

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS

FRANCIEL AURELIANO BEZERRA

CATALISADORES PARA A CONVERSÃO DE GLICEROL A ÁCIDO ACRÍLICO EM
UM E DOIS LEITOS

UBERLÂNDIA MG

2018

FRANCIEL AURELIANO BEZERRA

CATALISADORES PARA A CONVERSÃO DE GLICEROL A ÁCIDO ACRÍLICO EM
UM E DOIS LEITOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Biocombustíveis UFVJM/UFU, da Universidade Federal
de Uberlândia, como exigência para obtenção do título de
Doutor em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis.

Área de concentração: Produtos e coprodutos

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Reis Soares

UBERLÂNDIA MG

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

B574c Bezerra, Franciel Aureliano, 1990-
2018 Catalisadores para a conversão de glicerol a ácido acrílico em um e dois leitos [recurso eletrônico] / Franciel Aureliano Bezerra. - 2018.

Orientador: Ricardo Reis Soares.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2019.16>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Biocombustível. 2. Catalisadores. 3. Glicerol. 4. Óxidos. 5. Produção industrial. 6. Biodiesel. 7. Termodinâmica. I. Soares, Ricardo Reis, 1965-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis. III. Título.

CDU: 662.756



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em
Biocombustíveis, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM BIOCOMBUSTÍVEIS, NÚMERO 007/PPBIC.

DATA: 18/12/2018

DISCENTE: Franciel Aureliano Bezerra

MATRÍCULA: 11413PGB002

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo do processo catalítico de conversão de solução aquosa de glicerol a ácido acrílico

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Biocombustíveis.

LINHA DE PESQUISA: Processos químicos e bioquímicos.

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: .

Às Treze horas e trinta minutos do dia dezoito de dezembro do ano de dois mil e dezoito, no(a) Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 5I no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Sibebe Berenice Castellã Pergher, da(o) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Luiz Antônio Magalhães Pontes, da(o) Universidade Federal da Bahia, José Domingos Fabris, da(o) Instituto de Química, da Universidade Federal de Uberlândia, e Vinicius Rossa, da(o) Universidade Federal de Uberlândia, bem como o Ricardo Reis Soares, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPBIC. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será CATALISADORES PARA CONVERSÃO DE GLICEROL A ÁCIDO ACRÍLICO EM UM OU DOIS LEITOS

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 30 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof.(a) Dr.(a) Sibebe Berenice Castellã Pergher

Prof.(a) Dr.(a) José Domingos Fabris

Prof.(a) Dr.(a) Luiz Antônio Magalhães Pontes

Dr.(a) Vinicius Rossa

Orientador(a) : Prof.(a) Dr.(a) Ricardo Reis Soares

Dedico este trabalho a meus avós Antonio e Maria, minha mãe Antonia e minha companheira Luana, responsáveis por todo o suporte necessário para a execução das atividades e suportar a saudade constante.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela força e dedicação necessária concluir todo esse trabalho.

Aos meus avós **Antonio Aureliano Bezerra** e **Maria Luzia da Conceição** e a minha mãe **Antonia Pereira da Silva Saraiva**, por todo o carinho, ensinamentos éticos e morais e incentivo, fundamentais para a vida pessoal e profissional.

A minha companheira **Luana Márcia**, pelo carinho, incentivo, compreensão e ajuda durante esse árduo e longo processo.

Ao prof. **Ricardo Reis Soares**, pela confiança e oportunidade de desempenhar minhas atividades acadêmicas.

Aos colegas de laboratório **GPCATT/UFU**, **Ulisses**, **Nathacha**, **Ione**, **Vinicius**, **Celson**, **Carlos**, **Camilo**, **Fábio** e todos que contribuíram direta e indiretamente para amenizar os danos causados pela saudade.

Ao prof. **José Manuel Lopeiz Nieto** e os colegas de laboratório, do **Instituto de Tecnología Química**, **Maria Jose**, **Daniel** e **Lídia**, pela confiança, paciência, inúmeros ensinamentos e por terem feito da minha experiência no exterior inesquecíveis para minha vida pessoal e acadêmica.

A todos os amigos, que mesmo distantes nunca deixaram a amizade enfraquecer, fazendo os poucos encontros fundamentais para o bem-estar.

Aos professores e demais membros do Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis, que contribuíram para minha formação acadêmica.

À **Capes** – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – pelo financiamento da pesquisa, inclusive pela concessão da bolsa de doutorado Sanduíche.

E por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

Com o crescimento da produção de biodiesel, um enorme excedente de glicerol tem sido obtido, que necessita ter uma aplicação para valorizar e viabilizar a produção desse combustível renovável. Em vista de buscar uma aplicação ao glicerol, nesse trabalho foi estudado o processo de desidratação oxidativa de glicerol. A primeira parte do trabalho consistiu de um estudo termodinâmico, empregando o software comercial UniSim. Como resultado, demonstrou que a rota de formação de ácido acrílico não é termodinamicamente favorável, porém podem ser indicadas condições reacionais favoráveis a essa reação, tais como 300 °C e pressão atmosférica, e catalisadores com propriedades de acidez e poder oxidativo medianos, que evitam reações de decomposição e de oxidações sucessivas do glicerol. Na segunda parte, foi estudada a desidratação oxidativa do glicerol com óxidos de vanádio e/ou molibdênio suportados em alumina. A adição dos óxidos metálicos aumentou a atividade catalítica e minimizou a desativação dos catalisadores. Além disso, a energia de ativação foi calculada para o material contendo vanádio e molibdênio ($E_a = 57,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) e este catalisador apresentou a maior seletividade para acroleína, 75 %, com tempo espacial elevado ($W/F = 840 \text{ s}$). Apesar de não ter havido seletividade elevada para ácido acrílico, observa-se que o material contendo molibdênio e vanádio tem o desempenho mais promissor. Finalmente, esta reação foi estudada empregando óxidos bronze de tungstênio, modificados com nióbio, vanádio e molibdênio, preparados através do método de co-precipitação. Os resultados mostraram que a inserção de nióbio aumentou a seletividade para acroleína, enquanto o material contendo vanádio apresentou a maior formação para ácido acrílico. A reação também foi realizada em leito duplo, contendo um catalisador ácido ($W_{0,8}Nb_{0,2}$) e um oxidativo ($W_{0,8}V_{0,2}$), havendo aumento de 18 para 25 % na seletividade para ácido acrílico, em relação ao sistema de leito único. A reação com o bronze de molibdênio ($MoVNbTe$) no leito oxidante, resultou em 62 % de seletividade para ácido acrílico, com baixa formação para compostos pesados e COx, porém a reação usando apenas o material M1 apresenta grande formação de COx, resultante de oxidações sequenciais.

PALAVRAS CHAVE: Análise termodinâmica, óxidos suportados, óxidos bronze de tungstênio, oxidesidratação de glicerol, acroleína, ácido acrílico.

ABSTRACT

With the growth of biodiesel production, surplus of glycerol has been obtained, which needs to have an application to valorize and make feasible the production of this renewable fuel. In order to obtain an application to glycerol, in this work the process of oxidative dehydration of glycerol was studied. The first part of the work consisted of a thermodynamic study, using the commercial software UniSim. As result, it has been shown that the acrylic acid formation is not thermodynamically favorable, but reactive conditions such as 300 °C and atmospheric pressure and catalysts with medium acidity and oxidative properties may be indicated, which avoid decomposition reactions and successive oxidations of glycerol. In the second part, the oxidative dehydration of glycerol with vanadium and/or molybdenum oxides supported on alumina was studied. The addition of the metal oxides increased the catalytic activity and minimized the deactivation of the catalysts. Furthermore, the activation energy was calculated for the material containing vanadium and molybdenum ($E_a = 57.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) and this catalyst showed the highest selectivity for acrolein, 75 %, with high space time ($W/F = 840 \text{ s}$). Although there was no high selectivity for acrylic acid, it is observed that the material containing molybdenum and vanadium has the most promising performance. Finally, this reaction was studied using tungsten bronze oxides, modified with niobium, vanadium and molybdenum, prepared by the co-precipitation method. The results showed that the insertion of niobium increased the selectivity for acrolein, while the material containing vanadium showed the highest formation for acrylic acid. The reaction was also carried out in a double bed, containing an acid catalyst ($W_{0.8}Nb_{0.2}$) and an oxidative ($W_{0.8}V_{0.2}$), with an increase from 18 to 25 % in the selectivity to acrylic acid, in relation to the bed system single. The reaction with the molybdenum bronze ($MoVNbTe$) in the oxidant bed resulted in 62 % of selectivity for acrylic acid, with low formation for heavy compounds and CO_x , but the reaction using only the M1 material presents a great formation of CO_x , resulting from oxidations sequences.

KEYWORDS: Thermodynamic analysis, supported oxides, tungsten oxide bronzes, glycerol oxydehydration, acrolein, acrylic acid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema ilustrativo de processos que podem ser realizados a partir do glicerol.....	16
Figura 2: Esquema da transformação de glicerol em ácido acrílico, em duas e em uma etapa.....	17
Figura 3: Reação de transesterificação de triglicerídeos para produzir biodiesel.....	20
Figura 4: Evolução da produção de biodiesel e glicerina entre 2008-2017.....	21
Figura 5: Estrutura da molécula de glicerol.....	22
Figura 6: Distribuição estatística das principais aplicações de glicerol.....	23
Figura 7: Reações de desidratação de glicerol formando acroleína ou acetol.....	25
Figura 8: Importações de ácido acrílico, pelo Brasil, no período entre 2009 e 2018 (jan-nov).....	27
Figura 9: Representação da oxidação de (a) acroleína e (b) acetol.....	29
Figura 10: Transições de fases da alumina a partir da boemita.....	34
Figura 11: Esquema representativo da formação de sítios ácidos de Lewis a partir da desidratação de sítios de Brønsted.....	35
Figura 12: Estruturas de WO_3 do tipo (a) bronze hexagonal e (b) monoclinico.....	38
Figura 13: Esquema das simulações realizadas no programa UniSim (reator de Gibbs)	44
Figura 14: Ferramenta usada para os cálculos no programa UniSim (reator de Gibbs)..	45
Figura 15: Fluxograma da preparação dos óxidos de vanádio e molibdênio suportados em alumina.....	49
Figura 16: Fluxograma do processo de preparação dos bronzes de tungstênio.....	51
Figura 17: Representação da decomposição de isopropilamina em sítios ácidos de Brønsted.....	58
Figura 18: Esquema proposto para a desidratação oxidativa de glicerol.....	65
Figura 19: Produtos da oxidesidratação de glicerol, no reator de Gibbs, com todos os componentes ou sem os da rota do ácido fórmico.....	72
Figura 20: Produtos da oxidesidratação de glicerol, no reator de Gibbs, sem os componentes das rotas dos ácidos propanóico e fórmico.....	73
Figura 21: Produtos da oxidesidratação de glicerol, no reator de Gibbs, sem a	

presença de CO ₂ entre os componentes.....	74
Figura 22: Produtos da oxidesidratação de glicerol, no reator de Gibbs, sem os componentes da rota do ácido fórmico e sem CO ₂	75
Figura 23: Produtos da oxidesidratação de glicerol, no reator de Gibbs, sem os componentes da rota do ácido propanóico e sem CO ₂	76
Figura 24: Produtos da oxidesidratação de glicerol, no reator de Gibbs, sem os componentes das rotas dos ácidos propanóico e fórmico e sem CO ₂	78
Figura 25: Efeito da pressão na distribuição dos produtos da oxidesidratação de glicerol, no reator de Gibbs.....	79
Figura 26: Conversão de O ₂ variando R _m , com reator de Gibbs.....	80
Figura 27: Difrátogramas dos catalisadores estudados: (a) Al ₂ O ₃ , (b) 10MoAl, (c) 10VAl e (d) 10Mo10Val. ● γ-Al ₂ O ₃ , ■ δ-Al ₂ O ₃ , ◆ MoO ₃ , □ V ₂ O ₅ , ○ V ₂ MoO ₈	82
Figura 28: Espectros UV-Vis dos materiais (a) Al ₂ O ₃ (BaSO ₄), (b) 10MoAl (Al ₂ O ₃), (c) 10VAl (Al ₂ O ₃), (d) 10Mo10VAl (Al ₂ O ₃) e (e) 10Mo10VAl (10MoAl).....	84
Figura 29: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos materiais (a) Al ₂ O ₃ , (b) 10MoAl, (c) 10VAl e (d) 10Mo10VAl.....	85
Figura 30: Distribuição do diâmetro de poros, para os óxidos de vanádio e/ou molibdênio.....	86
Figura 31: DTP de (a) NH ₃ e (b) IPA dos óxidos de V e/ou Mo suportados em Al ₂ O ₃ ..	88
Figura 32: Conversão de (a) glicerol e (b) O ₂ , com os óxidos de vanádio e/ou molibdênio suportados em alumina.....	92
Figura 33: Conversão de glicerol, seletividade para acroleína e CO _x e balanço de carbono, como função do tempo de residência para (a) 10VAl e (b) 10Mo10VAl.....	95
Figura 34: Linearização da equação de Arrhenius para o catalisador 10Mo10VAl.....	98
Figura 35: DRX dos óxidos bronze sintetizados por co-precipitação. (a) WO ₃ , (b) W _{0,83} Nb _{0,17} , (c) W _{0,8} V _{0,2} , (d) W _{0,7} V _{0,03} Mo _{0,27} , (e) W _{0,7} V _{0,11} Mo _{0,19} e (f) W _{0,7} V _{0,15} Nb _{0,15}	100
Figura 36: Espectros infravermelho dos bronzes de tungstênio, sendo (a) WO ₃ , (b) W _{0,83} Nb _{0,17} , (c) W _{0,8} V _{0,2} , (d) W _{0,7} V _{0,03} Mo _{0,27} , (e) W _{0,7} V _{0,11} Mo _{0,19} e (f) W _{0,7} V _{0,15} Nb _{0,15}	101
Figura 37: Curvas TG e DTG dos bronzes de tungstênio: (a) WO ₃ , (B) W _{0,8} Nb _{0,2} , (c)	

W _{0,8} V _{0,2} , (d) W _{0,7} V _{0,03} Mo _{0,27} , (e) W _{0,7} V _{0,11} Mo _{0,19} e (f) W _{0,7} V _{0,15} Nb _{0,15}	103
Figura 38: Espectros Raman dos bronzes de tungstênio, sendo (a) WO ₃ , (b)	
W _{0,83} Nb _{0,17} , (c) W _{0,8} V _{0,2} , (d) W _{0,7} V _{0,03} Mo _{0,27} , (e) W _{0,7} V _{0,11} Mo _{0,19} e (f)	
W _{0,7} V _{0,15} Nb _{0,15}	105
Figura 39: Desidratação oxidativa de glicerol com o material W _{0,8} V _{0,2} variando o	
WHSV e temperatura.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições usadas na simulação da desidratação oxidativa de glicerol.....	43
Tabela 2: Lista de reagentes empregados nesse trabalho.....	47
Tabela 3: Condições usadas nas sínteses dos bronzes de tungstênio.....	50
Tabela 4: Reações estudadas no reator de equilíbrio.....	66
Tabela 5: Entalpia das reações, obtidas com o reator de equilíbrio.....	67
Tabela 6: Constantes e conversões de equilíbrio, obtidas com o reator de equilíbrio.....	69
Tabela 7: Composição e propriedades texturais dos catalisadores suportados.....	87
Tabela 8: Acidez superficial dos óxidos de vanádio e/ou molibdênio suportados em alumina.....	90
Tabela 9: Resultados da desidratação oxidativa de glicerol, como óxidos de vanádio e/ou molibdênio suportados em alumina.....	94
Tabela 10: Propriedades cinéticas da desidratação oxidativa de glicerol com óxidos de vanádio e/ou molibdênio suportados em alumina.....	98
Tabela 11: Propriedades texturais dos bronzes de tungstênio.....	106
Tabela 12: Resultados da oxidesidratação de glicerol com bronzes de tungstênio, em sistema de leito único.....	110
Tabela 13: Resultados da oxidesidratação de glicerol com bronzes de tungstênio, em sistema de leito duplo.....	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

10Mo10VAI – 10 % de molibdênio e 10 % de vanádio em massa suportados em alumina

10MoAl – 10 % em massa de molibdênio suportado em alumina

10VAI – 10 % em massa de vanádio suportado em alumina

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BASF – Badische *anilin & Soda Fabrik* – fábrica de anilina e soda de Baden

BET – *Brunauer-Emmet-Teller*

BTH – Bronzes de tungstênio hexagonais

CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

CNPE – Conselho Nacional de Políticas Energéticas

DRX – Difração de Raios X

DTP – Dessorção a temperatura programada

FID – *Flame Ionization Detector* – detector de ionização de chama

HMA – Heptamolibdato de amônio

IPA – Isopropilamina

MME – Ministério de Minas e Energia

MTA – Metatungstato de amônio

MVA – Metavanadato de amônio

ONA – Oxalato de nióbio amoniacal

TCD – *Thermal Conductivity Detector* – detector de condutividade térmica

TG – Termogravimetria

TOF – *Turnover frequency* – frequência de reação

WHSV – *Weight hourly space velocity* – velocidade espacial mássica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS: BIODIESEL.....	19
2.2 GLICEROL.....	22
2.3 DESIDRATAÇÃO DE GLICEROL.....	24
2.4 OXIDESIDRATAÇÃO DE GLICEROL.....	27
2.5 ESTUDO TERMODINÂMICO DA OXIDESIDRATAÇÃO DE GLICEROL.....	31
2.6 CATALISADORES USADOS NA OXIDESIDRATAÇÃO DE GLICEROL.....	33
2.6.1 <i>Óxidos de vanádio e molibdênio suportados</i>	33
2.6.2 <i>Bronzes de tungstênio modificados com molibdênio, vanádio e nióbio</i>	37
3 OBJETIVOS.....	42
3.1 OBJETIVO GERAL.....	42
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	42
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	43
4.1 ESTUDO TERMODINÂMICO.....	43
4.2 REAGENTES UTILIZADOS.....	46
4.3 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	48
4.3.1 <i>Óxidos de vanádio e/ou molibdênio suportados em alumina</i>	48
4.3.2 <i>Bronzes de tungstênio modificados com molibdênio, vanádio e nióbio</i>	49
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	51
4.4.1 <i>Difração de raios-X</i>	51
4.4.2 <i>Espectroscopia UV-Visível</i>	52
4.4.3 <i>Espectroscopia infravermelho</i>	54
4.4.4 <i>Fisissorção de nitrogênio</i>	55
4.4.5 <i>Dessorção a temperatura programada de amônia e isopropilamina</i>	56
4.4.6 <i>Espectroscopia Raman</i>	59
4.4.7 <i>Análise termogravimétrica</i>	60
4.5 TESTES CATALÍTICOS.....	60
4.5.1 <i>Oxidesidratação de glicerol usando óxidos de vanádio e/ou molibdênio</i>	

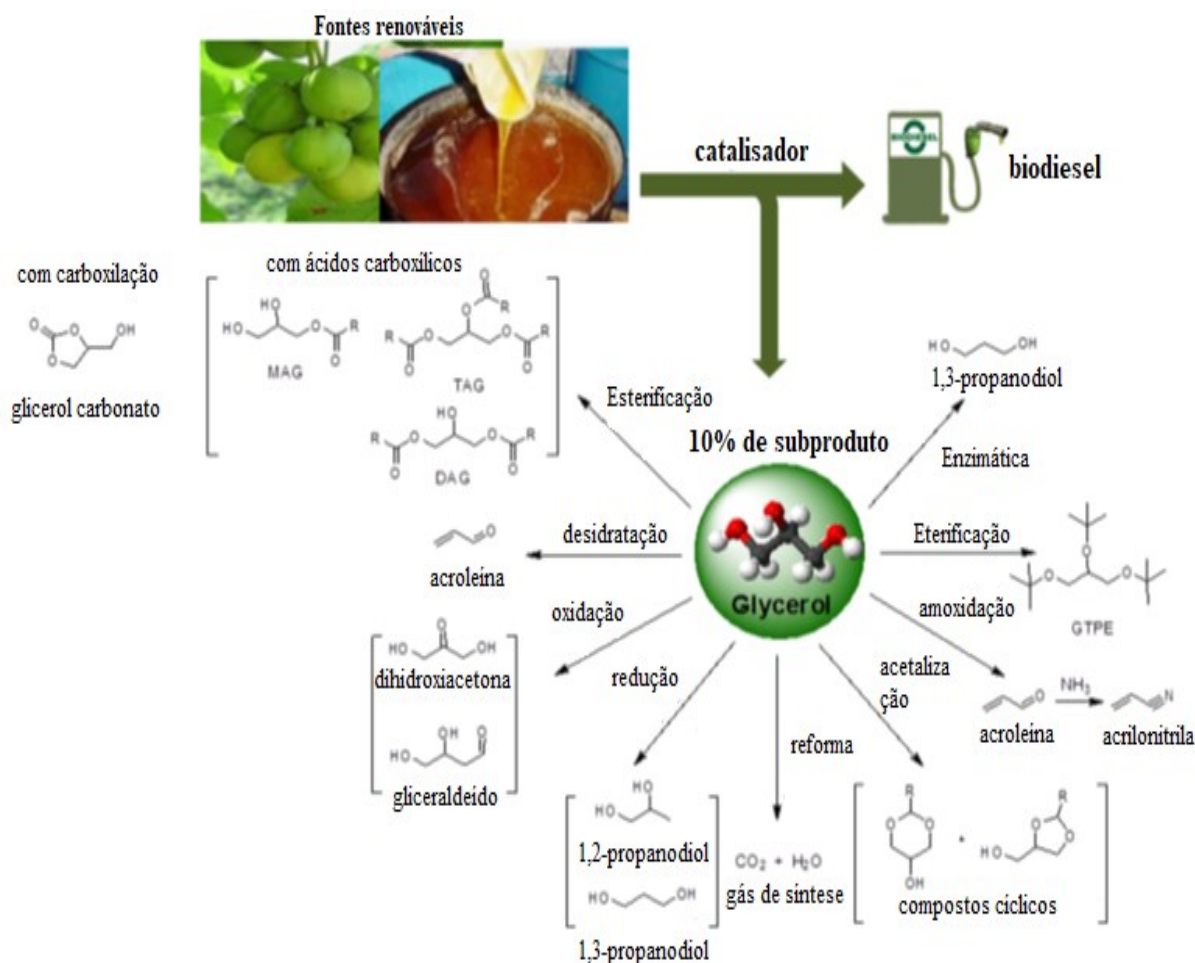
<i>suportados em alumina</i>	61
<i>4.5.2 Oxidesidratação de glicerol usando bronzes de tungstênio</i>	63
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
5.1 ESTUDO TERMODINÂMICO.....	64
5.1.1 <i>Reator de Equilíbrio</i>	65
5.1.2 <i>Reator de Gibbs</i>	71
5.2 OXIDESIDRATAÇÃO DE GLICEROL USANDO ÓXIDOS DE VANÁDIO E/OU MOLIBDÊNIO SUPORTADOS EM ALUMINA.....	81
5.2.1 <i>Caracterizações</i>	81
5.2.2 <i>Testes catalíticos</i>	90
5.3 OXIDESIDRATAÇÃO DE GLICEROL USANDO BRONZES DE TUNGSTÊNIO.....	99
5.3.1 <i>Caracterizações</i>	99
5.3.2 <i>Testes catalíticos</i>	106
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	113
7 PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116

1. INTRODUÇÃO

Com a necessidade de redução de emissões de CO₂ e outros cuidados ambientais, o desenvolvimento de rotas eco amigáveis para a produção de energia, insumos químicos e biocombustíveis têm se intensificado. Dentre os biocombustíveis, pode-se citar o biodiesel, que é produzido em larga escala em diversos países, como o Brasil. No Brasil, a produção atingiu a marca de 4.291.294 m³/ ano em 2017, possibilitando o início da mistura obrigatória de 10 % de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final (B10) em 01/03/2018 (ANP, 2018).

A produção industrial atual de biodiesel se baseia na reação de transesterificação de óleos vegetais (soja e algodão) ou gordura animal com metanol, catalisada por NaOH ou KOH. Além do biodiesel (mistura de ésteres de ácidos graxos correspondentes), o glicerol é produzido estequiometricamente (Figura 1), correspondendo a cerca de 10 % em massa do produto final. O glicerol é, portanto, um subproduto residual que pode acarretar problemas ambientais e econômicos para a produção de biodiesel caso não tenha um destino adequado. No início, o glicerol era descartado ou armazenado para posterior descarte. Embora atualmente exista diversos processos de valorização do glicerol, como pode ser visto na Figura 1 a seguir, adaptada do trabalho de Bagleri, Julkapli e Yehye (2015), nenhum deles é realizado industrialmente no Brasil, em virtude disso todo o glicerol é vendido, na maioria para a China.

