properties through partial exchange of zeolite protons with alkali and alkaline-earth cations, *Applied Catalysis A: General* 515, 32–44, 2016.
86. MHAMDI, M., GHORBEL, A., DELAHAY, G., Influence of the V + Mo/Al ratio on vanadium and molybdenum speciation and catalytic properties of V–Mo–ZSM-5 prepared by solid-state reaction, *Catalysis Today* 142, 239–244, 2009.
87. DYREK, K. M. Che. EPR as a tool to investigate the transition metal chemistry on oxide surface, *Chem. Rev.* 97, 305, 1997.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Catalisadores zeolíticos impregnados com metais de transição (V, Mo e/ou W) podem ser tão ativos e seletivos quanto catalisadores óxidos na desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico.
- A topologia zeolítica é um parâmetro importante que influencia na formação do coque e na facilidade dos ciclos redox do vanádio.
- A acidez do catalisador deverá ser modulada para que se obtenha bons rendimentos a acroleína.
- A temperatura, razão O₂/glicerol e relação W/F são parâmetros importantes para otimização do desempenho do catalisador na produção de ácido acrílico.
- Os catalisadores avaliados são potencialmente estáveis e recicláveis.

7 TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se que sejam realizados estudos no intuito de verificar qual a concentração molar de vanádio e tungstênio impregnados em H-ZSM-5 que maximizem a produção de ácido acrílico.

Sugere-se também que seja testada a reprodutibilidade dos experimentos, produzindo-se e realizando-se os testes com mais uma batelada de catalisador VW/H-ZSM-5, bem como que sejam continuados estudos no sentido de minimizar a formação do coque.

APÊNDICE A – PEDIDO DE REGISTRO DE PATENTE



16/12/2016 870160076249
13:57



00.000.2.2.16.0741815.5

Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2016 029631 5

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: Universidade Federal da Bahia

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 15180714000104

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Rua Augusto Viana s/n,

Cidade: Salvador

Estado: BA

CEP: 40-110060

Pafs: Brasil

Telefone: (71)3263 7000

Fax: (71)3263 7027

Email: npi@ufba.br



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

EXAME PRELIMINAR

N.º do Pedido: BR102016029177-1 **N.º de Depósito PCT:**
Data de Depósito: 13/12/2016

O pedido atende formalmente as disposições legais, especialmente quanto ao Art. 19 da LPI e o Instrução Normativa nº 31/2013, estando apto a ser protocolado.

Condições do Pedido	S	N
Requerimento de depósito com os campos obrigatórios preenchidos	X	
Idioma Português	X	
Relatório Descritivo	X	
Reivindicações	X	
PI e C – Apresenta desenhos citados ou não cita nem apresenta desenhos. MU – Apresenta desenhos.	X	
Resumo	X	
Formatado no padrão exigido	X	
Valor correto de Recolhimento	X	

Rio de Janeiro, 13 de julho de 2017.

Andrea Massad Fonseca Barbosa
Mat. Nº 1466814
DIRPA / COSAP/SEFOR

APÊNDICE B – PUBLICAÇÃO DE ARTIGO CIENTÍFICO

Catalysis Today 289 (2017) 38–46



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod



Gas phase glycerol oxidative dehydration over bifunctional V/H-zeolite catalysts with different zeolite topologies

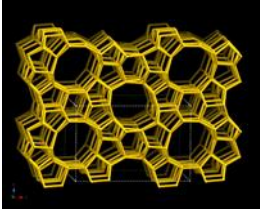


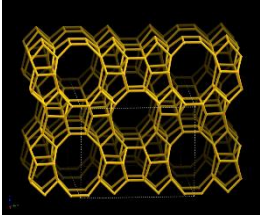
Thamyris Q. Silva^a, Maurício B. dos Santos^a, Alex A.C. Santiago^a, Danilo O. Santana^a,
Fernanda T. Cruz^a, Heloysa M.C. Andrade^{a,b}, Artur J.S. Mascarenhas^{a,b,*}

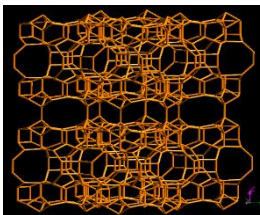
^a Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, R. Barão do Jeremoabo, s/n, Ondina, 40170-280, Salvador-Bahia, Brazil

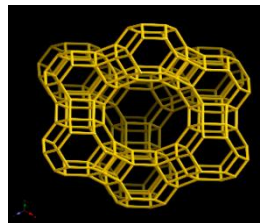
^b Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente (INCT-EEA), Universidade Federal da Bahia, R. Barão do Jeremoabo, s/n, Ondina, 40170-280, Salvador, Bahia, Brazil