Figura 1: Esquema ilustrativo de processos que podem ser realizados a partir do glicerol.



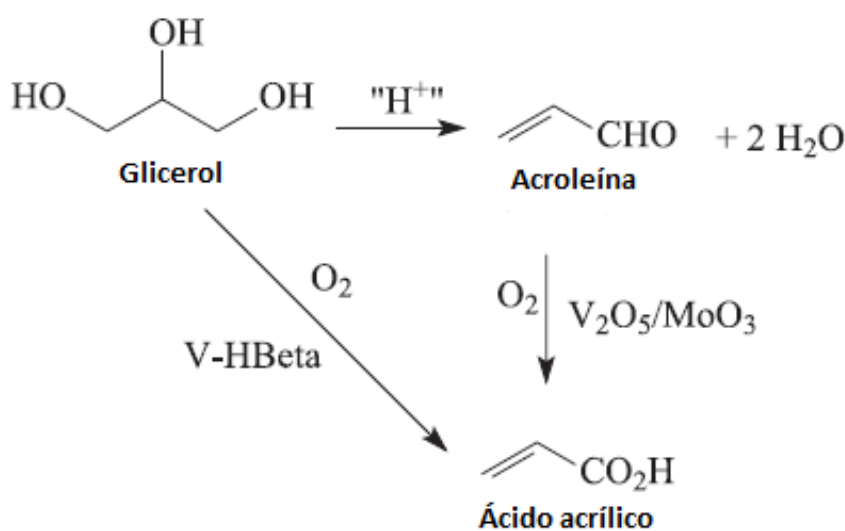
Fonte: Adaptado de BAGLERI, JULKAPLI e YEHYE (2015).

Dentre os produtos que podem ser obtidos a partir do glicerol, destaca-se o ácido acrílico, que é usado em diversos produtos do nosso cotidiano, como por exemplo na produção de resinas superabsorventes. Estima-se que o atual mercado mundial de ácido acrílico girará em torno de 13,21 bilhões de dólares em 2020 (MARKETS AND MARKETS). Até 2015, o ácido acrílico era totalmente importado pelo Brasil, porém, em junho de 2015 a BASF (*Badische anilin & Soda Fabrik*) inaugurou o complexo acrílico em Camaçari na Bahia, com capacidade para produzir 160 mil toneladas de ácido acrílico por ano. O processo industrial atual de produção de ácido acrílico é baseado na oxidação do propileno, de origem fóssil (BASF, 2015).

A rota comumente estudada para a produção de ácido acrílico a partir de glicerol é a oxidesidratação do glicerol em fase gasosa, formando acroleína através da desidratação e posterior oxidação seletiva. A primeira reação é endotérmica, catalisada por sítios ácidos,

enquanto a segunda, exotérmica, é catalisada por óxidos de metais de transição preferencialmente. O desafio é, portanto, encontrar condições favoráveis e catalisadores apropriados para que cada etapa possa ser otimizada e se obtenha ácido acrílico com alta seletividade e rendimento ou por outro lado, que todo processo possa ser realizado em uma única etapa, utilizando um único catalisador bifuncional, como pode ser visto na Figura 2, que mostra o uso de dois sistemas sequenciais, um ácido e um oxidativo, e um sistema bifuncional que possibilite a obtenção de ácido acrílico a partir do glicerol.

Figura 2: Esquema da transformação de glicerol em ácido acrílico, em duas e em uma etapa.



Fonte: Adaptado de PESTANA et al. (2013).

Entre os catalisadores usados na oxidesidratação de glicerol, óxidos suportados e bronzes de tungstênio hexagonais (BTH) têm apresentado os melhores resultados, porém alguns pontos ainda necessitam ser esclarecidos, principalmente, sobre a desativação dos catalisadores e as propriedades cinéticas da reação. Além disso, os óxidos do tipo bronze de tungstênio podem ter suas propriedades modificadas de acordo com o método de síntese e pela substituição parcial de tungstênio por outros metais, como vanádio, molibdênio e nióbio, possibilitando o uso para a reação direta com o glicerol. A complexidade da transformação de glicerol em ácido acrílico, em uma etapa, pode ser confirmada pelo baixo número de trabalhos que abordam tal reação, sendo a maioria dedicados à desidratação de glicerol.

Assim sendo, a presente tese procurou inicialmente encontrar condições reacionais favoráveis e catalisadores onde o processo fosse realizado em uma única etapa,

posteriormente se empregou dois leitos catalíticos, estudando o processo em duas etapas. Vale ressaltar que antes de iniciarmos os experimentos catalíticos, avaliamos teoricamente a evolução da conversão de glicerol e as seletividades dos principais produtos, com diversas condições reacionais, em fase gasosa, usando um programa de análise termodinâmica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresenta-se a revisão bibliográfica. Foi realizada uma pesquisa aprofundada dos principais temas discutidos neste trabalho. Foi discutido a produção de biodiesel no Brasil e a consequente formação de glicerol, como principal subproduto. Além disso, estudou-se as reações que podem ser realizadas com o glicerol para produção de produtos de alto valor de mercado, com ênfase para o ácido acrílico.

O uso de programas de análise termodinâmica e as propriedades de óxidos de vanádio e molibdênio suportados e óxidos mássicos de tipo bronze de tungstênio como catalisadores, para a oxidesidratação de glicerol também foram estudados e apresentados neste capítulo.

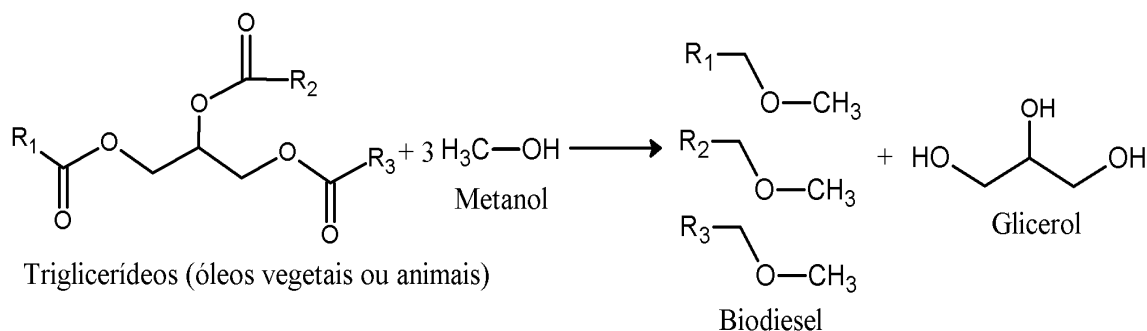
2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS: BIODIESEL

O aumento da demanda mundial por energia associado aos efeitos do aquecimento global, causado pela emissão de gases do efeito estufa, tem resultado na busca por novas fontes de energia e combustíveis, renováveis e sustentáveis. Entre as diversas fontes de energia renováveis (eólica, solar, biomassa, entre outras), o Brasil tem enorme potencial para produção de biomassa, tendo em vista a grande área disponível e o clima favorável para o cultivo de diversos tipos de oleaginosas, que podem ser usadas na produção de biodiesel (ZHAO et al., 2013).

Biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos, geralmente, obtidos através da transesterificação de óleos vegetais com metanol na presença de catalisadores básicos (NaOH, KOH), Figura 3. Esse combustível é menos poluente que o diesel convencional e representa uma fonte estratégica de energia para países que não apresentam grandes reservas de petróleo. Entretanto, a sua produção apresenta algumas desvantagens que precisam ser minimizadas, como o alto custo do processo e a competição energia x comida, visto que as principais oleaginosas empregadas, soja e milho, são amplamente empregadas na alimentação, diretamente, pelo ser humano e pelos animais (SANTACESARIA et al., 2012). Além disso, o processo resulta na formação de grande quantidade de glicerol, como principal

subproduto (GARCÍA-SANCHO et al., 2015; POSSATO et al., 2017(a)), que precisa ser empregado na produção de produtos químicos de alto valor de mercado, ao invés de simplesmente ser usado como fonte de energia.

Figura 3: Reação de transesterificação de triglicerídeos para produzir biodiesel.



Fonte: Adaptado de PESTANA et al. (2013).

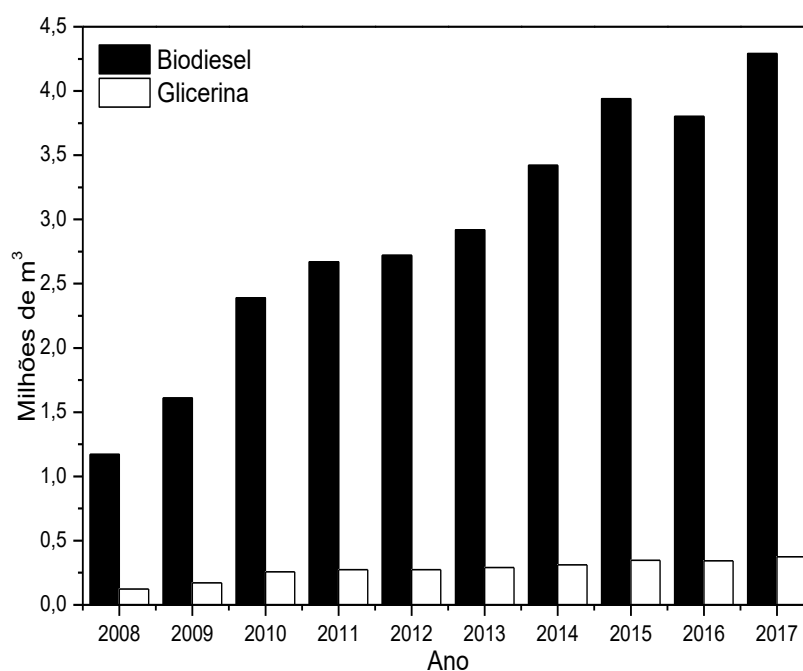
Ao longo dos anos, o percentual de biodiesel adicionado ao diesel fóssil foi sendo aumentado gradativamente. Desde janeiro de 2008 até junho de 2008 foi de 2 %, entre julho de 2008 até junho de 2009 foi de 3 %, entre julho de 2009 até dezembro de 2009 foi de 4 %, entre janeiro de 2010 até junho de 2014 foi de 5 %, o percentual de 6 % foi adotado entre julho de 2014 até outubro de 2014, entre novembro de 2014 e fevereiro de 2017 foi de 7 %, entre março de 2017 e fevereiro de 2018 foi de 8%, e, atualmente, é de 10%, desde março de 2018 (ANP, 2018). Além disso, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) propôs o aumento gradativo do percentual até 15 % em 2023, representando um aumento de 85 % da demanda doméstica, consolidando o Brasil como um dos maiores produtores de biodiesel do mundo (MME, 2018).

De acordo com o anuário de 2018 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a produção de biodiesel cresce a cada ano no Brasil, com 13 % de aumento de 2016 para 2017, Figura 4. Consequentemente, a quantidade de glicerol resultante das indústrias de biodiesel é cada vez maior, sendo esse excedente difícil de ser destinado no mercado brasileiro, particularmente, por apresentar grande quantidade de impurezas, oriundas do processo industrial, e os métodos de purificação existentes serem de alto custo. Baseado nisso, encontrar finalidades que agreguem valor ao glicerol tem sido a melhor alternativa para valorizar esse processo. Em vista disso, o glicerol é um dos principais componentes dos estudos de biorrefinarias, nas quais vários processos estão ligados gerando o melhor

aproveitamento energético. No entanto, a maioria desses processos seguem apenas sendo objeto de estudo, fazendo com que quase todo o glicerol seja exportado a baixo custo.

Segundo dados da ANP (2018), apesar da produção de biodiesel aumentar a cada ano, as refinarias brasileiras seguem operando em cerca da metade de sua capacidade de produção. Isso se deve a incapacidade do mercado brasileiro de absorver grandes quantidades de biodiesel, visto que existem normas que controlam a quantidade de biodiesel que pode ser adicionada ao diesel de origem fóssil. A principal razão para esse controle é o custo mais elevado de sua produção, fazendo necessária a concessão pelo governo de várias isenções fiscais para que haja competitividade. De acordo com Crotti et al. (2015), a principal alternativa para diminuir o custo de produção do biodiesel é a valorização do glicerol, tendo em vista a grande quantidade obtida, tornando-o uma das matérias-primas mais atrativas em um futuro próximo.

Figura 4: Evolução da produção de biodiesel e glicerina entre 2008-2017.

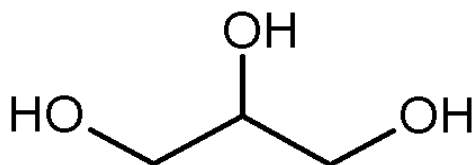


Fonte: ANP (2018).

2.2 GLICEROL

Glicerol (1,2,3-propanotriol), é um triol líquido incolor, inodoro e viscoso derivado de matérias-primas naturais e petroquímicas; sua densidade é $1,261 \text{ g L}^{-1}$ e seus pontos de fusão e ebulição são $18,2$ e $290 \text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, em pressão atmosférica, seguida por decomposição, sendo estável em condições normais de armazenamento. Por ser uma molécula polar, é completamente solúvel em água e álcoois, levemente solúvel em solventes comuns, como éter e dioxano, e insolúvel em hidrocarbonetos (PAGLIARO e ROSSI, 2010; TALEBIAN-KIAKALAIEH, AMIN e HEZAVEH, 2014; KONG, AROUA e DAUD, 2016). Outra característica marcante é a viscosidade elevada, resultante da formação de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (TALEBIAN-KIAKALAIEH, AMIN e HEZAVEH, 2014), Figura 5.

Figura 5: Estrutura da molécula de glicerol.



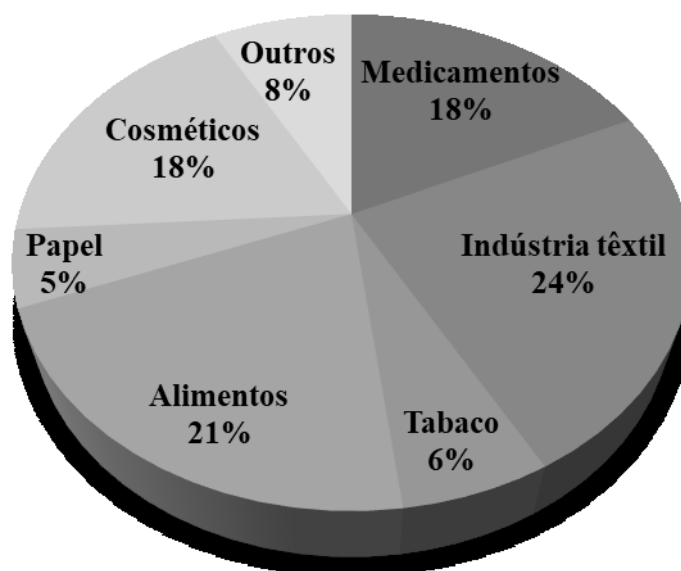
Fonte: Autor

O glicerol resultante do processo transesterificação para obtenção de biodiesel corresponde a cerca de 10 % em massa de produto, ou seja, obtêm-se 100 kg de glicerol para cada tonelada de produto, contendo impurezas que inviabilizam seu uso em mercados que exigem alto grau de pureza, como na indústria farmacêutica e alimentícia. A composição da glicerina resultante é: glicerol (65-85 %), metanol (23,4-37,5 %), cinza (4-6 %), água (1-3 %), sódio (0,1-4 %), potássio (0,1-5 %), ferro (7-11 mg kg^{-1}) e fósforo (60-110 mg kg^{-1}) (STOSIC et al., 2012; THANASILP et al., 2013; ORTIZ, OLLERO e SERRERA, 2011; CIRIMINNA et al., 2014; PAGLIARO e ROSSI, 2010; TALEBIAN-KIAKALAIEH, AMIN e HEZAVEH, 2014). Como os processos de purificação são muito caros, apenas uma pequena quantidade do glicerol derivado da transesterificação é tratada para aplicações farmacêuticas e alimentícias,

sendo a maior parte usada como fonte de energia, queimada em caldeiras (CHENG, FOO e ADESINA, 2012; NAKAGAWA e TOMISHIGE, 2011; PARK et al., 2015; DANOV et al., 2015) ou exportada, agregando pouco valor ao glicerol.

O glicerol apresenta um grande leque de aplicações, que confirmam a sua importância para a indústria química. Na Figura 6, é apresentada a distribuição dos principais usos do glicerol. A principal aplicação é na indústria têxtil (24 %), seguida pelas indústrias alimentícia (21 %), de medicamentos (18 %) e cosméticos (18 %), valendo destacar que nos três últimos casos a pureza elevada é fundamental, impossibilitando o uso do resultante da produção de biodiesel.

Figura 6: Distribuição estatística das principais aplicações de glicerol.



Fonte: Adaptado de TALEBIAN-KIAKALAIEH, AMIN e HEZAVEH (2014).

As três hidroxilas (OH) possibilitam várias rotas para sua conversão química ou bioquímica, gerando produtos químicos de alto valor de mercado, tornando o glicerol um dos principais componentes das biorrefinarias desta década (THANASILP et al., 2013; STOSIC et al., 2012; POSSATO et al., 2017(a)). Diversos trabalhos destacam a conversão catalítica de glicerol em reações de oxidação (VILLA, VEITH e PRATTI, 2010), desidratação (DANOV et al., 2015; PARK et al., 2015; SANTOS, ANDRADE e MASCARENHAS, 2016; TALEBIAN-KIAKALAIEH e AMIN, 2017), acetilação (GONÇALVES et al., 2008),

eterificação (VEIGA et al., 2007), hidrogenólise (WANG et al., 2013; XIA et al., 2011; NAKAGAWA e TOMISHIGE, 2011), entre outras.

Entre as reações com o glicerol, a oxidesidratação ou desidratação oxidativa, que consiste no processo sequencial de desidratação do glicerol formando acroleína e sua posterior oxidação a ácido acrílico, tem sido amplamente estudada, nas últimas décadas. A etapa de desidratação ocorre através da atuação de catalisadores ácidos, eliminando as hidroxilas primárias ou a secundária como moléculas de água, enquanto a oxidação, que pode ser realizada com oxidantes baratos (ar sintético, oxigênio e peróxido de hidrogênio), formando cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos, sendo necessário catalisadores com sítios oxidativos. De modo geral, o catalisador e as condições reacionais influenciam diretamente a seletividade da reação, visto que determinam a estabilidade dos intermediários e sua subsequente conversão (GIL et al., 2011; VASILIU et al., 2011). Essas duas reações podem ser realizadas sequencialmente usando dois catalisadores ou um catalisador bifuncional que apresente acidez e poder oxidativo (WITSUTHAMMAKUL e SOOKNOI, 2012).

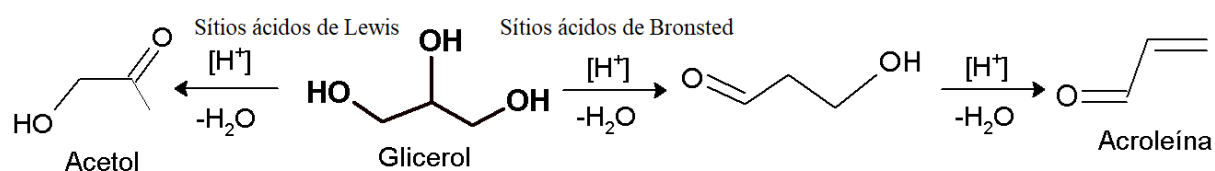
2.3 DESIDRATAÇÃO DE GLICEROL

A desidratação de glicerol é um dos principais exemplos de que catalisadores sólidos podem ser utilizados para a transformação de matéria-prima biológica (CHOI et al., 2012), e consiste na eliminação de uma ou duas moléculas de água, oriundas das hidroxilas dos carbonos primários ou do secundário, formando acroleína ou acetol, respectivamente (YUE et al., 2014), Figura 7. A seletividade dessa reação é diretamente afetada pela acidez do catalisador, sendo conhecido que sítios ácidos de Brønsted são responsáveis pela formação de acroleína, enquanto os sítios de Lewis favorecem a formação de acetol (LAURIOL-GARBAY et al., 2011; CHOI et al., 2012; DANOV et al., 2015; KONG, AROUA e DAUD, 2016). O principal obstáculo dessa reação é a desativação do catalisador, que ocorre pela deposição de resíduos carbonáceos (coque) na superfície do catalisador, influenciada por vários parâmetros, como temperatura de reação, alimentação de reagente e porosidade do suporte ou catalisador (LAURIOL-GARBAY et al., 2011; DANOV et al., 2015), além da força dos sítios ácidos, visto que catalisadores com sítios ácidos fortes, como zeólitas, tendem a desativar rapidamente devido causarem a clivagem da cadeia carbônica do glicerol e dos produtos,

resultando na formação de coque e compostos voláteis indesejados, como CO e CO₂ (OMATA et al., 2013; YUN et al., 2016; TALEBIAN-KIAKALAIEH, AMIN e HEZAVEH, 2014; DANOV et al., 2015; BAGHERI, JULKAPLI e YEHYE, 2015). Uma alternativa para minimizar a desativação catalítica é o uso de atmosfera oxidante, inibindo a formação de coque, visto que o catalisador é mantido em um estado oxidado e, continuamente, converte o coque em CO₂, porém o aumento na formação de produtos oxigenados diminui a seletividade para os produtos de desidratação (SANTOS, ANDRADE e MASCARENHAS, 2016; GARCÍA-SANCHO et al., 2015; TALEBIAN-KIAKALAIEH, AMIN e HEZAVEH, 2014).

Acroleína (2-propenal ou aldeído acrílico) é o aldeído insaturado mais simples, muito reativo e com alto potencial sintético devido a conjugação de uma carbonila com um grupo vinil (GARCÍA-SANCHO et al., 2012; TALEBIAN-KIAKALAIEH, AMIN e HEZAVEH, 2014), sendo um intermediário usado na síntese de produtos farmacêuticos, detergentes, fragrâncias, corantes e polímeros (ZHAO et al., 2013; KONG, AROUA e DAUD, 2016). A grande dificuldade em trabalhar com acroleína é sua toxicidade elevada, havendo necessidade de evitar ao máximo o manuseio com essa substância (TALEBIAN-KIAKALAIEH, AMIN e HEZAVEH, 2014).

Figura 7: Reações de desidratação de glicerol formando acroleína ou acetol.



Fonte: Autor.

O método convencional para produzir acroleína é através da oxidação seletiva de propeno na presença de catalisador de complexo BiMoOx, com aproximadamente 85% de seletividade e 95% de conversão (LAURIOL-GARBAY et al., 2011; GARCÍA-SANCHO et al., 2012; TALEBIAN-KIAKALAIEH, AMIN e HEZAVEH, 2014; DANOV et al., 2015). Baseado nisso, sua obtenção a partir do glicerol é um processo alternativo importante, visto a origem fóssil do propeno. Sítios ácidos de Brønsted, fracos ou moderados, são responsáveis pela formação de acroleína. A hidroxila do carbono secundário é protonada, havendo a eliminação de uma molécula de água e formação de um intermediário muito instável, 3-hidroxi-2-propenal, que isomeriza rapidamente, via rearranjo ceto-enol, formando 3-

hidroxipropanal (3-HPA), que desidrata de modo similar à desidratação anterior, formando a acroleína (YUN et al., 2016; TALEBIAN-KIAKALAIEH, AMIN e HEZAVEH, 2014; POSSATO et al., 2017(a)).

De acordo com Park et al. (2015), o custo crescente dos combustíveis fósseis e a demanda por ácido acrílico resultam em forte motivação para o desenvolvimento de processos alternativos para produção de acroleína através da desidratação do glicerol. Catalisadores distintos têm sido usados na desidratação do glicerol, buscando acroleína: zeólitas (DANOV et al., 2015; PARK et al., 2015; SANTOS, ANDRADE e MASCARENHAS, 2016; KIM, JUNG e PARK, 2011), Nb_2O_5 suportada em $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (GARCÍA-SANCHO et al., 2015) e em SiO_2 (SHIJU et al., 2010), argilas (ZHAO et al., 2013), $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ (STOSIC et al., 2012), ácido fosfotúngstico suportado em $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ (STOSIC et al., 2012), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (KIM, JUNG e PARK, 2011), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (KIM, JUNG e PARK, 2011) e VOPO_4 (WANG, DUBOIS e UEDA, 2009).

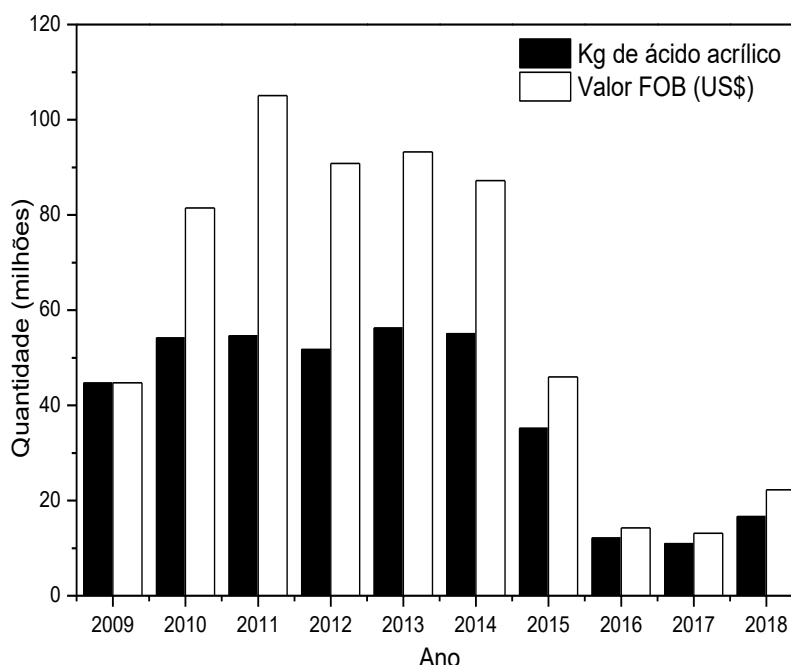
Fosfatos de vanádios foram empregados na desidratação do glicerol em atmosfera de oxidante, por Wang, Dubois e Ueda (2009). Os melhores resultados (100 % de conversão e 66 % de seletividade para acroleína) foram obtidos a 300 °C e com razão molar O_2/N_2 de 4/18, sendo o excesso de oxigênio, em relação ao glicerol, responsável pela estabilidade do material. Segundo os autores, apesar de ser conhecida a capacidade do vanádio para oxidação, o material não apresentou resultados satisfatórios para a obtenção de ácido acrílico, indicando a necessidade de modificações para que tal objetivo seja alcançado. Mais informações e os principais resultados dessa reação podem ser obtidos do trabalho realizado por Katryniok, Paul e Dumeignil (2013).

A principal reação lateral que pode ocorrer é a ativação de uma das hidroxilas terminais, formando acetol e uma molécula de água, Figura 7. Essa reação ocorre em sítios ácidos de Lewis ou básicos (GARCÍA-SANCHO et al., 2012; TALEBIAN-KIAKALAIEH, AMIN e HEZAVEH, 2014; YUN et al., 2016), que são encontrados em óxidos metálicos, o que explica a maior ocorrência de reações paralelas com esses materiais. Um ponto importante é que como os sítios ácidos de Lewis necessitam de maior temperatura para serem ativos, em relação aos de Brønsted (TALEBIAN-KIAKALAIEH, AMIN e HEZAVEH, 2014). Por isso, a formação de acroleína é desfavorecida, à medida que a temperatura é aumentada, acarretando na maior formação de acetol.

2.4 OXIDESIDRATAÇÃO DE GLICEROL

Considerando a dificuldade em se manusear acroleína, devido à sua toxicidade elevada (a partir de 2 ppm) (KONG, AROUA e DAUD, 2016), a obtenção de ácido acrílico diretamente a partir do glicerol, tem sido estudada nas últimas décadas. Ácido acrílico é um ácido monocarboxílico simples, consistindo de um grupo vinílico ligado a uma carboxila. É um produto químico importante, largamente usado na indústria química para a produção de adesivos, tintas, plásticos, borracha, absorventes, polímeros e detergentes (THANASILP et al., 2013; KAMPE et al., 2007; BAL et al., 2014; KONG, AROUA e DAUD, 2016). Atualmente, a produção do ácido acrílico é realizada em duas etapas que compreendem: (I) a oxidação do propeno à acroleína e (II) então a oxidação do aldeído ao ácido acrílico. Por ser proveniente do petróleo, o propeno segue seus preços e tendências, consequentemente o ácido também. Na Figura 8, é apresentada a variação de importação brasileira de ácido acrílico nos últimos dez anos no Brasil (COMEXSTAT, 2018).

Figura 8: Importações de ácido acrílico, pelo Brasil, no período entre 2009 e 2018 (jan-nov).

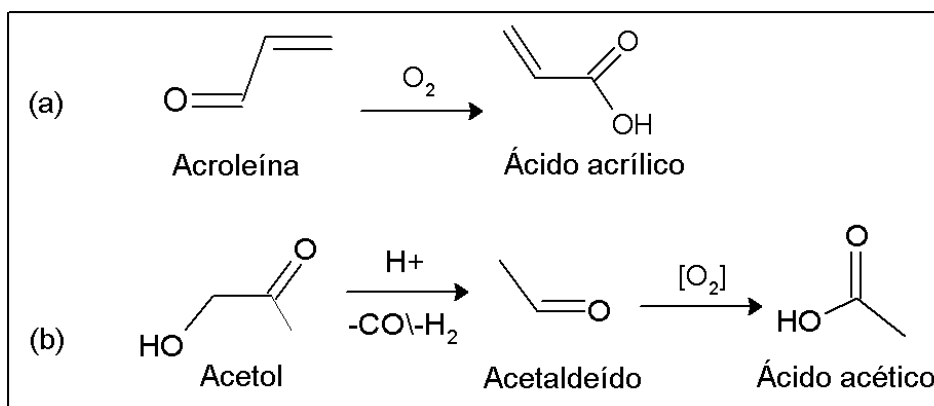


Fonte: www.comexstat.mdic.gov.br

Observa-se que há grande variação do preço anual do ácido acrílico, que comprova a instabilidade desse produto no mercado. A principal explicação para essa instabilidade é o fato de o ácido ser obtido a partir do propeno, que é afetado pela fluidez do mercado petroquímico. Outro ponto importante é a diminuição nas importações a partir do ano de 2015, que coincide com o início da produção de ácido acrílico em solo brasileiro, pela empresa *Badische Anilin & Soda Fabrik* (BASF), que implantou o seu complexo de produção em escala mundial de ácido acrílico, acrilato de butila e polímeros superabsorventes em Camaçari, Bahia, sendo investido 500 milhões de euros, o maior investimento já realizado pela empresa na América do Sul (BASF, 2015). Esse grande investimento confirma a importância de mercado mundial do ácido acrílico, e evidencia a necessidade de pesquisas buscando alternativas para sua produção, visto que esse processo, por ser realizado com o propeno, contribui para os danos ambientais causados por essa fonte de energia.

Estas razões destacam a importância de se viabilizar a produção de ácido acrílico a partir do glicerol, Figura 9(a), (I) do ponto de vista econômico, visto a enorme produção mundial desse ácido e, (II) pelo argumento ambiental, pelo fato de o glicerol ser originário da produção de biodiesel e o propeno ser proveniente da cadeia petroquímica. Um aspecto importante é a associação entre a desidratação endotérmica ($\Delta H^\circ = 3,04 \text{ kcal mol}^{-1}$) com a oxidação exotérmica ($\Delta H^\circ = -61,02 \text{ kcal mol}^{-1}$) (POSSATO et al., 2017(a)). Apesar de a primeira etapa, já vir sendo investigada há várias décadas, o estudo da desidratação oxidativa é bem recente, sendo o principal desafio desenvolver catalisadores que apresentem relação ideal entre sítios ácidos e oxidativos. Os principais catalisadores empregados são bronzes de tungstênio com metais como vanádio, nióbio e molibdênio (CHIEREGATO et al., 2012; CHIEREGATO et al., 2014; CHIEREGATO et al., 2017; OMATA et al., 2015; SORIANO et al., 2011; YUN et al., 2015); fosfatos de ferro (DELEPLANQUE et al., 2010); ferro suportado em zeólita beta (DIALLO et al., 2016); bronzes de WVNbO suportados na zeólita KIT-6 (LA SALVIA et al., 2017); ácidos fosfotúngstico e fosfomolibdico substituídos com cério e vanádio (LI e ZHANG, 2016; LIU et al., 2014); $\text{Mo}_3\text{Vox}/\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (LIU et al., 2015); vanadosilicatos (PAULA et al., 2016); vanádio suportado em zeólitas (POSSATO et al., 2015; SILVA et al., 2017; PESTANA et al., 2013); óxidos mistos de vanádio com molibdênio (POSSATO et al., 2017(b); RASTEIRO et al., 2017; SHEN et al., 2014), tungstênio (SHEN et al., 2014) e ferro (WANG et al., 2010).

Figura 9: Representação da oxidação de (a) acroleína e (b) acetol.



Fonte: Autor.

Chieregato et al. (2014) realizaram a transformação direta de glicerol em ácido acrílico usando óxidos mistos de W-Mo-V com estrutura bronze de tungstênio, sendo obtida seletividade máxima para ácido acrílico de 51 %. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que os parâmetros reacionais temperatura e razão molar de alimentação dos reagentes são fundamentais para a maior obtenção do produto desejado. Além disso, a composição molar do óxido é determinante para a reação direta, visto que o material deve apresentar uma relação ideal entre a quantidade de sítios ácidos e oxidativos. Esse efeito pode ser ilustrado pelo vanádio, que é fundamental para a etapa de oxidação de acroleína, porém verificou-se que a adição de molibdênio serviu para atenuar seu efeito oxidativo, minimizando a ocorrência de oxidações sequenciais que resulte em COx (CO e CO₂) e, consequentemente, aumentando a formação de ácido acrílico.

Possato et al. (2017(a)) realizaram a oxidesidratação de glicerol com um catalisador consistindo de 10 % em massa de óxido de vanádio (V₂O₅) suportado na zeólita MFI, em reator de leito fixo a 300 °C e obtiveram 25 % de seletividade para ácido acrílico após 6 horas de reação. Segundo os autores, a proporção de vanádio impregnado exerce grande efeito na etapa de oxidação da acroleína, podendo ser insuficiente para oxidar toda a acroleína produzida na etapa de desidratação ou, caso seja muito elevada há ocorrência de oxidações sequenciais. Outro ponto importante é que a acidez elevada apresentada pela zeólita resulta na maior desativação do catalisador, pela formação de produtos de condensação, que causam a

desativação da superfície dos catalisadores. Esses resultados mostram que o suporte precisa apresentar sítios ácidos de força média, para minimizar a formação de CO₂ e a desativação dos catalisadores.

Como mencionado anteriormente, a principal reação lateral que pode diminuir a seletividade para acroleína é a formação de acetol, que pode sequencialmente sofrer decomposição formando acetaldeído, que é oxidado a ácido acético, Figura 9(b). Tais produtos são reportados ocorrerem minoritariamente em, praticamente, todos os trabalhos devotados à desidratação oxidativa de glicerol, principalmente quando são usados catalisadores contendo sítios ácidos de Lewis, responsáveis pela desidratação de glicerol a acetol.

Vários subprodutos são obtidos nessa reação, como ácido propanóico (propiónico) (ZHANG e YANG, 2009), álcool alílico (HARVEY et al., 2015), 1,2 e 1,3-propanodiol (NAKAGAWA e TOMISHIGE, 2011; TALEBIAN-KIAKALAIEH, AMIN e HEZAVEH, 2014), formaldeído (TALEBIAN-KIAKALAIEH, AMIN e HEZAVEH, 2014; DELEPLANQUE et al., 2010), ácido fórmico (TALEBIAN-KIAKALAIEH, AMIN e HEZAVEH, 2014) e glicerol formal (mistura de 60 % de 5-hidroxi-1,3-dioxano e 40 % de 4-hidroximetil-1,3-dioxano) (TALEBIAN-KIAKALAIEH, AMIN e HEZAVEH, 2014; DELEPLANQUE et al., 2010). Além desses, a oxidação sequencial de glicerol resulta em ácidos, como o ácido glicólico, resultante da descarbonilação, desidratação e oxidação de glicerol (NUNES e GUERREIRO, 2013). A formação de CO_x e compostos pesados, resultantes de reação de condensação ou polimerização, ocorrem independentemente do catalisador empregado, sendo as principais responsáveis pela diminuição na seletividade para ácido acrílico, tendo em vista que, dependendo das propriedades apresentadas pelo catalisador, a acroleína pode sofrer oxidações sequenciais resultando em CO_x (CO e CO₂) ou polimerizar com os diversos produtos presentes no leito catalítico, além do glicerol da alimentação, formação oligômeros ou polímeros.

Considerando tal grande variedade de rotas reacionais envolvidas na desidratação oxidativa de glicerol, o grande desafio é minimizar a formação de produtos minoritários, que interferem na seletividade para ácido acrílico. Frente a tudo o que foi mencionado anteriormente, a compreensão das propriedades termodinâmicas das diversas reações envolvidas, é fundamental para maximizar a formação dos produtos de interesse.

2.5 ESTUDO TERMODINÂMICO DA OXIDESIDRATAÇÃO DE GLICEROL

Com o avanço tecnológico e o desenvolvimento de softwares dedicados à simulação de reações químicas, o estudo das propriedades termodinâmicas tornou-se uma ferramenta muito importante, visto que o conhecimento das características das reações desejadas pode ser usado para a determinação das condições reacionais e catalisadores que levem ao melhor resultado. Geralmente, esses programas de simulação são usados para se calcular a energia do processo, os produtos mais favoráveis termodinamicamente e, conseqüentemente, a viabilidade econômica de diversos processos químicos. De acordo com Fatehi, Catalan e Cave (2014), o uso adequado dos programas de simulação, além de fornecer informações importantes sobre as reações químicas, evita reações desnecessárias, reduzindo o tempo necessário para o desenvolvimento das pesquisas científicas.

Como as reações químicas envolvem a formação, quebra ou ainda rearranjo de ligações químicas, elas são acompanhadas por transferências de energia, na forma de calor, que resultam em variações de entalpia e energia de Gibbs do sistema reacional, que podem ser usadas para se determinar se as reações tendem a ocorrer (CAMPOS, 2011; ATKINS e JONES, 2012). A variação de entalpia, ΔH , consiste no calor liberado ou absorvido em pressão constante, determinando se as reações são endotérmicas ($\Delta H > 0$) ou exotérmicas ($\Delta H < 0$) (ATKINS e JONES, 2012). Essas informações são muito importantes, visto que, sabendo-se a influência da temperatura em cada uma das reações, é possível planejar as condições que favorecem a reação desejada (CAMPOS, 2011; CHENG, FOO e ADESINA, 2012).

Além do calor de reação, as simulações fornecem informações sobre a magnitude e, conseqüentemente, se há tendência de formação dos produtos ou dos reagentes (reação no sentido inverso) em equilíbrio. No equilíbrio, a composição da mistura reacional pode ser expressa em termos de uma constante de equilíbrio (K_{eq}) e cada reação tem sua constante de equilíbrio característica, com um valor que só pode ser alterado pela variação de temperatura. De modo geral, a energia livre de Gibbs, o calor de reação e a constante de equilíbrio estão diretamente ligadas, de modo que se ΔG_r° é negativo, $K_{eq} > 1$, e conseqüentemente, quando ΔG_r° é positivo $K_{eq} < 1$, sendo as reações, em geral, exotérmicas ou endotérmicas, respectivamente. A partir da magnitude dos valores de K_{eq} é possível prever se no equilíbrio haverá mais produtos ou reagentes: valores elevados de K_{eq} ($> 10^3$) favorece a formação dos

produtos, com valores intermediários de K_{eq} (entre 10^{-3} e 10^3) os produtos e reagentes estão em quantidades equivalentes, enquanto valores baixos de K_{eq} ($< 10^{-3}$) levam a maior quantidade de reagentes (ATKINS e JONES, 2012).

Estudos termodinâmicos dedicados à conversão de glicerol em produtos de interesse comercial são, praticamente, todos restringidos à sua reforma a vapor, produzindo H_2 e CO_2 (ORTIZ, OLLERO e SERRERA, 2011; CHENG, FOO e ADESINA, 2012; KALE e KULKARNI, 2010). Com a evolução dos estudos dessa reação, atualmente as condições reacionais, temperatura e pressão, que resultam na maior formação de hidrogênio já são conhecidas, ficando os trabalhos dedicados a busca por catalisadores que resultem na sua maior formação.

Como a desidratação oxidativa de glicerol envolve diversas reações laterais, as condições reacionais (temperatura, pressão e razão molar oxidante/glicerol) são determinantes para maximizar a formação de ácido acrílico. Apesar da desidratação e oxidesidratação de glicerol, nas últimas décadas, virem sendo muito estudadas, faltam estudos dedicados à análise das propriedades termodinâmicas das diversas reações que podem ocorrer nesses processos. Lacerda et al. (2016) realizaram um estudo termodinâmico preliminar da oxidesidratação de glicerol, voltado a avaliar os efeitos de modificações em catalisadores baseados em Nb_2O_5 , nas propriedades termodinâmicas das principais reações envolvidas. Segundo os autores, o grande desafio é encontrar condições que reduzam o impasse energético entre as reações de desidratação e oxidação, que são endotérmicas (favorecidas a altas temperaturas) e exotérmicas (favorecidas a baixas temperaturas), respectivamente. A ausência de informações sobre as principais reações envolvidas na desidratação ou oxidesidratação de glicerol justifica a importância de se estudar a influência das condições reacionais, nas suas propriedades termodinâmicas.

Entre os programas disponíveis, o software comercial UniSim Design R400, da Honeywell, é usado para a configuração e simulação de processos, que possibilita a determinação de várias propriedades termodinâmicas de reações químicas. As simulações podem ser realizadas com dois tipos principais de reatores: de equilíbrio e de Gibbs. No reator de equilíbrio, algumas informações das reações são determinadas, como constante e conversão de equilíbrio, além dos calores de reação, variando as condições reacionais. Por outro lado, no reator de Gibbs todos os componentes envolvidos na reação são inseridos no reator e, através da minimização da energia de Gibbs, os produtos mais favoráveis são

determinados, em função das condições reacionais utilizadas. A combinação dos resultados obtidos com os dois reatores pode resultar em muitas informações importantes a respeito da desidratação oxidativa de glicerol, possibilitando determinar quais condições privilegiam a ocorrência de reações paralelas, e que conseqüentemente devem ser evitadas.

2.6 CATALISADORES USADOS NA OXIDESIDRATAÇÃO DE GLICEROL

A oxidesidratação de glicerol a ácido acrílico necessita de catalisadores bifuncionais que apresentem sítios ácidos de Brønsted capazes de desidratar glicerol a acroleína e sítios oxidativos, que realizem a reação sequencial de oxidação a ácido acrílico. Entre os catalisadores estudados, os que apresentaram os melhores resultados são baseados em óxidos metálicos: simples ou mistos, mássicos ou suportados. A seguir, são apresentados os dois principais grupos de catalisadores empregados na desidratação oxidativa de glicerol: óxidos de vanádio e molibdênio suportados e óxidos do tipo bronze contendo tungstênio, vanádio, nióbio e molibdênio.

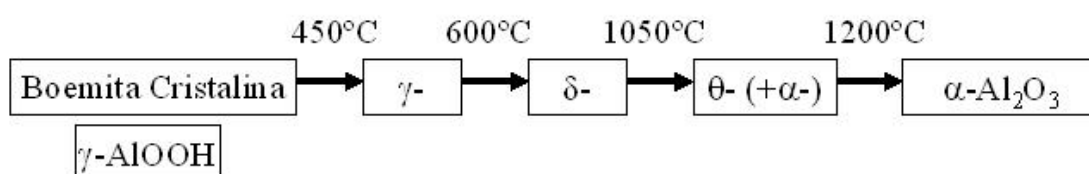
2.6.1 *Óxidos de vanádio e molibdênio suportados*

As principais utilidades dos suportes são fornecer elevada área específica e a acidez necessária para a desidratação de glicerol em acroleína. É importante destacar que, como o glicerol é diluído em água, o catalisador deve ser ativo e resistente à sua presença (GARCÍA-SANCHO et al., 2012). Além disso, sítios ácidos de Brønsted podem ser gerados na superfície do catalisador a partir de sítios de Lewis se água está presente, com um conseqüente aumento na seletividade para acroleína (GARCÍA-SANCHO et al., 2012; YUN et al., 2016). Os principais suportes empregados nessa reação são zeólitas e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por apresentarem sítios ácidos fortes, as zeólitas ocasionam mais rupturas das ligações C-C do glicerol, resultando em maior formação de CO e CO₂, além de produtos pesados formados a partir da condensação de frações da quebra do glicerol, com o glicerol alimentado no sistema. Para selecionar o melhor suporte é necessário focar na etapa de desidratação que é influenciada diretamente pela acidez e propriedades texturais do catalisador. Kim, Jung e Park (2011) realizaram a desidratação de

glicerol com um série de zeólitas, incluindo ferrierita, beta, ZSM-5 e Y, tendo obtido melhor resultado com a beta (76% de conversão de glicerol e 35% de seletividade para acroleína); outro material que apresentou resultados muito interessantes foi a gama-alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), com 53% de conversão e 20% de seletividade, que mesmo apresando valores menores, destaca-se pela estabilidade, visto que a conversão com a zeólita beta diminui para 29%, enquanto para com a alumina cai para 54%, após 6 horas de reação. De acordo com os autores, a área específica e a temperatura são parâmetros que afetam diretamente na conversão e seletividade para acroleína, sendo a desativação mais acentuada em zeólitas que apresentam maior quantidade de microporos, enquanto tanto a conversão quanto a seletividade aumentaram com o aumento da temperatura de 290 para 340 °C. A partir desses resultados, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi escolhida como suporte para desidratação oxidativa, devido a sua melhor estabilidade.

Aluminas são sólidos metaestáveis formados a partir do aquecimento do hidróxido de alumínio, existindo quatro fases cristalográficas: alfa (α), gama (γ), delta (δ) e teta (θ), dependentes do tempo e temperatura de aquecimento, atmosfera, tamanho de partícula e pureza, Figura 10 (STUMPF et al., 1950; WUÓ, 2010). Apesar da simplicidade da fórmula molecular, a alumina tem sua natureza consideravelmente dependente de uma série de fatores, como forma cristalina, impurezas estruturais e microestrutura. Entre todas essas fases, a mais usada em catálise é a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, devido apresentar adequadas propriedades catalíticas, tais como alta área específica e acidez (WUÓ, 2010; MORTERRA e MAGNACCA, 1996; KASPRZYK-HORERN, 2004).

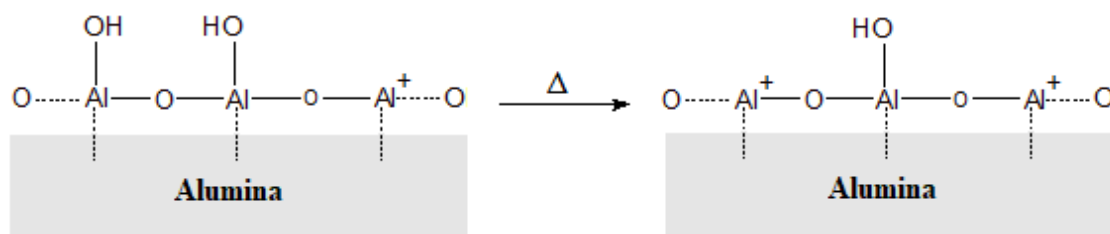
Figura 10: Transições de fases da alumina a partir da boemita.



Fonte: Adaptado de Wuó (2010).

Os principais atrativos para o uso de alumina como suporte catalítico para óxidos de metais de transição são o baixo custo, área específica elevada, estabilidade térmica e química e versatilidade para obtenção de estruturas porosas (MATHEW et al., 2009; WUÓ, 2010). Mesmo não apresentando acidez elevada, os materiais são mais importantes, do ponto de vista químico e catalítico, para acidez do que para basicidade (MORTERRA e MAGNACCA, 1996). O material apresenta dois tipos de sítios ácidos que podem atuar nas reações: sítios ácidos de Brønsted e Lewis, Figura 11. Os sítios de ácidos Brønsted são os capazes de doar prótons, enquanto a acidez-basicidade de Lewis é a habilidade de aceitação-abstração de elétrons. Hidroxilas superficiais da alumina atuam como sítios ácidos de Brønsted, porém a eliminação de duas hidroxilas vizinhas a partir da superfície da alumina causa a formação de ponte de oxigênio forçada, gerando sítios ácidos de Lewis. Tanto sítios ácidos de Brønsted quanto de Lewis são considerados centros catalíticos da alumina (KASPRZYK-HORERN, 2004). Nesses materiais, a interação metal-suporte ocorre principalmente através dos grupos hidroxil na superfície do suporte (MATHEW et al., 2009).