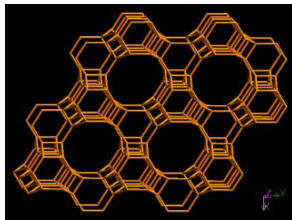
APÊNCIDE C – VOLUMES E ÁREAS CALCULADAS DE ESTRUTURAS MODELOS, SEGUNDO IZA

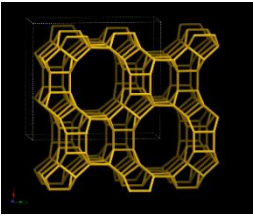
ESTRUTURA TIPO MFI		
Volume ocupável	511,01 Å ³	
Volume acessível	511,01 Å ³	
Área ocupável	799,21 Å ² / 834,41 m ² g ⁻¹	
Área acessível	799,21 Å ² / 834,41 m ² g ⁻¹	
Área específica ocupável	1533,61 m ² /cm ³	
Área específica acessível	1533,61 m ² /cm ³	

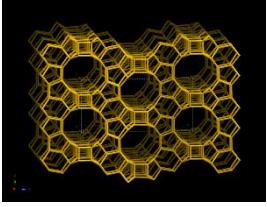
ESTRUTURA TIPO MEL		
Volume ocupável	701,92 Å ³	
Volume acessível	701,92 Å ³	
Área ocupável	857,78 Å ² / 895,56 m ² g ⁻¹	
Área acessível	857,53 Å ² / 895,3 m ² g ⁻¹	
Área específica ocupável	1551,16 m ² /cm ³	
Área específica acessível	1550,71 m ² /cm ³	

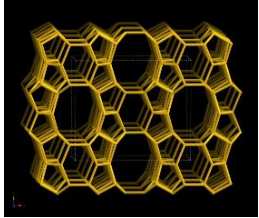
ESTRUTURA TIPO MWW		
Volume ocupável	788,19 Å ³	
Volume acessível	787,64 Å ³	
Área ocupável	841,6 Å ² / 1171,55 m ² g ⁻¹	
Área acessível	837,58 Å ² / 1165,96 m ² g ⁻¹	
Área específica ocupável	1862,46 m ² /cm ³	
Área específica acessível	1853,56 m ² /cm ³	

ESTRUTURA TIPO FAU		
Volume ocupável	4128,07 Å ³	
Volume acessível	3956,18 Å ³	
Área ocupável	2678,25 Å ² / 1398,11 m ² g ⁻¹	
Área acessível	2320,63 Å ² / 1211,42 m ² g ⁻¹	
Área específica ocupável	1856,19 m ² /cm ³	
Área específica acessível	1608,34 m ² /cm ³	

ESTRUTURA TIPO OFF		
Volume ocupável	169,06 Å ³	
Volume acessível	168,75 Å ³	
Área ocupável	212,77 Å ² / 1184,77 m ² g ⁻¹	
Área acessível	209,5 Å ² / 1166,54 m ² g ⁻¹	
Área específica ocupável	1903,23 m ² /cm ³	
Área específica acessível	1873,95 m ² /cm ³	

ESTRUTURA TIPO MOR		
Volume ocupável	364,86 Å ³	
Volume acessível	346,86 Å ³	
Área ocupável	483,8 Å ² / 1010,22 m ² g ⁻¹	
Área acessível	483,8 Å ² / 1010,22 m ² g ⁻¹	
Área específica ocupável	1711,21 m ² /cm ³	
Área específica acessível	1711,21 m ² /cm ³	

ESTRUTURA TIPO BEA		
Volume ocupável	857,32 Å ³	
Volume acessível	857,32 Å ³	
Área ocupável	779,37 Å ² / 1220,55 m ² g ⁻¹	
Área acessível	779,31 Å ² / 1220,45 m ² g ⁻¹	
Área específica ocupável	1865,23 m ² /cm ³	
Área específica acessível	1865,08 m ² /cm ³	

ESTRUTURA TIPO FER		
Volume ocupável	205,34 Å ³	
Volume acessível	205,34 Å ³	
Área ocupável	343,76 Å ² / 957,07 m ² g ⁻¹	
Área acessível	343,76 Å ² / 957,07 m ² g ⁻¹	
Área específica ocupável	1675,85 m ² /cm ³	
Área específica acessível	1675,85 m ² /cm ³	