Figura 11: Esquema representativo da formação de sítios ácidos de Lewis a partir da desidratação de sítios de Brønsted.



Fonte: Autor.

Óxidos metálicos podem facilmente mudar seus estados de oxidação e, portanto, atuar como centros redox para substratos distintos. O oxigênio é um parceiro ativo, que interage com os sítios oxidativos, sendo liberado para os substratos, promovendo a oxidação dos mesmos. Os principais fatores que influenciam no desempenho desses catalisadores são o método de preparação e a atmosfera e temperatura de reação (KAMPE et al., 2007).

Entre os metais mais estudados para a oxidação de acroleína a ácido acrílico ou na reação direta de oxidesidratação de glicerol, vanádio e molibdênio apresentam os melhores resultados. Óxidos de vanádio são fortes candidatos para a oxidação da acroleína por

possuírem uma característica redox muito importante, a capacidade de adotar estados de oxidação múltiplos. Acroleína é oxidada através da remoção de um átomo de oxigênio da superfície do V_2O_5 , resultando em ácido acrílico e uma vacância de oxigênio em V_2O_{5-x} . Em uma etapa subsequente, o sítio catalítico é oxidado e restabelecido pelo excesso de oxigênio molecular na corrente alimentação ($V_2O_{5-x} + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow V_2O_5$). Este mecanismo redox e as mudanças no estado de oxidação (V^{5+}/V^{4+}) durante a reação são conhecidos como mecanismo Mars-Van Krevelen (POSSATO et al., 2017(a); PAULA et al., 2016). É uma reação cíclica, com a oxidação dos substratos e restauração dos sítios oxidativos do catalisador pelo oxigênio da alimentação, porém com o passar do tempo ocorre a deposição de resíduos carbonáceos (coque), desativando os sítios superficiais.

O poder oxidativo do vanádio já foi retratado em vários trabalhos, por isso, seu óxido é classificado como o principal responsável pela etapa de oxidação de acroleína a ácido acrílico, além de inibir a deposição de coque, aumentando o tempo de atividade do catalisador (CHIEREGATO, LÓPEZ NIETO e CAVANI, 2015). Porém, um grande desafio é conseguir dosar a quantidade de vanádio que seja suficiente para promover a oxidação desejada, minimizando as oxidações sequenciais que resultam em CO_2 . Por isso, uma alternativa para elevar a obtenção de ácido acrílico é o uso de óxidos mistos de V-Mo, visto que o molibdênio apresenta efeito oxidante mais brando. De acordo com Rodríguez (2011), estes elementos se caracterizam por formar óxidos mistos com grande parte dos elementos da tabela periódica, além de apresentarem grande número de óxidos com estados de oxidação variáveis, como MoO_3 , Mo_8O_{23} , Mo_5O_{14} , $Mo_{17}O_{47}$, Mo_4O_{11} , MoO_2 , Mo_9O_{16} para molibdênio e V_2O_5 , V_3O_7 , V_4O_9 , V_6O_{13} , VO_2 , V_4O_7 , V_3O_5 , V_2O_3 para vanádio, que os torna os principais elementos empregados para a oxidesidratação de glicerol.

A força de ligação do metal com oxigênio é fator determinante para o bom desempenho catalítico, visto que se a ligação for muito forte não haverá a transferência do oxigênio para o composto a ser oxidado, enquanto ligação muito fraca resulta na formação de compostos de oxidação total, CO e CO_2 . Baseado nisso, molibdatos e vanadatos destacam-se como oxidantes por terem como característica a formação de ligações com oxigênio de força intermediária (POSSATO et al., 2017(b)).

2.6.2 Bronzes de tungstênio modificados com molibdênio, vanádio e nióbio

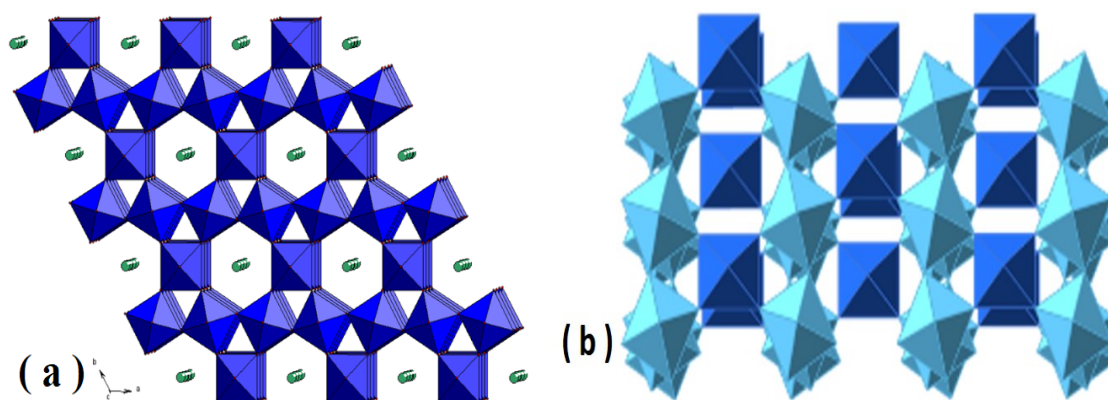
O termo “bronze” originou-se a partir da descoberta dos bronzes de tungstênio, Na_xWO_3 , por Wöhler, e é baseado na similaridade com bronzes metálicos em cor e brilho. A fim de diferenciá-los das ligas metálicas, o termo “óxido bronze” mostra-se mais apropriado. Tais materiais são, geralmente, óxidos ternários não-estequiométricos com fórmula AxMOn , onde A é um cátion (Li, Na, Ca), M é um íon central metálico com pelo menos dois estados de oxidação e x e n são os coeficientes estequiométricos (BARTHA, KISS e SZALAY, 1995; CHEN, WANG e GREENBLATT, 1993; CHIEREGATO, 2015).

Bronzes de tungstênio ternários, caracterizados por suas composições não-estequiométricas, apresentam estruturas tridimensionais formadas a partir do compartilhamento de WO_3 octaédricos (CHEN, WANG e GREENBLATT, 1993; CHIEREGATO, 2015), apresentando como propriedade peculiar a habilidade para perder e ganhar oxigênio, dependendo da temperatura ou pressão parcial de oxigênio na atmosfera, com sua composição mudando de acordo com a fórmula W_{3-y} e, consequentemente, com diferentes modificações estruturais. Esses materiais também tendem a absorver íons de metais eletronegativos, formando bronzes com a composição geral AxWO_3 , combinado também com mudanças estruturais (BARTHA, KISS e SZALAY, 1995). A fórmula geral desses materiais pode ser escrita como $(\text{Ax}(\text{W}_y^{5+}\text{W}_{1-y}^{6+})\text{O}_3)$, indicando a presença de átomos de tungstênio com estados de oxidação variáveis (DEY et al., 2011; RODRÍGUEZ, 2011).

A fase mais ativa, apresentada pelos bronzes de tungstênio, é a hexagonal, que consiste de canais hexagonais e trigonais formados pelo compartilhamento de canto de WO_3 octaédricos, Figura 12(a). Essa fase é de grande interesse devido à sua estrutura aberta, que possibilita seu uso como um hospedeiro seletivo para intercalação e troca química, apresentando íons alcalinos (Na^+ , K^+ , Cs^+ etc.) ou NH_4^+ localizados nos canais hexagonais (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2014; SZILÁGYI et al., 2008; CHIEREGATO, LÓPEZ NIETO e CAVANI, 2015). Através de estudos termo analíticos, Szilagy et al. (2008) determinaram que o bronze de tungstênio hexagonal colapsa simultaneamente à perda total de moléculas de NH_3 , através da decomposição de íons NH_4^+ em NH_3 e H^+ , concluindo que sua presença é fundamental para estabilizar a estrutura hexagonal. Isso significa que a etapa de ativação térmica dos materiais é fundamental para a formação eficiente dos materiais, visto

que, a eliminação de moléculas de NH_3 é necessária para a liberação de poros, porém a perda de todos os íons NH_4^+ resulta no colapso da sua estrutura. Esses materiais destacam-se pelo uso em reações que necessitam de catalisadores ácidos, como isomerização, polimerização de olefinas, desidratação, esterificação de álcoois, entre outras (SZILÁGYI, 2008; CHIEREGATO, 2015). Além das aplicações catalíticas, as propriedades dos bronzes de tungstênio hexagonais possibilitam o seu uso em dispositivos eletrocromicos, sensores de umidade, células combustíveis sólidas e eletrodos íon-seletivos (CHIEREGATO, 2015). A temperatura usada no tratamento térmico dos bronzes é muito importante para a obtenção da estrutura hexagonal, visto que caso o material seja calcinado em temperatura superior à estabilidade térmica do material, há a transformação para o WO_3 monoclinico, inativo para as reações de oxidação parcial, Figura 12(b).

Figura 12: Estruturas de WO_3 do tipo (a) bronze hexagonal e (b) monoclinico.



Fonte: Adaptado de Marques et al. (2015).

A composição química e o comportamento catalítico da fase hexagonal dependem fortemente do procedimento de preparação do catalisador (BOTELLA et al., 2009). Métodos padrões para a preparação desses materiais envolvem o aquecimento de precursores, incluindo polioxometalatos de tungstênio, em temperaturas muito elevadas (BOTELLA et al., 2010; LÓPEZ NIETO et al., 2003), síntese hidrotermal com tungstatos básicos e por pirólise de pulverização usando WCl_6 como precursor (SZILÁGYI et al., 2008). O método mais usado para a preparação de bronzes de tungstênio é o hidrotérmico, que consiste em inserir soluções concentradas de sais precursores dos elementos que constituirão o óxido em um recipiente de Teflon (autoclave), fechá-lo bem e deixá-lo durante longo período (geralmente 48 horas) sob temperatura controlada em uma estufa estática. Esse procedimento resulta em materiais

altamente cristalinos, porém leves variações das condições de síntese podem resultar em grandes modificações na sua estrutura e composição.

Outro método que pode ser empregado é o de síntese por co-precipitação (*slurry method*), que consiste na mistura de soluções diluídas dos sais precursores e secagem lenta, geralmente com rotaevaporador, a vácuo e baixa temperatura, geralmente entre 50 e 80 °C. O material obtido é submetido a tratamento térmico, calcinação, que resulta na formação do bronze desejado. Para ter eficiência nessa síntese é fundamental garantir que as soluções dos metais de interesse estejam bem diluídas, que dependendo de alguns sais consiste em aquecer as soluções sob agitação. Caso as soluções não estejam bem diluídas, a interação entre os sais não será eficiente e fases indesejados podem prevalecer, o que consequentemente tende a diminuir a eficiência catalítica dos bronzes.

Diferentemente do método hidrotérmico, que apresenta somente as fases cristalinas estáveis nas condições de síntese, ou seja, a relação atômica usada na síntese não coincide com a do material final, no método por co-precipitação o precursor obtido é composto pela totalidade dos elementos presentes nas soluções de síntese, visto que o que ocorre é somente a eliminação da água usada para dissolução dos sais precursores. Vale destacar que a quantidade de água usada nesse procedimento é superior à quantidade usada no método hidrotérmico, permitindo que haja interação entre os sais precursores, sem a necessidade das condições de pressão e maiores temperaturas empregadas na síntese hidrotérmica. Além disso, por não ser realizada em um sistema fechado, nesse tipo é possível observar e intervir durante a síntese, por exemplo ajustando o pH, um detalhe muito importante, visto que as propriedades físico-químicas podem variar durante o curso da reação (CHIEREGATO, 2015).

Na preparação por co-precipitação é necessário o uso de um agente redutor para promover a redução parcial de W^{6+} para W^{5+} , o que resulta na estabilização da fase hexagonal, sendo o ácido oxálico o redutor mais empregado (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2014). As propriedades catalíticas e estabilidade dos bronzes de tungstênio podem ser modificadas quando é realizada a substituição de alguns de seus átomos por outros elementos como molibdênio, vanádio e nióbio. A adição de vanádio na estrutura de $h-WO_3$ transforma o material em um catalisador bifuncional com propriedades ácidas e redox (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2014; RODRÍGUEZ, 2011; CHIEREGATO, 2015). Além disso, aumenta a estabilidade térmica da fase hexagonal do WO_3 , visto que essa fase é transformada em WO_3 monoclinico acima de 400 °C, enquanto após a adição de vanádio, essa transformação ocorre

apenas acima de 600 °C, ampliando o leque de aplicações de tal material (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2014; CHIEREGATO, 2015).

Nióbio também pode substituir átomos de W^{5+} , modificando significativamente as propriedades do bronze de tungstênio, principalmente aumentando sua acidez (DEY et al., 2011). Além disso, o nióbio pode também ser inserido na estrutura dos bronzes, através da substituição de átomos de V^{5+} , o que de acordo com Hernández-Morejudo et al. (2015) aumenta a seletividade para ácido acrílico (particularmente em reações a alta conversão), visto que minimiza a oxidação adicional de ácido acrílico para CO_x (CO e CO_2). De modo geral, tungstênio e nióbio fornecem acidez, enquanto vanádio e molibdênio fornecem características redox (CHIEREGATO, 2015).

Outro parâmetro que exerce grande influência na formação dos bronzes é o pH de síntese. Em materiais que apresentam vanádio, a natureza das espécies V^{5+} nos materiais pode mudar de coordenação tetraédrica para octaédrica pela diminuição do pH das soluções. Além disso, a preparação em pH baixo favorece a substituição de tungstênio por vanádio e nióbio nas fases cristalinas. No caso do nióbio, o uso de oxalato de nióbio como precursor favorece a redução parcial dos íons W^{6+} , originando íons W^{5+} que podem ser substituídos por átomos de nióbio pentavalentes. De acordo com Oliver et al. (2004), alta dispersão de íons Nb^{5+} no material pós-síntese é obtida trabalhando-se em pH baixo, na medida em que uso de pH elevado resulta na precipitação de Nb_2O_5 , ou seja, é prejudicial para a incorporação de vanádio na estrutura do bronze de tungstênio. De modo geral, esse método é de difícil controle, em comparação com o método hidrotérmico, resultando em precursores mais amorfos.

Uma etapa determinante para obtenção dos bronzes hexagonais de tungstênio é o tratamento térmico do material após a secagem em forno mufla, para eliminação de toda umidade. A ativação térmica, geralmente, é realizada em temperatura superior a 400 °C, porém a temperatura é fundamental para a obtenção do material desejado, visto que a fase hexagonal necessita de uma faixa de temperatura específica para ser obtida, além da qual a estrutura tende a colapsar, principalmente, devido à eliminação total de cátions como NH_4^+ , que a mantêm. Essa faixa de temperatura depende da composição do material, principalmente quando outros elementos, como vanádio e nióbio, são inseridos na estrutura, o que resulta na maior estabilidade térmica do bronze. Durante a calcinação, ocorrem reações de estado sólido, nas quais estão envolvidos diversos processos de difusão (CHIEREGATO, 2015).

Geralmente, os materiais são calcinados em atmosfera inerte, com hélio ou argônio, mas em alguns casos calcinações prévias em atmosfera oxidante são realizadas para promover a oxidação parcial do material, que posteriormente é calcinado em atmosfera inerte.

A acidez dos bronzes hexagonais de tungstênio é proveniente de dois tipos de sítios ácidos: (I) íons H^+ localizados nos canais hexagonais e (II) grupos M-OH ($M = W, V$) presentes na superfície do óxido. Os sítios ácidos de Brønsted presentes em BTH, tanto em canais hexagonais e oriundos dos grupos M-OH superficiais, são responsáveis pela desidratação de glicerol para acroleína. Porém, a presença de fases indesejadas resulta na presença de sítios ácidos de Lewis nos materiais, que levam principalmente a desidratação parcial de glicerol para 1-hidroxiacetona e 3-hidroxiopropanal, o último sendo o precursor para a formação de diversos subprodutos, como formaldeído, acetaldeído, álcool vinílico, 1,2-propanodiol e acetona, além de promoverem reações de oligomerização entre os produtos derivados do glicerol com o glicerol da alimentação ou entre si, levando a formação de coque na superfície e consequente desativação dos catalisadores (CHIEREGATO, 2015).

Para serem usados na oxidesidratação de glicerol, além de possuírem sítios ácidos de Brønsted, os catalisadores devem apresentar também sítios oxidativos capazes de oxidarem acroleína a ácido acrílico. Por isso, a incorporação de metais caracterizados pelo poder oxidativo, como vanádio e molibdênio, é fundamental para maior formação de ácido acrílico. Vale ressaltar que o caráter oxidativo elevado do vanádio, em muitos casos leva à ocorrência de oxidações sequenciais, que resultam em CO_x (CO e CO_2), e a incorporação de molibdênio é uma estratégia para atenuar o efeito oxidativo, evitando a ocorrência de reações indesejadas. Todas as oxidações são reações redox, mesmo quando o mecanismo predominante não pode ser chamado de mecanismo Mars van Krevelen, e a eficiência da oxidação é determinada pela força da ligação metal-oxigênio, visto que oxigênio estrutural precisa ser extraído da superfície do óxido para realizar a oxidação (DOORNKAMP e PONEC, 2000).

Baseado nas informações apresentadas, neste trabalho a reação de desidratação oxidativa de glicerol foi estudada através de análise termodinâmica e, posteriormente foram empregados óxidos de vanádio e/ou molibdênio suportados em alumina e óxidos mássicos do tipo bronze de tungstênio nesta reação.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o processo de oxidesidratação do glicerol, através de simulações em um programa para cálculo de parâmetros termodinâmico e com a realização de testes catalíticos com óxidos de vanádio e/ou molibdênio suportados em alumina e óxidos mássicos do tipo bronze de tungstênio, modificados com vanádio, molibdênio e nióbio.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar o estudo termodinâmico da reação de oxidesidratação de glicerol, em reatores de equilíbrio e de Gibbs, e analisar o efeito das condições de reação, tais como temperatura, pressão e razão O_2 /glicerol, e da retirada de alguns componentes do sistema;
- Estudar óxidos de molibdênio e/ou vanádio suportados em alumina na desidratação oxidativa de glicerol e avaliar o efeito da presença dos metais na desativação e seletividade;
- Estudar óxidos de tungstênio do tipo bronze, com substituição parcial por nióbio, vanádio e molibdênio, através do método de co-precipitação, na desidratação oxidativa de glicerol, em sistema e leito único e duplo.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão descritas a realização do estudo termodinâmico da desidratação oxidativa de glicerol e a preparação dos óxidos de vanádio e/ou molibdênio suportados em alumina e dos óxidos mássicos do tipo bronze de tungstênio, modificados com nióbio, vanádio e molibdênio. Estes materiais foram testados na desidratação oxidativa de glicerol, em fase gasosa.

4.1 ESTUDO TERMODINÂMICO

O estudo termodinâmico foi realizado com o software comercial UniSim Design R400, usando os principais produtos para a oxidesidratação de glicerol, relatados na literatura. Na Tabela 1 são apresentados os componentes e condições reacionais analisadas.

Tabela 1: Condições usadas na simulação da desidratação oxidativa de glicerol.

Parâmetros	
Alimentação	1 = Glicerol/H ₂ O; 2 = O ₂ /N ₂
Componentes	Ácidos: acrílico, acético, propanóico, glicólico e fórmico, glicerol, água, 1,2 e 1,3-propanodiol, acetaldeído, glicerol formal, acroleína, acetol, piruvaldeído, propanal, álcool alílico, metanol, etanol, CO, CO ₂ e H ₂ .
Temperatura	250-600 °C
Pressão	1 e 10 atm
R _{O₂/glicerol}	0,1; 1,0; 5,0 e 10,0

Fonte: Autor.

A função SPRDSHT-1 (parte direita inferior da Figura 13) foi usada para calcular as relações molares de O_2 /glicerol a partir das vazões de entrada dos reagentes, permitindo o ajuste das quantidades relativas de reagentes alimentados. Já a função SPRDSHT-2, parte esquerda inferior da Figura 11, realiza os cálculos necessários para a determinação das frações molares de saída, nas fases líquida e gasosa. Na Figura 14 é apresentada a tabela de cálculos da função SPRDSHT-2.

Figura 14: Ferramenta usada para os cálculos no programa UniSim (reator de Gibbs).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1		Liq	Vap	Soma		Seletividade			
2	Acetol	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h		5.120e-016			
3	Acido Acético	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h		9.588e-006			
4	Acroleína	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h		9.981e-015			
5	Acido Acrílico	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h		1.596e-013			
6	Acido Propânico	0.0000 kgmole/h	0.0583 kgmole/h	0.0583 kgmole/h		0.3390			
7	Glycerol	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h	0.0774 kgmole/h				
8				Soma Glycerol					
9				0.0774 kgmole/h					
10	CO2	0.0000 kgmole/h	0.0573 kgmole/h	0.0573 kgmole/h		0.3333			
11	Glycerol Formal	0.0000 kgmole/h	0.0000	1.200e-036		6.982e-036			
12	12-PropDiol	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h		9.292e-010			
13	13-PropDiol	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h		4.897e-010			
14	Acetaldeído	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h	5.474e-009		3.185e-008			
15									
16	CO	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h		4.052e-005			
17	FormicÁcido	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h		2.262e-008			
18	AcidoGlicólico	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h		7.586e-016			
19	Propanal	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h		1.016e-008			
20	Piruvaldeído	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h		5.977e-014			
21	álcool Alílico	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h		1.596e-013			
22	Etenol	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h		8.882e-007			
23	Formaldeído	0.0000 kgmole/h	0.0000 kgmole/h	1.487e-011		8.653e-011			
24	Água - Saída	0.0000 kgmole/h	1.4191 kgmole/h	1.4191 kgmole/h					
25	Hydrogen	0.0000 kgmole/h	0.0563 kgmole/h	0.0563 kgmole/h		0.3277			

Fonte: Autor.

Os componentes glicerol formal e piruvaldeído não estavam disponíveis no banco de dados do programa UniSim, sendo necessário inseri-los como componentes hipotéticos na simulação. Para a criação dos mesmos, usou-se a ferramenta *hypotheticals*, na qual devem ser inseridas as principais propriedades, como fórmula e massa moleculares, densidade, calor de formação e combustão, pressão e temperatura críticas, obtidas em bancos de dados de engenharia química (PERRY'S, GREEN e MALONEY, 1997), enquanto as propriedades

desconhecidas são estimadas pelo software, com a ferramenta *Estimate Unknown Props*. Além disso, com a ferramenta *UNIFAC Component Builder* são inseridos os grupos que constituem cada substância. Por exemplo, para o piruvaldeído foram adicionados um grupo metiletilcetona (CH_3CO) e uma carbonila terminal (CHO), característica de aldeídos.

Neste trabalho, foram realizadas simulações da oxidesidratação de glicerol variando alguns parâmetros (razão O_2 /glicerol, temperatura e pressão), obtendo a seletividade em função da temperatura. As simulações foram realizadas no software comercial UniSim, da Honeywell, usando reatores do tipo Gibbs (a seletividade é obtida através da minimização da energia de Gibbs dos produtos da reação, baseada no calor de formação de cada um dos componentes) e equilíbrio (no qual as reações balanceadas devem ser inseridas, gerando informações sobre as mesmas como constante e conversão de equilíbrio e calor de reação).

4.2 REAGENTES UTILIZADOS

Na Tabela 2 é apresentada a lista de reagentes utilizados nesse trabalho. Além dos reagentes indicados, os gases usados no cromatógrafo (com exceção de argônio, hélio e hidrogênio) foram calibrados através de misturas gasosas entre si.

Tabela 2: Lista de reagentes empregados nesse trabalho.

Procedimento	Substâncias
Preparação: óxidos suportados	Boemita (G-250, Basf); heptamolibdato de amônio 83 %-MoO ₃ , ((NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4 H ₂ O (Synth); metavanadato de amônio 99 %, NH ₄ VO ₃ (Vetec).
Preparação: bronzes de WNbVMo	Ácido oxálico 98% (Sigma-Aldrich); heptamolibdato de amônio tetrahidratado 99,3 %, (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ x 4 H ₂ O (Merck); metatungstato de amônio hidratado 85 %-WO ₃ , (NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ xH ₂ O (Sigma-Aldrich); metavanadato de amônio 99,5 %, NH ₄ VO ₃ (Sigma-Aldrich); oxalato de nióbio amoniacal, NH ₄ [NbO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)] H ₂ O (CBMM).
Calibrações: cromatógrafo a gás	1,2-Propanodiol 96 % (Sigma-Aldrich); 1,3-Propanodiol 98 % (Sigma-Aldrich); acetaldeído 99,5 % (Vetec); acetol 95 % (Sigma-Aldrich); ácido acético (Synth); ácido acrílico 99 % (Neon Comercial); ácido clorídrico 38 % (Êxodo científica); ácido fórmico 99 % (Acrôs organics); ácido propanoico 99,5 % (Sigma-Aldrich); acroleína 95 % (Fluka); álcool alílico 99 % (Sigma-Aldrich); álcool etílico 99,5 % (Synth); álcool metílico 99,8 % (Vetec); formaldeído solução aquosa 37 % (Sigma-Aldrich); glicerol 99,5 % (Synth); glicerol formal 98 % (Sigma-Aldrich); piruvaldeído (metilglioxal) solução aquosa 40 % (Acrôs organics).
Gases: cromatógrafos	Argônio 5.0 (White Martins); ar sintético, 21 % O ₂ -79 % N ₂ 5.0 (White Martins); monóxido de carbono 40 % em He (White Martins); dióxido de carbono 4.8 (White Martins); hélio 5.0 (White Martins); hidrogênio 5.0 (White Martins).

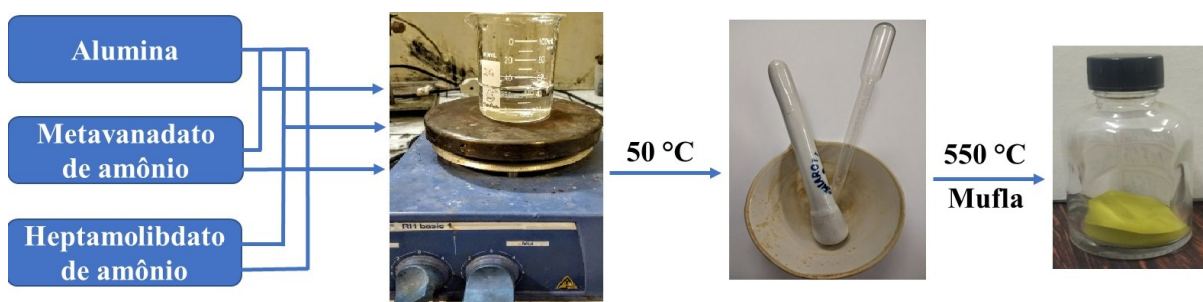
Fonte: Autor.

4.3 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

4.3.1 *Óxidos de vanádio e/ou molibdênio suportados em alumina*

Os óxidos de vanádio e/ou molibdênio suportados em alumina foram preparados a partir do método de impregnação por umidade incipiente (PESTANA et al., 2013; WITSUTHAMMAKUL e SOOKNOI, 2012). Os sais precursores foram metavanadato de amônio e heptamolibdato de amônio, Tabela 2. A massa do precursor foi calculada para resultar em 10 % em massa de metal no material resultante. Os sais foram dissolvidos em água destilada, sob agitação e com aquecimento a 50 °C, e as soluções obtidas foram gotejadas nos suportes até a saturação do volume de poros do suporte, sendo em seguida levados à estufa a 100°C (como os sais são pouco solúveis em água, o processo teve que ser repetido várias vezes, até que toda a solução fosse usada). Para o óxido misto, partiu-se do material contendo o óxido de molibdênio suportado e adicionou-se a solução do sal de vanádio, conforme o método descrito anteriormente, calculando-se para ter 10 % em massa de cada metal no material final. Os materiais foram calcinados em atmosfera estática de ar, a 550 °C, com permanência de 4 h e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, e identificados como XMAI, onde X é o percentual de metal adicionado ao suporte, M é o metal impregnado e Al corresponde a alumina. A temperatura de calcinação usada refere-se a maior possibilidade de formação de fases mistas de Mo-V (LIU et al., 2015). Na Figura 15 é apresentado o procedimento ilustrativo da preparação dos materiais.

Figura 15: Fluxograma da preparação dos óxidos de vanádio e molibdênio suportados em alumina.



Fonte: Autor.

4.3.2 Bronzes de tungstênio modificados com molibdênio, vanádio e nióbio

Óxidos de tungstênio, molibdênio, vanádio e nióbio, em diferentes composições foram sintetizados a partir do método de co-precipitação. Os materiais foram divididos em grupos de: WO_3 , WNbO , WVO , WVMo e WVNb , de acordo com os óxidos metálicos constituintes dos materiais. De acordo com trabalhos anteriores, realizados pelo Grupo, sabe-se que para obtenção de óxido de tungstênio hexagonal, h-WO_3 , é necessário usar um agente redutor (RODRÍGUEZ, 2011). Por isso, para todas as sínteses foi usada uma quantidade de ácido oxálico, razão molar $\text{WO}_3/\text{ácido oxálico} = 1;0,2$, que atua favorecendo a redução parcial de alguns íons W^{6+} a W^{5+} , estabilizando a estrutura hexagonal.

Para a preparação dos catalisadores os sais dos metais percussores foram dissolvidos em água milli-Q, com relação mássica sal/água = 1:12, sob agitação e temperatura e tempo controlados, 80 °C por 30 minutos. Inicialmente o metatungstato de amônio hidratado (MTA) foi misturado com ácido oxálico (ACO), com relação molar $\text{W}/\text{ácido oxálico} = 1:0,25$ (tal procedimento não foi realizado para a síntese de WNb , pois o percussor de nióbio apresenta íons oxalato em sua composição), e foi dissolvido em um balão de fundo redondo, introduzido em um banho de glicerina a 80 °C por 30 minutos. Os demais sais empregados, nas respectivas sínteses, foram dissolvidos nas mesmas condições do metatungstato, porém sem a adição de ácido oxálico. Posteriormente, os sais foram misturados e levados a um rotaevaporador sob vácuo, com temperatura controlada de 60 °C, até que toda a água fosse

evaporada, restando somente o sólido, relativamente seco, no balão. Em seguida, o sólido foi levado para uma estufa com temperatura controlada de 100 °C, durante toda a noite. Para todas as sínteses realizadas, o pH das soluções foi medido com um pHmetro modelo S220 SevenCompact da Mettler Toledo; na preparação do material WNb, o pH da solução final foi ajustado para 0,98 com solução 3 mol L⁻¹ de ácido clorídrico, para facilitar a incorporação de íons Nb⁵⁺ na estrutura do bronze de tungstênio. Na Tabela 3 são apresentadas informações sobre os óxidos sintetizados: composição, código, procedimento de síntese com os valores de pH medidos e a temperatura de calcinação.

Os materiais secos na estufa foram introduzidos em um reator tubular de quartzo, com uma placa porosa no seu interior, que foi posto em um forno cerâmico vertical e aquecido a uma taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹ até alcançar a temperatura desejada (Tabela 3), sendo mantida nessa temperatura por 2 horas, para posteriormente ser esfriado até a temperatura ambiente. Durante todo o processo é mantido um fluxo constante de N₂ (30 mL g_{cat} min⁻¹).

Tabela 3: Condições usadas nas sínteses dos bronzes de tungstênio.

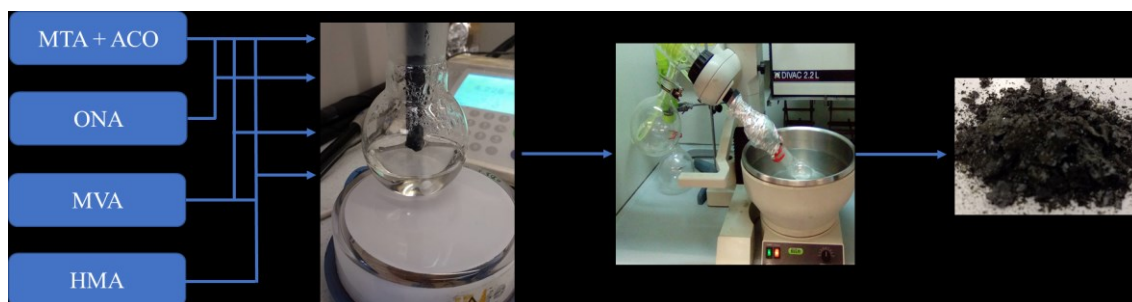
Composição (código)	Soluções (pH)	Calcinação (°C)
WO ₃ (WO)	MTA + ACO (1,30)	400
W _{0,83} Nb _{0,17}	MTA + ONA (0,98, ajustado com HCl 3 mol L ⁻¹)	400
W _{0,8} V _{0,2}	MTA + MVA + ACO (2,31)	500
W _{0,7} V _{0,03} Mo _{0,27}	MTA + MVA + HMA + ACO (2,70)	500
W _{0,7} V _{0,11} Mo _{0,19}	MTA + MVA + HMA + ACO (2,92)	500
W _{0,7} V _{0,15} Nb _{0,15}	MTA + MVA + ONA (1,69)	500
MTA = metatungstato de amônio; ACO = ácido oxálico; ONA = oxalato de nióbio amoniacal; MVA = metavanadato de amônio; HMA = heptamolibdato de amônio		

Fonte: Autor.

Para melhor visualização do procedimento de preparação dos bronzes de tungstênio, na Figura 16, são apresentadas as etapas da preparação, com o aspecto do material obtido após

a secagem em estufa. Nesta figura as siglas MTA, ACO, ONA, MVA e HMA correspondem a metatungstato de amônio, ácido oxálico, oxalato de nióbio amoniacal, metavanadato de amônio e heptamolibdato de amônio, respectivamente.

Figura 16: Fluxograma do processo de preparação dos bronzes de tungstênio.



Fonte: Autor.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 *Difração de raios-X*

A técnica de difração de raios-X é usada para determinação das fases cristalinas presentes nos catalisadores. Nessa técnica, se faz incidir um feixe monocromático de raios X sobre a amostra sólida a ser analisada. Quando este feixe monocromático se choca contra a superfície de um cristal formando um ângulo θ , uma porção do feixe é dispersada pela primeira camada de átomos, e a porção não dispersada penetra até a segunda camada de átomos, onde de novo uma fração é dispersada e o resto passa para a terceira camada e assim sucessivamente com o resto de camadas de átomos ou planos cristalográficos característicos do cristal. A difração se produz como consequência do efeito acumulativo destas dispersões (interferências construtivas) devido ao ordenamento regular dos átomos do cristal já que as distâncias entre os átomos (centros de dispersão) são da mesma ordem de magnitude que a longitude de onda da radiação de raios X.

Os difratogramas de raios X são característicos de cada material analisado, podendo ser usados para identificar a fase ou fases presentes na amostra por comparação com padrões de fases puras, que podem ser armazenados em bases de dados ou em artigos científicos. Assim, o uso desta técnica permite, entre outras coisas, determinar a natureza amorfa ou cristalina de uma amostra em pó, identificar as fases cristalinas presentes, estimar a sua abundância relativa e determinar seus parâmetros de unidade de célula.

Os óxidos de molibdênio e vanádio suportados em alumina foram analisados na forma de pó, em um difratômetro modelo XRD-600 da Shimadzu, com fonte de radiação de Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV e amperagem de 40 mA, a faixa 2θ analisada foi de 5 a 80° , diferença de passo de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de $2,0^\circ \text{ min}^{-1}$.

As análises de difração de raios X dos bronzes de tungstênio foram realizadas com um difratômetro PANalytical CUBIX, equipado com um detector X'Celerator, usando radiação de Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). As medidas foram realizadas com voltagem de 45 kV e 40 mA de amperagem, com aquisições a passo de $0,04^\circ$ e tempo por passo de 35 s.

4.4.2 Espectroscopia UV-Visível

Os recentes avanços na catálise têm sido paralelos ao desenvolvimento da instrumentação espectroscópica. A presença de múltiplos estados de oxidação, coordenação local variável, coexistência de fases estruturais e superficiais, bem como funcionalidades superficiais como M-OH, M=O ou M-O-M, podem ser caracterizados por métodos espectroscópicos, que determinam as propriedades eletrônicas fundamentais de materiais. As estruturas eletrônica e molecular podem ser caracterizadas analisando os dados de espectroscopia do tipo UV-Vis por reflectância difusa, infravermelho e Raman, visto que catálise heterogênea é um fenômeno superficial entre sítios ativos expostos e reagentes, ao invés de sítios ativos embutidos na rede estrutural (LEE e YOO, 2014).

Os fenômenos em que se produz absorção de radiação UV-Vis geralmente estão relacionados com a excitação de elétrons de ligação. A maioria dos íons de metais de transição absorvem energia na região UV-Vis do espectro, que provocam transições eletrônicas dos elétrons 3d (primeira série de transição) ou 4d (segunda série) entre os diferentes níveis de energia destes orbitais d. O espectro UV-Vis apresentado por um

composto de metais de transição depende das energias dos orbitais d de seus átomos metálicos, de sua degeneração e do número de elétrons distribuídos neles; fatores estes que vêm determinados por parâmetros tais como o estado de oxidação do metal, a classe de ligantes e a geometria do composto.

Se emprega a reflexão ou reflectância não especular que tem lugar em todas as direções do espaço como consequência de processos de absorção e dispersão por parte de uma amostra quando é irradiada por um feixe de radiação UV-Vis. Este tipo de reflexão é conhecido como reflectância difusa e a intensidade do feixe difuso refletido pelas partículas de uma amostra será menor que a do feixe incidente.

A maioria dos íons de metais de transição absorvem energia na região UV-Vis do espectro. Na região visível do espectro, geralmente se produzem as transições entre orbitais d, que dependem do número de elétrons d e cujas bandas não são muito intensas, porém estão muito influenciadas pelo número de elétrons d e o entorno do centro metálico. Além disso, na região UV aparecem geralmente transições de transferência de carga do metal ao ligante ou vice-versa, cujas bandas de adsorção parecem ser amplos e estão enormemente influenciadas por fatores químicos do entorno do centro adsorvente.

Molibdênio e vanádio são metais de transição com configurações eletrônicas $4d^5 5s^1$ e $3d^3 4s^2$, respectivamente. Assim, o Mo(VI) e o V(V) não têm elétrons d disponíveis para realizarem transições d-d, porém, são produzidas transições de transferência de carga ligante-metal dependendo do entorno em que se encontram. Sabe-se que as espécies de vanádio tetraédrico aparecem em 270-280 nm, enquanto as espécies de vanádio octaédrico aparecem a maior comprimento de onda (400-500 nm). Por outro lado, o molibdênio apresenta transições de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ em 250-280 nm se está em coordenação tetraédrica e 290-330 nm em octaédrica. Além disso, a presença de íons Mo^{5+} e/ou V^{4+} no material dá lugar a transições d-d no espectro visível. Assim, íons VO^{2+} podem ser observados entre 600 e 770 nm, embora sua intensidade é 10-30 vezes mais fraca que as transições de transferência de carga. No caso do molibdênio, a presença de bandas em 400 e 790 nm sugere que o molibdênio se encontra hexacoordenado $[Mo^{5+}O_6]$, bandas em 500 e 600 nm aparecem se estão pentacoordenado (uma vaga de oxigênio) $[Mo^{5+}O_5]$ e se estão em coordenação tetraédrica se observa uma banda em 500 nm (RODRÍGUEZ, 2011).

De modo geral, a absorção de radiação na região do UV-Vis se origina pela excitação de um elétron de um nível energético a outro nível de energia superior. O espectro de

absorção apresentado por um composto depende das energias dos orbitais d, de sua geração e do número de elétrons distribuídos neles, sendo esses fatores determinados pelos parâmetros tais como o número de oxidação do metal, a classe de ligantes e a geometria do composto.

As análises de espectroscopia UV-Vis com reflectância difusa, dos óxidos suportados em alumina, foram realizadas com um espectrômetro UV-2501 da Shimadzu, acoplado a uma esfera de integração ISR-240A, usando sulfato de bário (BaSO_4) como branco para a análise da alumina e a alumina como branco para os materiais suportados. Os espectros foram adquiridos na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, no modo de análise de velocidade de varredura média.

4.4.3 Espectroscopia infravermelho

Espectroscopia no infravermelho (IV) é um dos métodos mais efetivos para caracterização da superfície química de catalisadores, possibilitando a identificação de funcionalidades como M-OH, M=O, M-O-M ou M-H ou M-C (LEE e YOO, 2014), além de possibilitar a identificação de fases. A técnica tem sido empregada no estudo de óxidos, metálicos para obtenção de informações a respeito da natureza do catalisador, das vibrações de rede (das fases cristalinas) e dos tipos de ligações metal-oxigênio presentes. O uso da espectroscopia IV está muito difundido no estudo dos materiais inorgânicos, já que o número, a posição e a intensidade das bandas estão relacionados com a estrutura, força das ligações e número de espécies ativas no infravermelho.

No espectro eletromagnético, a região de radiação infravermelha (IV) está entre as regiões do visível e de micro-ondas. Nela se distinguem três zonas: infravermelho próximo ($12500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), médio ($4000\text{-}660\text{ cm}^{-1}$) e distante ($660\text{-}50\text{ cm}^{-1}$). O espectro se origina por uma absorção de fótons com energia correspondente à região do infravermelho, que gera transições entre níveis vibracionais ou rotacionais em uma molécula, dentro do estado eletrônico em que se encontra essa espécie. Os átomos de uma molécula apresentam um movimento de vibração que é produzido como consequência do alargamento ou balanço das ligações interatômicas sobre a posição de equilíbrio, originando modificações no momento dipolar da molécula. Quando a frequência de um destes movimentos vibracionais com mudança na polarizabilidade molecular, coincide com a frequência da radiação incidente, se

produz um fenômeno de ressonância com absorção de energia por parte da molécula, que constitui a base da espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Espectros de infravermelho foram obtidos em temperatura ambiente, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} com um espectrofotômetro Nicolet 710 FTIR da Thermo Fisher Scientific, com resolução espectral de 1 cm^{-1} e acumulação de 128 varreduras. Pastilhas foram preparadas usando 20 mg de amostra seca em pó misturada com 100 mg de brometo de potássio (KBr), previamente seco.

4.4.4 Fisissorção de nitrogênio

A área específica de todos os materiais foi calculada usando o método de isoterma BET (*Brunauer-Emmet-Teller*), que consiste numa derivação das isotermas de Langmuir, que é baseado em um modelo de adsorção que usa várias considerações, envolvendo o adsorbato e o adsorvente, e pode ser descrito a partir da Equação 1:

$$\frac{P}{\mu (P_0 - P)} = \frac{1}{\mu_m C} + \frac{(C-1)}{\mu_m C} \frac{P}{P_0} \quad \text{Equação 1}$$

Onde, P = pressão de equilíbrio, p_0 = pressão de saturação, C = constante BET, μ = quantidade de gás adsorvido, e μ_m = quantidade de gás adsorvido na monocamada. Área específica foi calculada na faixa de pressão $P/p_0 = 0,05-0,35$. Uma vez determinado o volume da monocamada, a área específica da amostra (S_{BET} , expressada em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) pode ser calculada a partir da Equação 2, na qual N_a é o número de Avogadro e σ a superfície que ocupa uma molécula de nitrogênio ($0,162 \text{ nm}^2$).

$$S_{\text{bet}} = \left(\frac{V_m}{22414} \right) N_a \sigma \quad \text{Equação 2}$$

A técnica é baseada na determinação de propriedades texturais de sólidos, em função da adsorção física de nitrogênio a uma temperatura determinada, sobre a superfície do mesmo. A isoterma de adsorção que se ajusta a equação BET corresponde a uma isoterma do tipo II, caracterizada por ser um processo em que o adsorbato (N_2) vai cobrindo o adsorvente (sólido) até que se forme uma monocamada, após o qual o processo continua com adsorção em multicamadas. O diâmetro médio dos poros e a porosidade foram determinados através do método BJH (*Barret-Joyner-Halenda*).

Os óxidos suportados em alumina foram analisados com um analisador de área superficial e porosidade ASAP 2020, da Micrometrics, a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura do nitrogênio líquido), com cerca de 300 mg de amostra. Os materiais calcinados foram pré-tratados sob vácuo, a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 horas, para a limpeza da superfície dos materiais.

As propriedades texturais dos bronzes de tungstênio foram determinadas com um analisador de área superficial e porosidade ASAP 2024, da Micrometrics, a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, com cerca de 300 mg de amostra. O pré-tratamento foi realizado sob vácuo a 120°C por 2 horas.

4.4.5 Dessorção a temperatura programada de amônia e isopropilamina

Dessorção a temperatura programada (DTP) é uma poderosa técnica para caracterização de catalisadores óxidos e determinação de mecanismos reacionais em óxidos. A técnica possibilita o cálculo da acidez de catalisadores, através da análise da adsorção e dessorção de bases, em catalisadores sólidos. Entre as principais bases estudadas para a determinação da acidez superficial de catalisadores, podemos destacar a amônia e a isopropilamina. De acordo com Kim, Dumesic e Huber (2013), a análise de DTP dessas duas bases pode ser realizada associada, fornecendo informações complementares, visto que a quantidade de amônia dessorvida gera o número total de sítios ácidos superficiais, enquanto os sítios ácidos de Brønsted podem ser determinados pela dessorção de moléculas de isopropilamina da superfície dos catalisadores.

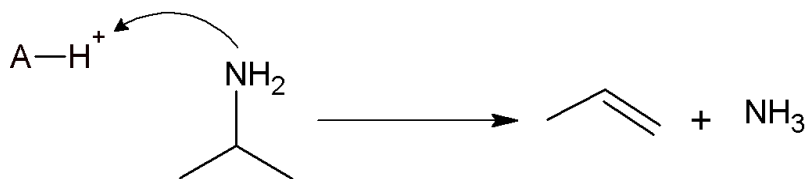
A fração adsorvida reversivelmente é evacuada, de modo que permanece unicamente o gás quimissorvido sobre a superfície do material. Um ponto importante dessa técnica é que pode ser usada com finalidade qualitativa e/ou quantitativa. Do ponto de vista qualitativo,

podem ser obtidas informações sobre as moléculas adsorvidas e os centros onde elas se encontram e suas estabilidades relativas. De modo geral, existirão tipos distintos de espécies de adsorção se o sólido apresenta centros de adsorção não equivalentes, sendo que as moléculas do gás são iguais. Cada tipo de pico de dessorção observado no diagrama de DTP é atribuído a uma espécie de adsorção diferente, sendo geralmente aceito que quanto maior é a temperatura que corresponde ao máximo de um pico de adsorção, maior é a estabilidade das espécies que originam esse pico. Por outro lado, conhecendo o número total de moléculas quimissorvidas é possível quantificar o número de centros de adsorção por massa de catalisador ou por unidade de área. Além disso, se existe mais de um tipo de centro de adsorção e a resolução é boa, é possível determinar a quantidade relativa de cada um mediante o cálculo das áreas seus picos correspondentes.

DTP de amônia é um método muito usado para caracterização da densidade de sítios ácidos em sólidos ácidos, devido a simplicidade da técnica, fornecendo informação da concentração de sítios ácidos na superfície e a distribuição relativa de sua força. As moléculas de NH_3 podem se comportar como bases de Lewis, compartilhando dois pares de elétrons isolados do nitrogênio, e como bases de Brønsted, aceitando um próton. Por isso a técnica possibilita a determinação da densidade de sítios ácidos totais presentes na superfície dos catalisadores, além de possibilitar diferenciar a força dos sítios, de acordo com a temperatura que ocorre a dessorção de amônia. Apesar da adsorção/dessorção de amônia não ser específica para sítios de Brønsted, esta técnica pode ser usada para complementar o DTP de isopropilamina (INGELSTEN, SKOGLUNDH e FRIDELL, 2003; GORTE, 1996).

Acidez em sólidos pode ser originada a partir de espécies diferentes, contudo, a acidez de Brønsted tem frequentemente sido mencionada como sendo importante do ponto de vista catalítico. Um modo de determinar a densidade de sítios de Brønsted é através da dessorção a temperatura programada de isopropilamina ($\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$), desde que essa base seletiva para esse tipo de sítios ácidos, nos quais ocorre a sua decomposição formando propeno e amônia (PÉREZ et al., 2008). Essa reação de decomposição é similar à eliminação de Hofmann (INGELSTEN, SKOGLUNDH e FRIDELL, 2003; GORTE, 1996; PEREIRA e GORTE, 1992; PENZIEN et al., 2004; KIM, DUMESIC e HUBER, 2013), conforme mostrado na Figura 17.

Figura 17: Representação da decomposição de isopropilamina em sítios ácidos de Brønsted.



Fonte: Autor.

Como cada molécula de isopropilamina interage com um único sítio ácido de Brønsted, o número de sítios ácidos de Brønsted, presentes na superfície dos catalisadores, é igual a quantidade de propeno ou amônia dessorvidos (PEREIRA e GORTE, 1992). Além disso, alguns autores sugerem que a quantificação de sítios diferentes dos de Brønsted pode ser realizada determinando a quantidade de moléculas de isopropilamina dessorvidas molecularmente, ou seja, as moléculas de amina adsorvidas quimicamente, mas que não são decompostos conforme a eliminação de Hofmann (PENZIEN et al., 2004).

Para obtenção da distribuição de força dos sítios ácidos, através dos perfis DTP, é necessário fazer a deconvolução nos vários componentes, caracterizados pela densidade e força dos sítios ácidos, resultando em picos bem definidos. Considera-se que a adsorção dos sítios ácidos seja irreversível, cineticamente de primeira-ordem e que não há interação entre dois tipos de sítios diferentes (PINTO et al., 2005).

As análises de DTP de NH_3 e isopropilamina foram realizadas em uma unidade multifuncional acoplada a um espectrômetro de massas, Pfeiffer vacuum prisma, com 300 e 750 mg de catalisador, respectivamente. Em todas as etapas foi padronizado o fluxo de 30 mL min^{-1} na amostra, independente do gás. Primeiramente, as amostras foram pré-tratadas a 300 °C, sob fluxo de hélio, por 30 minutos. A saturação com amônia foi realizada com um fluxo de amônia (4,84 % NH_3 em hélio) a 100 °C por 30 minutos. Em seguida, as amostras ficaram sob fluxo de hélio, a 100 °C por 1 hora, para remoção das moléculas adsorvidas fisicamente na superfície dos materiais. A dessorção de amônia foi realizada na faixa de temperatura de 100-700 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , com fluxo de hélio. A saturação de isopropilamina foi realizada através de um saturador, mantido a 14 °C, sendo a amina borbulhada pela amostra, através de fluxo de argônio por 20 minutos. Em seguida, as amostras foram mantidas somente sob fluxo de argônio por 30 minutos para a dessorção da quantidade de amina adsorvida fisicamente e, a dessorção foi realizada na faixa de temperatura de 50-700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . As massas 44, 41 e 17

foram monitoradas para determinar a dessorção de isopropilamina, propeno e amônia, respectivamente.

4.4.6 *Espectroscopia Raman*

Espectroscopia Raman é baseada no espalhamento inelástico de fótons, que perdem energia excitando vibrações na amostra. Uma vibração é ativa no Raman se ela muda a polarizabilidade da molécula, em geral, sendo necessário para isso que a molécula mude sua forma. Como em espectroscopia Infravermelho, não são observadas todas as vibrações, por isso, a espectroscopia Raman pode ser usada como uma técnica complementar, permitindo observar algumas vibrações de alongamento que não são observadas no infravermelho, como H_2 ($4160,2 \text{ cm}^{-1}$), N_2 ($2330,7 \text{ cm}^{-1}$) e O_2 ($1554,7 \text{ cm}^{-1}$), além disso, também fornece informações sobre os níveis de energia vibracional e rotacional de uma molécula. Na espectroscopia Raman se estuda a energia dispersada pelas moléculas quando são irradiadas por um feixe de radiação eletromagnética de comprimento de onda na faixa do infravermelho.

A espectroscopia Raman é uma ferramenta importante para a caracterização de materiais, já que diferentes estruturas moleculares resultam em espectros Raman diferentes. No intervalo do espectro compreendido entre 100 e 1200 cm^{-1} aparecem as bandas mais importantes para a determinação das estruturas dos óxidos de vanádio e molibdênio. Assim, as bandas associadas às vibrações de tensão correspondentes a ligação $\text{M}=\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ ou V) terminal aparecem entre 770 e 1050 cm^{-1} , as de $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ entre 500 e 800 cm^{-1} e as associadas às vibrações de flexão, abaixo de 400 cm^{-1} .

Espectros Raman foram obtidos com um espectrômetro Renishaw “*in via*”, equipado com um microscópio Olympus. O comprimento de onda excitante foi 514 nm através de um laser HPNIR Renishaw com um poder de aproximadamente 15 mW na amostra. A desidratação dos catalisadores (a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ com fluxo de 20 mL min^{-1} de argônio) foi realizada através usando um micro reator projetado para análise de Raman *in situ*.

4.4.7 *Análise termogravimétrica*

Uma análise térmica consiste em medir uma propriedade física de uma substância em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa de temperatura controlada. Entre essas técnicas, a termogravimetria é a mais usada, principalmente por sua simplicidade, visto que a análise é realizada através do acompanhando da variação de massa de uma amostra, em função do seu aquecimento, variando alguns parâmetros, como massa de amostra, fluxo e tipo de gás que passa pela amostra e a taxa de aquecimento. Com esta técnica podem ser obtidas informações sobre a estabilidade térmica e degradação de uma amostra. Além disso, pode ser usada para a previsão da composição das substâncias, visto que as temperaturas necessárias para as degradações, apesar de poderem variar dependendo de interações entre diferentes grupos, ocorrem em faixas conhecidas, como por exemplo as moléculas de água, que dependendo da localização na estrutura dos materiais, na superfície ou em canais, podem ser eliminadas entre cerca de 100 até 200 °C.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TGA/SDTA 851e da Mettler Toledo, usando entre 10 e 20 mg de amostra, com aquecimento entre 25 e 700 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e atmosfera de ar sintético (50 mL min⁻¹).

4.5 TESTES CATALÍTICOS

Neste trabalho, a desidratação oxidativa de glicerol, objetivando ácido acrílico foi realizada com dois sistemas diferentes, nos quais os catalisadores e algumas condições reacionais foram diferentes. Na segunda parte do trabalho, essa reação foi realizada com óxidos de vanádio e/ou molibdênio suportados em alumina, enquanto na terceira parte, foi realizada com óxidos do tipo bronze de tungstênio, modificados com vanádio, molibdênio e nióbio (etapa executada no período de doutorado-sanduíche realizado no Instituto de Tecnología Química em Valencia-ESP, sob orientação do prof. Dr. José Manuel López Nieto).

Uma etapa importante para esse estudo foi a calibração dos produtos e reagentes. Como já foi mencionado anteriormente, essa reação é caracterizada pela grande quantidade de

produtos que podem ser obtidos. Por isso, inicialmente realizou-se a reação e o produto foi analisado em um cromatógrafo a gás GC-2010 da Shimadzu, apresentando como detector espectrômetro de massas, com uma coluna cromatográfica RTX®-VMS (30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 1,40 µm de espessura, da Restek corp.), no qual todos os produtos podem ser identificados. A partir disso, foram preparadas curvas de calibração pelo método de padronização externa. Em relação aos produtos gasosos (CO, CO₂ e O₂), a calibração foi realizada fazendo misturas gasosas entre dois gases, e com isso obtendo cinco frações volumétricas, que assim como para as amostras líquidas fornece um fator de resposta capaz de fornecer a fração volumétrica a partir da área dos picos.

4.5.1 Oxidesidratação de glicerol usando óxidos de vanádio e/ou molibdênio suportados em alumina

As reações foram realizadas a pressão atmosférica, em sistema de fluxo contínuo com reator de vidro borosilicato (32 cm de comprimento, 0,6 cm de diâmetro, com um bulbo no centro de 0,12 cm de diâmetro e poço para conectar o termopar). Antes da reação, o catalisador foi aquecido a 300 °C sob fluxo de 30 mL min⁻¹ de hélio e mantido a essa temperatura durante 30 minutos. Solução aquosa de glicerol 30 % m/m (0,05 mL min⁻¹) foi introduzido no reator através de uma bomba de alta pressão (modelo A-10-S da Eldex Laboratories, Inc.) e o fluxo de gás foi alterado para 30 mL min⁻¹ de ar sintético. A razão molar para todas as reações foi glicerol/H₂O/N₂/O₂ = 4,7/62,2/26/7,1, ou seja, com razão O₂/glicerol = 1,5. A massa de catalisador usada variou entre os materiais, visto que foi fixada a conversão de glicerol na faixa entre 40-60 %, para fins comparativos.

Na saída do reator, foi adicionado um condensador de vidro, mantido a 5 °C. Os produtos condensados foram coletados periodicamente e analisados com um cromatógrafo a gás (GC-2010, Shimadzu), equipado com detector por ionização de chama (FID- *flame ionization detector*), com coluna cromatográfica capilar RTX®-VMS (30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 1,40 µm de espessura, da Restek corp.). A quantificação de todos os produtos líquidos foi realizada por comparação com curvas de calibração, que

forneem fatores de resposta para obtenção de frações mássicas de cada componente a partir das respectivas áreas cromatográficas.

Os produtos não condensados, foram analisados em um cromatógrafo a gás (GC-2010, Shimadzu corp.), conectado à saída do reator, equipado com detectores sequenciais de condutividade térmica (TCD – *Thermal conductivity detector*) e FID, com uma coluna cromatográfica empacotada Hayesepe DB 100/120 mesh (30 m de comprimento x 1,8 cm de diâmetro interno).

As conversões de glicerol e oxigênio, seletividade e balanço de carbono foram calculadas através das equações 3, 4 e 5, respectivamente.

$$X_{gli}(\%) = \frac{n_{gli}^{entrada} - n_{gli}^{saída}}{n_{gli}^{entrada}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

$$S_i(\%) = \frac{n_i}{n_{gli}^{entrada} - n_{gli}^{saída}} \times \frac{Z_i}{Z_{gli}} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

$$BC(\%) = \frac{\sum n_i \times Z_i + n_{gli}^{saída}}{n_{gli}^{entrada} \times Z_{gli}} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Sendo, $X_{gli}(\%)$ a conversão de glicerol, $n_{gli}^{entrada}$ o número de moles de glicerol de entrada, $n_{gli}^{saída}$ o número de moles de glicerol de saída, $S_i(\%)$ a seletividade dos produtos i , n_i o número de moles do produto i , Z_i o número de átomos de carbono no produto i , Z_{gli} o número de átomos de carbono na molécula de glicerol, $BC(\%)$ balanço de carbono e $\sum n_i \times Z_i$ somatório do número de moles de cada produto i vezes o número de moles de carbono do produto i .

4.5.2 *Oxidesidratação de glicerol usando bronzes de tungstênio*

A oxidesidratação de glicerol foi realizada a pressão atmosférica em um reator de leito fixo, com 0,5 g de catalisador (tamanho de partícula entre 0,25-0,60 mm) mais carvão de silício, SiC, usado para manter o volume de leito catalítico fixo, e diferentes temperaturas (290, 320, 340 e 360 °C). Hélio e oxigênio foram alimentados no reator através de controladores de fluxo volumétrico, enquanto solução aquosa de glicerol (20 % m/m) foi introduzida através de uma bomba de infusão de alta precisão (0,018 mL min⁻¹). A razão molar de glicerol/H₂O/He/O₂ foi de: 2/40/54/4, em fluxo total de 33 mL min⁻¹. A temperatura do leito catalítico foi medida através de um termopar inserido no reator, enquanto outro termopar mediu a temperatura do forno de aquecimento. Os gases que saíam do reator passam através de borbulhadores mergulhados em banho de gelo.

Os produtos condensados foram recolhidos, adicionou-se o padrão interno ácido valérico e analisou-se em um cromatógrafo a gás Varian 3900 equipado com detector FID e com uma coluna capilar 100 % dimetilpolisiloxano (100 m × 0,25 mm × 0,5 µm). Por outro lado, os gases não condensados foram analisados em linha em um cromatógrafo a gás Hewlett Packard 6890, equipado com um detector TCD e duas colunas cromatográficas: (I) Porapak Q Agilent (3 m x 0,3175 cm x 2 mm) usada para a identificação de CO₂ e compostos oxigenados e (II) coluna empacotada (3 m x 0,3175 cm) com peneira molecular de 5 Å, usada para analisar O₂ e CO. A quantificação de conversão de glicerol e O₂, seletividade e balanço de carbono foi através das equações 3, 4 e 5.

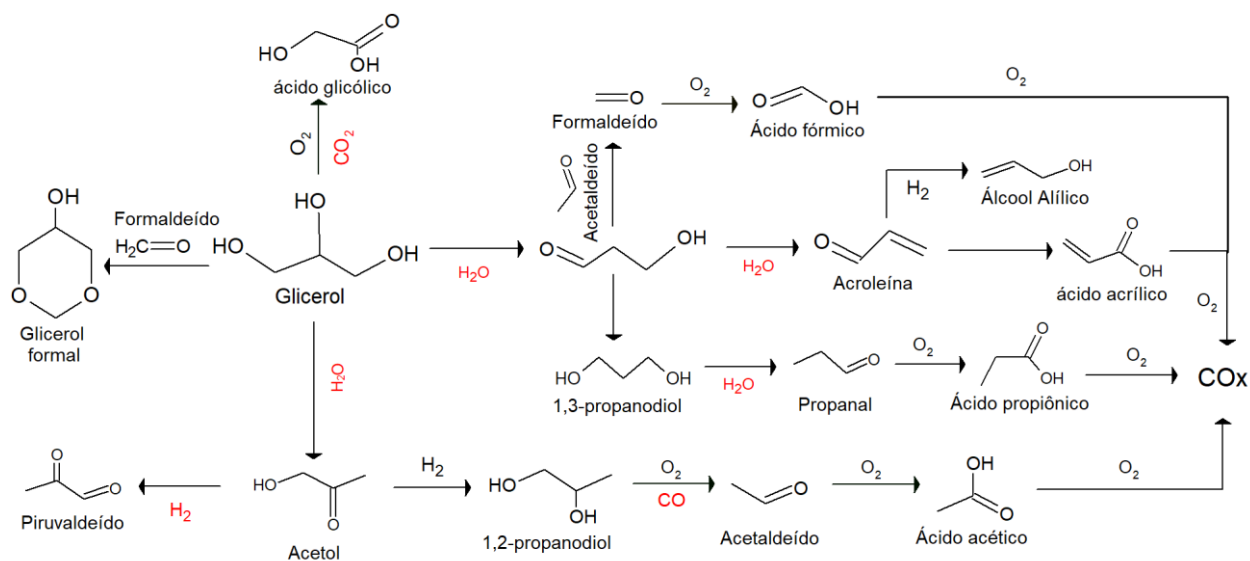
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta parte da tese são apresentados e discutidos os resultados das atividades realizadas durante o período de doutorado, divididos em três capítulos: (I) simulação computacional da termodinâmica da oxidesidratação de glicerol, empregando o programa de simulação UniSim; (II) caracterização e estudo da atividade catalítica de óxidos de vanádio e/ou molibdênio suportados em alumina na desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico; e (III) caracterização e emprego de óxidos bronze de tungstênio modificados com vanádio, molibdênio e nióbio, na desidratação oxidativa de glicerol a ácido acrílico.

5.1 ESTUDO TERMODINÂMICO

Os componentes da simulação foram selecionados de dados reportados na literatura, que realizaram a desidratação e oxidesidratação do glicerol. A partir disso, um mecanismo foi proposto, com as rotas reacionais que resultam nos principais produtos obtidos das reações, Figura 18. O esquema pode ser dividido em seis rotas: ácido propiônico (DELEPLANQUE et al., 2010), ácido acrílico (DELEPLANQUE et al., 2010; LIU et al., 2015; OMATA et al., 2015; PESTANA et al., 2013; POSSATO et al., 2015; SHEN et al., 2014; SORIANO et al., 2011; WITSUTHAMMAKUL e SOOKNOI, 2012), ácido acético (DELEPLANQUE, 2010), ácido fórmico e glicerol formal (DELEPLANQUE, 2010), ácido glicólico (SULLIVAN e BURNHAM, 2015) e piruvaldeído (WITSUTHAMMAKUL e SOOKNOI, 2012). O mecanismo engloba reações distintas, incluindo desidratação, hidrogenação, hidrogenólise, desidrogenação, oxidação, descarbonilação e condensação. No mecanismo estão incluídos os valores das constantes de equilíbrio para as reações analisadas no reator de equilíbrio a 300 °C, a temperatura mais usada nas reações de oxidesidratação de glicerol.

Figura 18: Esquema proposto para a desidratação oxidativa de glicerol.



Fonte: Autor.

A seguir, são apresentados os resultados obtidos das simulações realizadas com reatores de equilíbrio e de Gibbs. No reator de equilíbrio, as reações estudadas foram informadas, com as devidas relações estequiométricas, fornecendo a entalpia das reações (ΔH), constante de equilíbrio (K_{eq}) e conversão de equilíbrio (X_{eq}). Por outro lado, com o reator de Gibbs, todos os componentes da reação são inseridos, sem a necessidade de informar a estequiometria das reações, e a composição no equilíbrio é determinada, variando as condições reacionais.

5.1.1 Reator de Equilíbrio

As reações estudadas com as respectivas rotas estão apresentadas na Tabela 4. Foram estudadas as reações intermediárias e a transformação direta de glicerol nos ácidos acrílico, acético, propiônico e fórmico e em piruváldo. Todas as simulações foram realizadas com razão molar O_2 /glicerol (R_m) de entrada no reator igual a 1, variando a temperatura.

Tabela 4: Reações estudadas no reator de equilíbrio.

Código	Reação	Rota(s)
R1	glicerol \rightleftharpoons acroleína + 2 H ₂ O	DEH
R2	acroleína + ½ O ₂ \rightleftharpoons ácido acrílico	OXI
R3	glicerol + ½ O ₂ \rightleftharpoons ácido acrílico + 2 H ₂ O	DEH e OXI
R4	glicerol \rightleftharpoons acetol + H ₂ O	DEH
R5	acetol + H ₂ \rightleftharpoons 1,2-propanodiol	HID
R6	acetol \rightleftharpoons piruvaldeído + H ₂	DHI
R7	glicerol \rightleftharpoons piruvaldeído + H ₂ + H ₂ O	DEH e DHI
R8	1,2-propanodiol \rightleftharpoons acetaldeído + CO + 2 H ₂	DHI e CLI
R9	acetaldeído + ½ O ₂ \rightleftharpoons ácido acético	OXI
R10	glicerol + O ₂ \rightleftharpoons ácido acético + CO + 2 H ₂ O	DEH, CLI e OXI
R11	glicerol \rightleftharpoons acetaldeído + formaldeído + H ₂ O	DEH e CLI
R12	formaldeído + ½ O ₂ \rightleftharpoons ácido fórmico	OXI
R13	Ácido fórmico + ½ O ₂ \rightleftharpoons CO ₂ + H ₂ O	OXI
R14	glicerol + ½ O ₂ \rightleftharpoons ácido fórmico + acetaldeído + H ₂ O	DEH, CLI e OXI
R15	glicerol + formaldeído \rightleftharpoons glicerol formal + H ₂ O	COM
R16	glicerol + H ₂ \rightleftharpoons 1,3-propanodiol + H ₂ O	DEH e HID
R17	1,3-propanodiol \rightleftharpoons propanal + H ₂ O	DEH
R18	propanal + ½ O ₂ \rightleftharpoons ácido propiônico	OXI
R19	glicerol + ½ O ₂ + H ₂ \rightleftharpoons ácido propiônico + 2 H ₂ O	DEH, HID e OXI
R20	glicerol + ½ O ₂ \rightleftharpoons etanol + CO ₂ + H ₂ O	DEH, CLI e OXI
R21	glicerol + O ₂ \rightleftharpoons metanol + 2 CO + 2 H ₂ O	DEH, CLI e OXI
R22	glicerol + 2 O ₂ \rightleftharpoons ácido glicólico + CO ₂ + 2 H ₂ O	DEH, CLI e OXI

DEH = Desidratação; OXI = oxidação; HID = hidrogenação; DHI = desidrogenação; CLI = clivagem de ligações C-C; CON = condensação.

Fonte: Autor.

Na Tabela 5 são apresentados os calores de reação obtidos nas 22 reações estudadas. A partir desses resultados, é possível determinar quais reações são endotérmicas e quais são exotérmicas e a magnitude do calor absorvido ou liberado, respectivamente. A maioria das reações são exotérmicas, principalmente as reações de oxidação, fazendo que a formação de CO₂, através de oxidações múltiplas, normalmente seja favorecida. Por causa disso, para obter ácido acrílico é necessário minimizar a ocorrência de oxidações múltiplas, que pode ocorrer através do controle adequado a razão molar oxidante/glicerol ou usando catalisadores com poder oxidativo intermediário. Outro ponto importante é o impasse energético, visto que há reações endotérmicas e exotérmicas, portanto, a temperatura usada no processo é fundamental, sendo capaz de favorecer a formação dos produtos de interesse.

Tabela 5: Entalpia das reações, obtidas com o reator de equilíbrio.

Código	Calor de reação (kJ/kg mol)	Código	Calor de reação (kJ/kg mol)	Código	Calor de reação (kJ/kg mol)
R1	3,1E4	R9	-4,4E5	R17	-2,5E4
R2	-2,6E5	R10	-2,7E5	R18	-3,5E5
R3	-2,3E5	R11	6,3E4	R19	-2,6E5
R4	-2,2E4	R12	-2,6E5	R20	-2,8E5
R5	-5,8E4	R13	-2,6E5	R21	-3,2E5
R6	4,0E4	R14	-2,0E5	R22	-8,8E5
R7	6,2E4	R15	2,3E4		
R8	1,5E5	R16	-6,6E4		

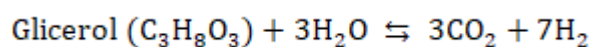
Fonte: Autor.

Na Tabela 6 estão as constantes de equilíbrio (K_{eq}) e conversões de equilíbrio (X_{eq}), entre parênteses, obtidas das reações estudadas, variando a temperatura e mantendo a pressão atmosférica (1 atm). Estes resultados confirmam os apresentados na Tabela 5, que mostram

que a maioria das reações é exotérmica, consequentemente a constante de equilíbrio e a conversão de equilíbrio diminuirão quando a temperatura for aumentada.

Baseado no esquema apresentado anteriormente na Figura 18, a discussão dos resultados da Tabela 6 foca cinco rotas reacionais: (I) ácido acrílico; (II) ácido propiônico; (III) ácido acético; (IV) piruváldéido, e (V) ácido fórmico e glicerol formal. A desidratação do glicerol através da hidroxila secundária resulta em um intermediário muito instável, 3-hidroxiopropanal, que, dependendo da reação que ocorrer, levará a rota ácido acrílico ou ácido propiônico. Na rota (I) foram estudadas três reações: desidratação de glicerol formando acroleína (R1), oxidação de acroleína a ácido acrílico (R2) e transformação direta de glicerol em ácido acrílico através de desidratação oxidativa (R3). Apesar de a desidratação de glicerol ser endotérmica e, portanto, favorecida com o aumento da temperatura, há diminuição dos valores de K_{eq} e X_{eq} , quando a temperatura é aumentada. A oxidação da acroleína ou a desidratação oxidativa do glicerol é termodinamicamente favorável, tendo em vista os valores altos de K_{eq} e X_{eq} . Esses resultados estão de acordo com trabalhos da literatura que mostram que ao realizar a desidratação oxidativa de glicerol há diminuição na seletividade para acroleína, com consequente aumento na formação de CO e CO₂ (CHIEREGATO et al., 2012; LIU et al.; 2014; SORIANO et al., 2011).

Em relação à rota (II), quatro reações foram estudadas: desidratação seguida por hidrogenação de glicerol, resultando em 1,3-propanodiol (R16), que apresenta K_{eq} diminuindo com o aumento da temperatura, contudo X_{eq} é 100 % em toda faixa de temperatura analisada; desidratação de 1,3-propanodiol formando propanal (R17), que apresenta valores baixos de K_{eq} e X_{eq} ; e oxidação de propanal a ácido propiônico (R18) e transformação direta de glicerol em ácido propiônico (R19), com valores elevados de K_{eq} e X_{eq} . Um detalhe importante para a ocorrência desta rota reacional é a necessidade de hidrogênio que, apesar de não ser alimentado no sistema, é formado através da reforma em vapor de glicerol (ORTIZ, OLLERO e SERRERA, 2011), Equação 6:



Equação 6

Tabela 6: Constantes e conversões de equilíbrio, obtidas com o reator de equilíbrio.

Código	Temperatura (°C)							
	250	300	350	400	450	500	550	600
R1	2E3 (100)	3E2 (100)	9E1 (100)	3E1 (97)	9 (91)	3 (80)	1 (64)	1 (46)
R2	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)
R3	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)
R4	1 (48)	0 (2)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
R5	1E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)
R6	2E3 (100)	6E2 (100)	2E2 (100)	9E1 (100)	4E1 (100)	2E1 (100)	1E1 (100)	8 (100)
R7	2E3 (100)	2E4 (100)	2E5 (100)	1E6 (100)	5E6 (100)	2E7 (100)	8E7 (100)	2E8 (100)
R8	0 (9)	0 (10)	0 (11)	0 (12)	0 (13)	0 (13)	0 (14)	0 (14)
R9	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)
R10	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)
R11	0 (97)	0 (86)	0 (62)	0 (39)	0 (23)	0 (14)	0 (9)	0 (5)
R12	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)
R13	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)
R14	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)
R15	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
R16	6E7 (100)	7E6 (100)	1E6 (100)	3E5 (100)	8E4 (100)	3E4 (100)	1E4 (100)	4E3 (100)
R17	1 (64)	0 (19)	0 (6)	0 (2)	0 (1)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
R18	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)
R19	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)
R20	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)
R21	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)
R22	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)	5E8 (100)

Fonte: Autor.

A desidratação de glicerol através da hidroxila primária, formando acetol (hidroxiacetona), pode levar à formação de ácido acético e piruvaldeído. A respeito da formação de ácido acético, rota (III), foram estudadas cinco reações: desidratação de glicerol para acetol (R4), hidrogenação de acetol para 1,2-propanodiol (R5), desidrogenação e clivagem da ligação C-C do 1,2-propanodiol formando acetaldeído (R8), oxidação de acetaldeído a ácido acético (R9) e a transformação direta de glicerol em ácido acético (R10). Entre essas reações, R4 e R8 apresentam valores baixos de K_{eq} e X_{eq} , enquanto R5, R9 e R10 exibem altos valores de K_{eq} e X_{eq} . Estes resultados justificam a baixa formação de ácido acético em vários outros trabalhos reportados na literatura científica, desde que as reações com valores baixos de K_{eq} e X_{eq} são fundamentais para a formação do produto.

Em relação à formação de piruvaldeído, rota (IV), foram estudadas duas reações: desidrogenação de acetol resultando em piruvaldeído (R6) e a transformação direta de glicerol em piruvaldeído (R7). Essas reações apresentam comportamento oposto, enquanto R6 tem K_{eq} diminuindo com o aumento da temperatura, R7 tem K_{eq} aumentando, com conversão total em ambas reações. Apesar de, geralmente, ser obtido em pequenas quantidades, a formação de piruvaldeído indica a ocorrência de reações de transferência de hidrogênio, além da reforma a vapor de glicerol.

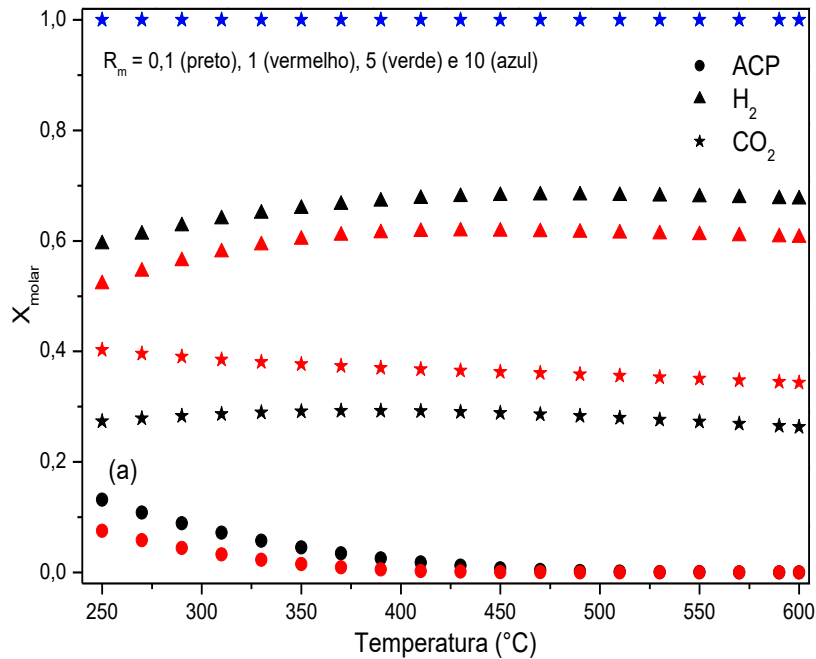
Na rota (V) foram estudadas reações relativas à decomposição do glicerol em formaldeído e acetaldeído (R11) e, a partir do formaldeído, foram estudadas: oxidação de formaldeído em ácido fórmico (R12), condensação de formaldeído com glicerol formando glicerol formal (R15) e a transformação direta de glicerol em ácido fórmico (R14). A decomposição de glicerol apresenta valores baixos de K_{eq} , enquanto X_{eq} diminui com o aumento da temperatura, enquanto R15 apresenta valores baixos de K_{eq} e X_{eq} . Por outro lado, R12 e R14 apresentam valores altos de K_{eq} e X_{eq} , evidenciando a tendência da formação de CO_2 . Apesar da formação de glicerol formal não ser termodinamicamente favorável, é comum a obtenção de produtos de condensação em reações de desidratação ou desidratação oxidativa de glicerol (DELEPLANQUE et al., 2010; SHEN et al., 2014). Isso pode ser explicado pelo fato de o glicerol da alimentação não ser completamente convertido na reação, e consequente reagir entre si ou com os intermediários.

5.1.2 Reator de Gibbs

A distribuição dos produtos, variando a razão molar O_2 /glicerol ($R_m = 0,1; 1; 5$ e 10), variação de temperatura entre 250 a 600 °C e com pressão atmosférica (1 atm), determinada através do reator de Gibbs, em que os componentes são adicionados sem a necessidade de informar a estequiometria das reações, é mostrada a seguir. Nos gráficos de distribuição de produtos, os diferentes valores de R_m utilizadas são identificadas através das cores dos símbolos, sendo $R_m = 0,1$ (preto), 1 (vermelho), 5 (verde) e 10 (azul).

Na Figura 19, a simulação apresenta apenas três produtos: ácido propiônico, H_2 e CO_2 . Ácido propiônico é formado apenas com $R_m = 0,1$ e 1 , diminuindo com o aumento da temperatura, com fração molar (X_{molar}) máxima de $0,13$ em 250 °C. Por outro lado, H_2 apresenta leve aumento na formação com o aumento da temperatura, sendo também observado apenas com $R_m = 0,1$ e 1 , exibindo X_{molar} máxima = $0,68$ acima de 400 °C. CO_2 aumenta com o aumento de R_m , sendo o único produto com $R_m = 5$ e 10 , sem efeito significativo causado pela temperatura. Estes resultados surpreenderam em relação à alta formação de ácido propiônico, visto que através dos resultados obtidos com o reator de equilíbrio, verificou-se que as etapas preliminares à sua formação exibem valores baixos de K_{eq} e X_{eq} . Por outro lado, o fato de CO_2 ser o único produto quando a quantidade de oxidante é aumentada justifica a necessidade de controlar a quantidade de oxigênio no leito catalítico. O efeito dos componentes foi analisado removendo as substâncias que constituem as principais rotas reacionais. Removendo os componentes da rota do ácido fórmico (formaldeído, glicerol formal e ácido fórmico) foi obtido o mesmo resultado da simulação com todos os componentes, indicando que essa rota reacional é desfavorável. A formação de H_2 e CO_2 a partir da reforma a vapor de glicerol (equação 1) é um dos principais processos de química verde, considerando a grande quantidade de glicerol gerado como principal subproduto da produção de biodiesel e o grande potencial do hidrogênio, como fonte de energia do futuro (CHENG, FOO e ADESINA, 2012).

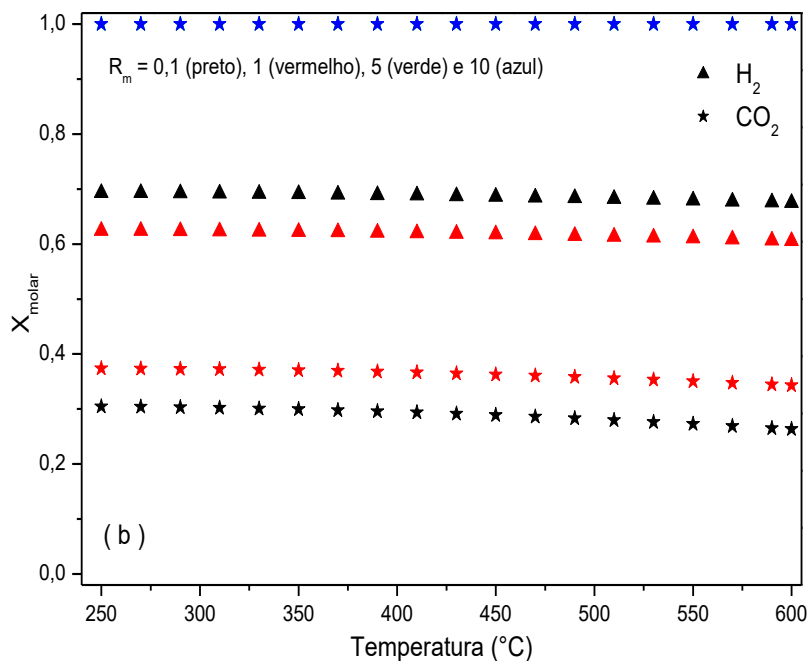
Figura 19: Produtos da oxidesidratação de glicerol, no reator de Gibbs, com todos os componentes ou sem os da rota do ácido fórmico.



Fonte: Autor.

Para verificar o efeito da formação de ácido propanóico, a simulação foi realizada retirando os componentes da rota desse produto (1,3-propanodiol, propanal e ácido propanóico). Foram obtidos apenas dois produtos, H_2 e CO_2 , Figura 20. Hidrogênio é obtido apenas com $R_m = 0,1$ e 1, sendo o principal produto com $X_{\text{molar}} = 0,7$, diminuindo com o aumento de R_m , enquanto a X_{molar} de CO_2 aumenta com o aumento de R_m , sendo o único produto com $R_m = 5$ e 10. A temperatura não exerce influência na formação de ambos produtos. Resultados similares foram obtidos quando a simulação foi realizada sem os componentes das rotas reacionais do ácido propiônico e do ácido fórmico, confirmando a tendência de ocorrer a reforma a vapor do glicerol em H_2 e CO_2 .

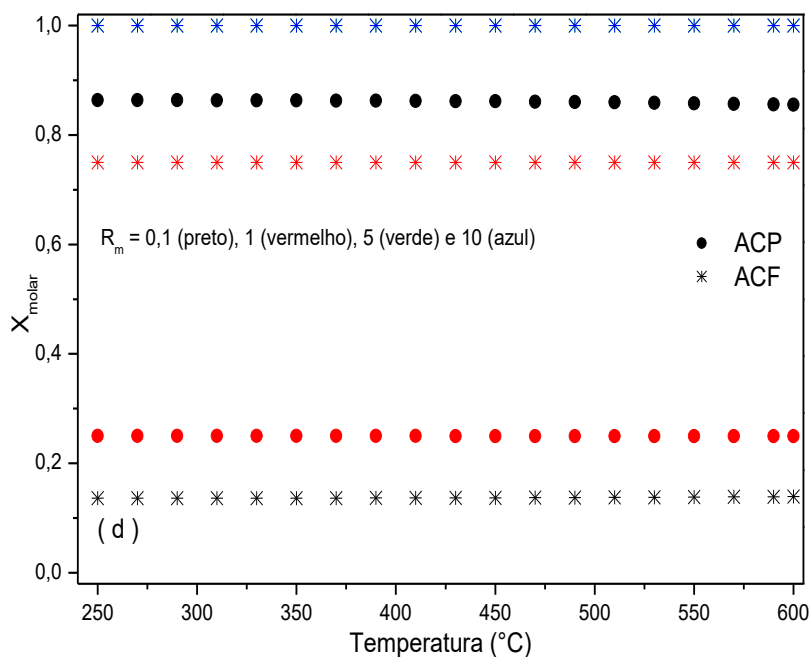
Figura 20: Produtos da oxidesidratação de glicerol, no reator de Gibbs, sem os componentes das rotas dos ácidos propanóico e fórmico.



Fonte: Autor.

Considerando a tendência de ocorrer a reforma a vapor de glicerol, a simulação seguinte foi realizada sem a formação de CO_2 . A Figura 21 apresenta que são formados apenas ácido propiônico e ácido fórmico. Esses produtos apresentam comportamentos opostos, enquanto ácido propiônico diminui com o aumento de R_m , ácido fórmico aumenta, sendo o único produto com $R_m = 5$ e 10. A temperatura não exerce influência na formação dos produtos. Os ácidos são obtidos como subprodutos da desidratação ou desidratação oxidativa do glicerol, com quantidade menores que 5 % de seletividade (Deleplanque et al., 2010). O fato de o ácido fórmico não ser observado quando CO_2 está presente é devido à sua fácil oxidação, formando esse produto.

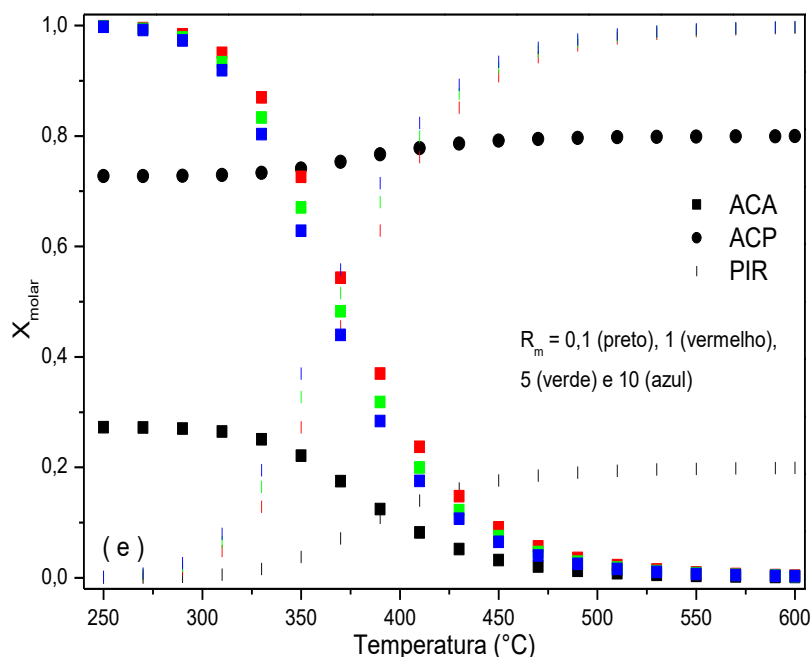
Figura 21: Produtos da oxidesidratação de glicerol, no reator de Gibbs, sem a presença de CO₂ entre os componentes.



Fonte: Autor.

A etapa seguinte foi realizar a simulação sem os componentes da rota do ácido fórmico e sem CO₂, Figura 22. Foram obtidos três produtos: ácido acético, ácido propiônico e piruvaldeído. A formação de ácido acético aumenta com o aumento de R_m e diminui com o aumento da temperatura. Ácido propiônico é obtido apenas com $R_m = 0,1$, na qual é o principal produto com leve aumento com o aumento da temperatura. Já piruvaldeído tem X_{molar} aumentando com o aumento de R_m e temperatura, comportamento oposto ao do ácido acético. Witsuthammakul e Sooknoi (2012) realizaram a desidratação e a oxidação de glicerol em um sistema catalítico com dois leitos sequenciais e obtiveram seletividade para piruvaldeído de aproximadamente 5 %, sem haver alimentação de hidrogênio no sistema. De acordo com os autores, as reações de transferência de hidrogênio são facilitadas pela formação de resíduos carbonáceos (coque) na superfície das zeólitas usadas.

Figura 22: Produtos da oxidesidratação de glicerol, no reator de Gibbs, sem os componentes da rota do ácido fórmico e sem CO₂.



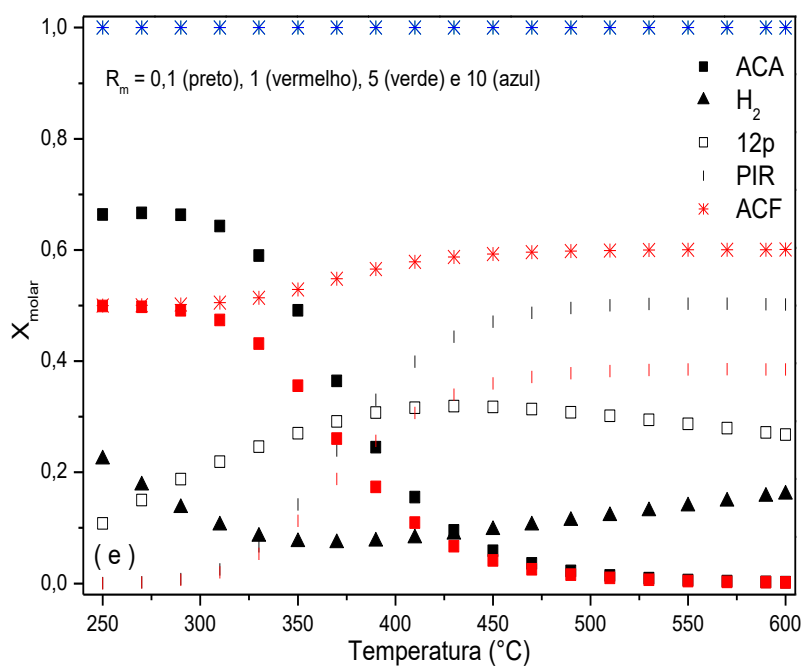
Fonte: Autor

Quando a simulação foi realizada sem CO₂ e os componentes da rota do ácido propiônico, Figura 23, os produtos foram: ácido acético, ácido fórmico, hidrogênio, piruváldido e 1,2-propanodiol. H₂ e 1,2-propanodiol são formados apenas com $R_m = 0,1$, diminuindo quando a temperatura é aumentada e aumentando e em seguida diminuindo, com o aumento da temperatura; ácido acético e piruváldido são obtidos apenas com $R_m = 0,1$ e 1 , ambos com a formação diminuindo com o aumento de R_m e com comportamento oposto em relação a temperatura, enquanto a formação de ácido acético diminui com o aumento da temperatura, piruváldido aumenta; ácido fórmico aumenta com o aumento de R_m e da temperatura, não sendo obtido com $R_m = 0,1$ e o único produto com $R_m = 5$ e 10 . A partir dos resultados das condições analisadas anteriormente, a formação de ácido propiônico mostrou ser muito relevante, desde que é o principal produto, quando a quantidade molar de oxigênio é igual ou inferior à do glicerol, sendo, portanto, muito importante evitar as reações de transferência de hidrogênio, responsáveis pela formação desse produto. Outra evidência da

ocorrência das reações envolvendo H_2 é a formação de piruvaldeído, resultante de reações de hidrogenação.

A obtenção de 1,2-propanodiol com baixa quantidade de oxidante ($R_m = 0,1$) demonstra que, nessas condições, a desidratação de glicerol em acetol é a principal rota, e como a quantidade de oxidante é baixa, somente uma parte é transformada em ácido acético. Considerando que a maior formação de ácido acético ocorre em temperaturas até $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, conclui-se que a oxidesidratação de glicerol deve ser realizada nessa faixa de temperatura, evitando-se a ocorrência de reações paralelas, como as de transferência de hidrogênio, que resultaram em piruvaldeído, e de decomposição, que levam a ácido fórmico.

Figura 23: Produtos da oxidesidratação de glicerol, no reator de Gibbs, sem os componentes da rota do ácido propanóico e sem CO_2 .



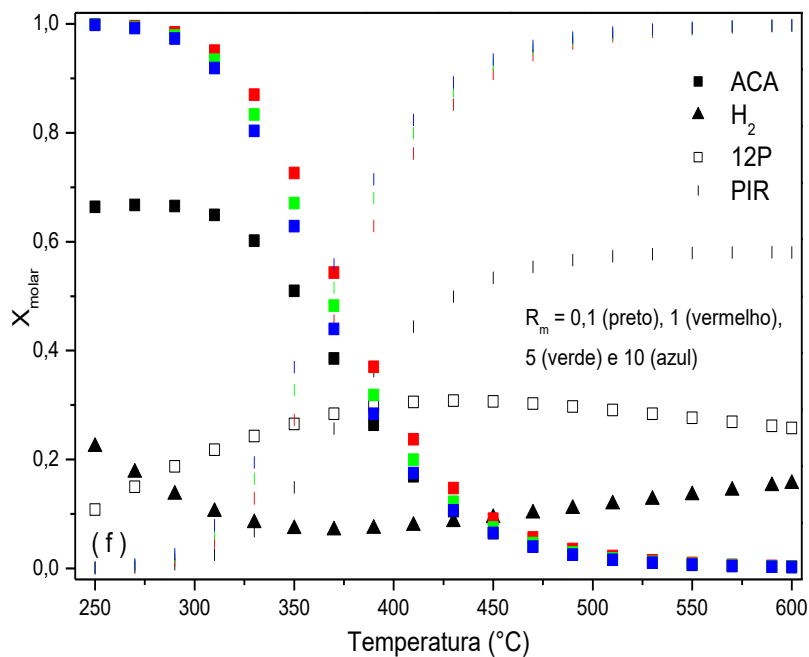
Fonte: Autor.

Por fim, a simulação foi realizada eliminando-se os componentes das rotas dos ácidos propiônico e fórmico e sem CO_2 , Figura 24. Nesse caso, foram formados quatro produtos:

ácido acético, hidrogênio, 1,2-propanodiol e piruvaldeído. Ácido acético e piruvaldeído apresentam o mesmo comportamento em relação a R_m , aumentando com o aumento de $R_m = 0,1$ para $R_m = 1$, sem mudança com $R_m = 5$ e 10 , contudo o comportamento em relação a temperatura é oposto, com a formação de ácido acético diminuindo enquanto para piruvaldeído aumenta com o aumento da temperatura. Por outro lado, H_2 e 1,2-propanodiol são obtidos apenas com $R_m = 0,1$, com comportamento oposto, com diminuição e em seguida aumento e aumento seguido por diminuição com o aumento da temperatura, respectivamente.

Apesar da dificuldade de impedir a formação de todos esses componentes que foram retirados para essa simulação, algumas informações importantes podem ser usadas para o planejamento das condições catalíticas e das propriedades que o catalisador deve apresentar para haver a maior formação de ácido acrílico. A temperatura de até $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ garante a maior formação de ácido acético, além da qual reações paralelas tendem a ocorrer. Sabendo que a diferença entre a formação de acroleína e acetol, que são oxidados a ácido acrílico e ácido acético, respectivamente, é determinada pelo tipo de sítios ácidos presentes no catalisador (sítios de Brønsted propiciam a desidratação a acroleína, enquanto os de Lewis a acetol) (CHIEREGATO et al., 2014; SHEN et al., 2014), trabalhar nas condições em que há maior formação de ácido acético, empregando catalisadores com sítios ácidos de Brønsted pode ser uma boa alternativa. Além disso, a partir de $R_m = 1$ a fração molar de ácido acético é constante. Por isso, as reações podem ser realizadas com a mesma quantidade molar de glicerol e oxigênio ou com quantidade um pouco superior de oxigênio, visto que excesso de oxidante diminui a desativação dos catalisadores (SANTOS, ANDRADE e MASCARENHAS, 2016).

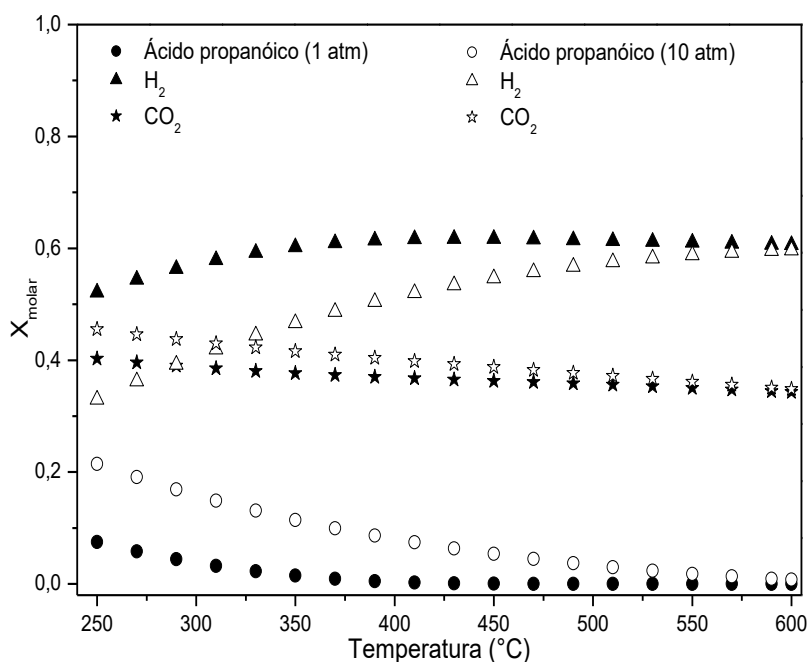
Figura 24: Produtos da oxidesidratação de glicerol, no reator de Gibbs, sem os componentes das rotas dos ácidos propanóico e fórmico e sem CO₂.



Fonte: Autor.

Para verificar-se o efeito da pressão, foram realizadas simulações em pressão atmosférica e a 10 atm, na razão molar glicerol:O₂ = 1, com todos os componentes, Figura 25. A pressurização do sistema acarreta leves variações nas frações molares dos produtos, porém em ambas as condições os produtos são os mesmos: ácido propanóico, H₂ e CO₂. O ácido propanóico tem sua formação aumentada quando a pressão é aumentada, com consequente diminuição para H₂. A diminuição na formação de H₂ pode ser explicada pelo princípio de Le Chatelier, que diz que quando a pressão do sistema aumentada, as reações em que o número de moléculas aumenta são desfavorecidas, exercendo efeito nas demais reações (ATKINS e JONES, 2012), visto que a cada molécula de glicerol sete de H₂ são obtidas, Equação 6. Outra conclusão, é que o aumento da temperatura tende a anular os efeitos causados pela variação da pressão.

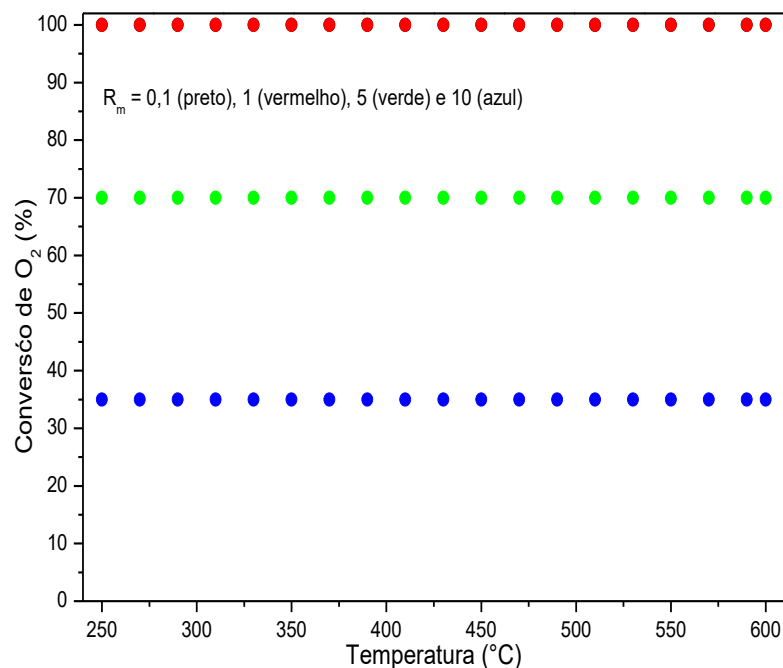
Figura 25: Efeito da pressão na distribuição dos produtos da oxidesidratação de glicerol, no reator de Gibbs.



Fonte: Autor.

A conversão de oxigênio pode ser vista na Figura 26. Como esperado, à medida que a quantidade de oxidante aumenta (aumento de R_m), há excesso de oxidante na reação. Não foi observada alteração do consumo em função da temperatura, sendo constante em toda faixa estudada. Os resultados mostram que com valores de R_m menores, 0,1 e 1, todo o oxigênio é consumido: pois, é necessário trabalhar com quantidade um pouco maior, para que haja oxidante necessário para as reações de oxidação parcial, como a formação de ácido acrílico, além de minimizar a desativação dos catalisadores. Na Figura 24, a variação de R_m é representada por: $R_m = 0,1$ (preto), 1 (vermelho), 5 (verde) e 10 (azul).

Figura 26: Conversão de O₂ variando R_m, com reator de Gibbs.



Fonte: Autor.

Apesar das simulações demonstrarem que a formação de acroleína ou ácido acrílico não é favorável termodinamicamente, algumas informações importantes sobre o processo de oxidesidratação de glicerol podem ser destacadas. A partir do reator de equilíbrio, verificou-se que todas as reações de oxidações parciais têm valores de K_{eq} elevados, que indicam sua tendência a ocorrerem, porém, como as reações que antecedem sua formação têm suas constantes de equilíbrio muito baixas, as mesmas não ocorrem. Além disso, a maioria das reações analisadas é exotérmica, sendo favorecidas com temperaturas mais baixas, enquanto algumas endotérmicas, necessitam de temperaturas mais elevadas, ajudando a explicar o porquê de alguns produtos não serem formados, como o ácido acrílico, que tem a etapa de desidratação do glicerol a acroleína favorecida por maiores temperaturas, enquanto a oxidação de acroleína a ácido acrílico é em temperaturas mais baixas.

A partir das análises no reator de Gibbs, verificou-se que o ácido acético é obtido quando as reações de oxidação sequencial ou decomposição do glicerol são evitadas, na faixa de temperatura até 300 °C, e como a diferença entre as rotas de formação do acetol e da acroleína está no tipo de sítios ácidos que o catalisador apresenta, é possível planejar as

propriedades que o catalisador deve possuir para que ácido acrílico seja obtido. Em suma os resultados servem para enfatizar a importância das propriedades do catalisador, que deve apresentar (I) sítios ácidos seletivos para a desidratação de glicerol em acroleína (sítios ácidos de Brønsted, fracos ou moderados), para evitar a ocorrência de decomposições como a formação de formaldeído, causada por sítios ácidos fortes, e (II) sítios oxidativos seletivos para a oxidação parcial de acroleína em ácido acrílico, minimizando a formação de CO₂, que tem seu poder oxidativo determinado pelo tipo de metal e, principalmente pela capacidade apresentarem estados de oxidação variáveis, com grande destaque para vanádio e molibdênio, que serão estudados em mais detalhes nos capítulos seguintes.

5.2 OXIDESIDRATAÇÃO DE GLICEROL USANDO ÓXIDOS DE VANÁDIO E/OU MOLIBDÊNIO SUPORTADOS EM ALUMINA

Neste capítulo, é explorada a oxidesidratação de glicerol, focando no efeito da presença de óxidos de vanádio e/ou molibdênio suportados em γ -Al₂O₃. Os materiais foram preparados através do método de impregnação por umidade incipiente e, após serem calcinados, foram caracterizados por várias técnicas. O capítulo é finalizado com a discussão dos resultados catalíticos dos materiais na desidratação oxidativa de glicerol.

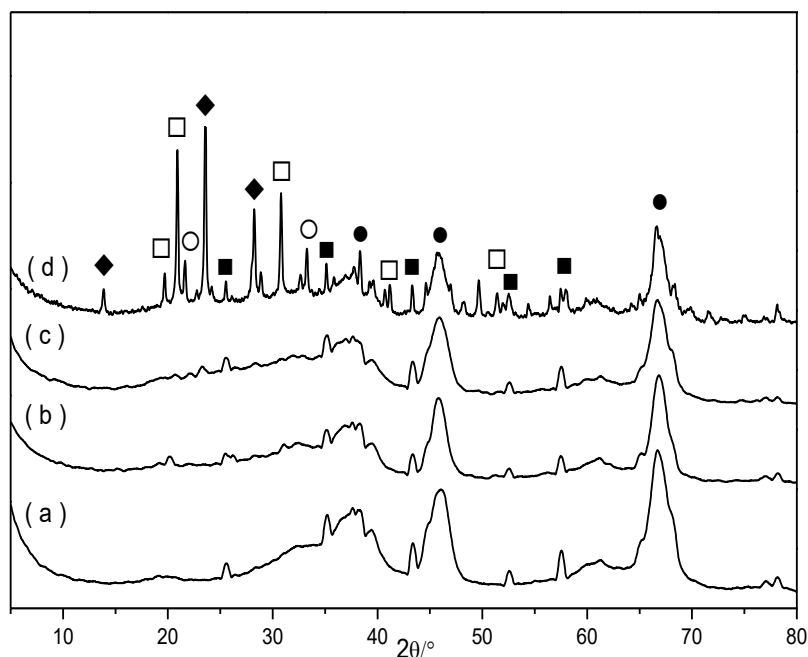
5.2.1 Caracterizações

Os difratogramas dos materiais calcinados são apresentados na Figura 27. São observados os picos em 37°, 46° e 66,8°, característicos da γ -Al₂O₃ (JCPDS 10-425) (MITRAN et al., 2016; BRAGA et al., 2015; MENG et al., 2014; RENUKA, SHIJINA e PRAVEEN, 2013; SHIJU et al., 2005). Por outro lado, a fase de transição δ -Al₂O₃ foi identificada pelos picos: 25,5, 35,0, 52,5 e 58° (KIM e LEE, 2013), resultante da temperatura de calcinação empregada. A alta dispersão dos óxidos de vanádio e molibdênio na alumina (curvas b e c) é sugerida pela ausência de picos característicos dos mesmos (BRAGA et al.,

2015; CHEN et al., 2006; MATHEW et al., 2009; MITRAN et al., 2016; SHIJU et al., 2005; MENG et al., 2014; RENUKA, SHIJINA e PRAVEEN, 2013), predominando somente os picos característicos da alumina. Por outro lado, o óxido misto suportado (curva d) apresentou picos característicos MoO_3 em 13,9, 23,7 e 28,5° (JCPDS 47-1081), V_2O_5 tetragonal em 20,0 e 30,0° (JCPDS 45-1074), e óxidos mistos de V_2MoO_8 em 22,0, 25,2, 31,0 e 44,5° (JCPDS 18-0851) (MENG et al., 2014; MATHEW et al., 2009; RODRÍGUEZ, 2011), resultantes da alta presença de óxido na superfície da alumina. A ausência de AlV_3O_9 em todas as amostras, sugere que a reação entre VO_x e Al_2O_3 é negligenciável durante o tratamento a 550 °C (CHEN et al., 2006).

A presença de picos característicos dos óxidos de vanádio, molibdênio e misto no material contendo os dois metais é justificada pelo dobro da quantidade de metal suportado (10% V + 10% Mo), em relação à alumina contendo somente um dos metais. A quantidade maior de metal possibilita o aparecimento dos picos característicos dos óxidos metálicos, mesmo o material apresentando alta dispersão.

Figura 27: Difratogramas dos catalisadores estudados: (a) Al_2O_3 , (b) 10MoAl, (c) 10VAl e (d) 10Mo10Val. ● $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ■ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ◆ MoO_3 , □ V_2O_5 , ○ V_2MoO_8 .



Fonte: Autor.

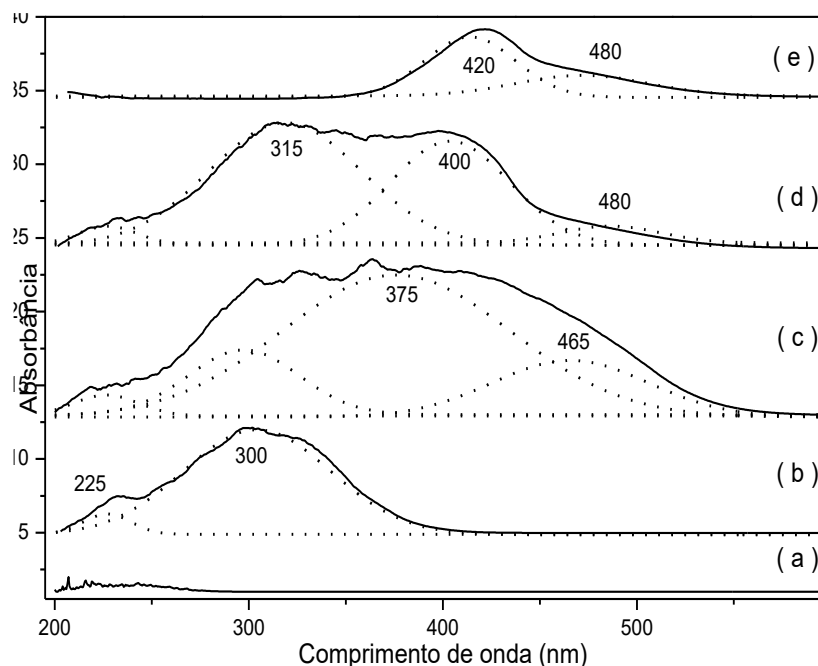
A função Kubelka-Munk ($F(R)$) foi usada para comparação dos espectros, usando sulfato de bário (BaSO_4) como referência para a análise da alumina calcinada a 550°C . A alumina foi usada como referência para os demais materiais contendo os óxidos metálicos, possibilitando estudar as bandas características dos óxidos, desconsiderando as oriundas do suporte. Além disso, o material contendo molibdênio e vanádio (10Mo10VAl) foi analisado usando como branco o material 10MoAl, para analisar o efeito da adição de vanádio.

Os espectros de UV-Vis, com seus respectivos brancos usados entre parênteses são apresentados na Figura 28. Alumina praticamente não mostra absorção na região do UV, enquanto 10MoAl exibe bandas de absorção fortes, com uma banda em 225 nm atribuída a transferências de carga ligante-metal de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$, característica de espécies molibdatos tetraédricas, enquanto a banda em 300 nm pode ser associada a espécies molibdato octaédricas (MITRAN et al., 2016; HØJ et al., 2014).

Na superfície de 10VAl, vanádio está presente em coordenação tetraédrica, caracterizado pelas bandas 240 e 300 nm, atribuídas a transições de transferência de carga envolvendo oxigênio e vanádio em coordenação tetraédrica, presentes como espécies isoladas (RENUKA, SHIJINA e PRAVEEN, 2013; CONCEPCIÓN et al., 2004; MITRAN et al., 2016). A banda em 375 nm é atribuída a espécies V^{5+} isoladas coordenadas octaédricamente e a banda em 465 nm é referente a cadeias octaédricas de VO_6 bem dispersas ou aglomerados V_2O_5 cristalinos (MITRAN et al., 2016). A ausência de bandas na faixa de 600-800 nm indica a ausência de espécies de V^{4+} (CONCEPCIÓN et al., 2004).

No material contendo os dois metais há um deslocamento da banda em 300, 375 e 465 nm, para 315, 400 e 480 nm, respectivamente. Esse deslocamento é indicativo de interação entre os dois metais. A principal alteração causada pela inserção de vanádio no material 10MoAl, Figura 28(d), foi a diminuição das bandas características de espécies V_2O_5 poliméricas (bandas entre 400 e 500 nm), indicando que molibdênio atua reduzindo as espécies V^{5+} (CONCEPCIÓN et al., 2004). Ao analisar o material misto, usando como branco 10MoAl, Figura 28(e), observou-se grande alteração no espectro, com bandas em 420 e 480 nm^{-1} , confirmando a formação de fases mistas V-Mo.

Figura 28: Espectros UV-Vis dos materiais (a) Al_2O_3 (BaSO_4), (b) 10MoAl (Al_2O_3), (c) 10VAl (Al_2O_3), (d) 10Mo10VAl (Al_2O_3) e (e) 10Mo10VAl (10MoAl).

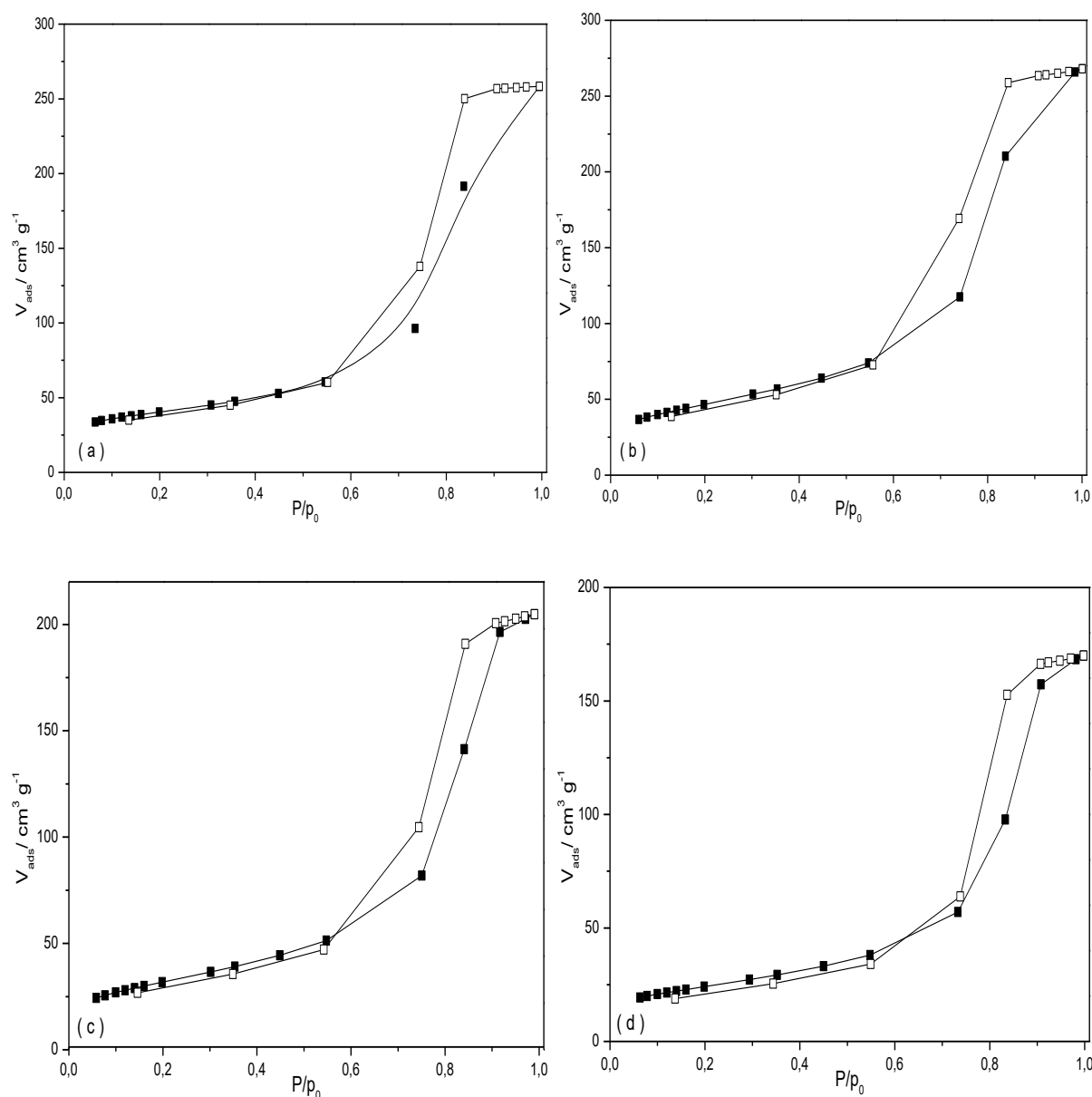


Fonte: Autor.

Os materiais impregnados com os metais, após a calcinação, foram analisados por um microscópio eletrônico de varredura, acoplado com um detector EDS. Foram realizadas análises pontuais em diferentes regiões de cada material e a média dos percentuais obtidos são apresentados na tabela 7. Os resultados mostram que o método de impregnação adotado foi eficiente, visto que os percentuais obtidos são condizentes com os planejados.

A Figura 29 exibe as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para os catalisadores estudados. Todos apresentaram isotermas do tipo 4, características de materiais mesoporosos, com histerese do tipo H1, característica de materiais porosos constituídos por partículas de tamanho relativamente uniforme e ordenação regular (SING, 1982). A presença de mesoporos no catalisador é muito importante para promover reações com moléculas médias e grandes, que não podem entrar nos microporos. Além disso, materiais constituídos principalmente de microporos tendem a serem desativados com maior facilidade, pois quando ocorrem reações de condensação entre os produtos entre si ou com os reagentes, essas moléculas formadas não conseguem sair dos poros e formam coque causando a desativação dos mesmos.

Figura 29: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos materiais (a) Al₂O₃, (b) 10MoAl, (c) 10VAI e (d) 10Mo10VAI.

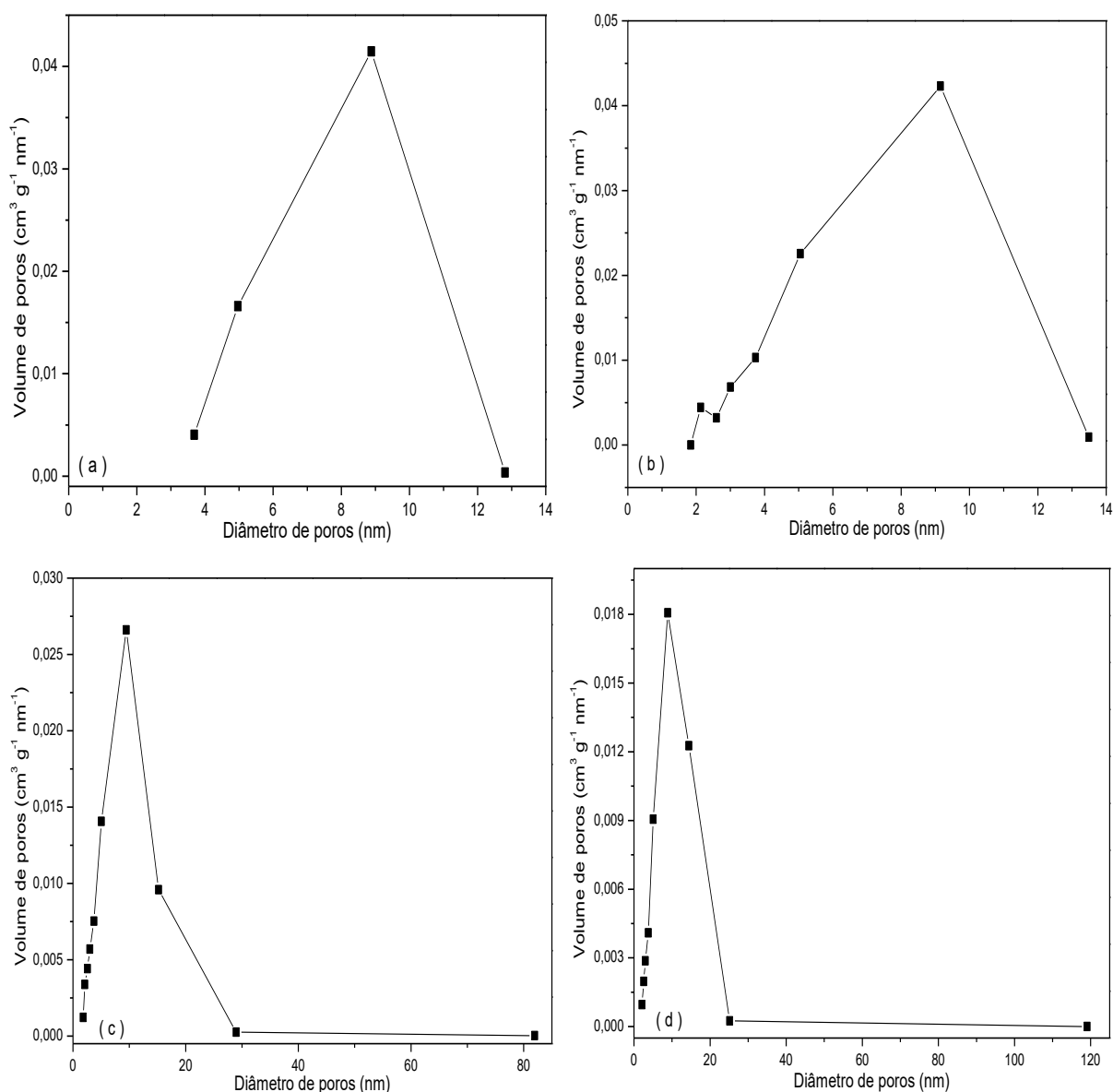


Fonte: Autor.

Através da Figura 30, que traz a distribuição do diâmetro de poros dos materiais em função do volume de gás (N₂) adsorvido, percebe-se que, praticamente, não houve alteração na distribuição do diâmetro de poros após molibdênio ser adicionado na alumina, por outro lado, quando o vanádio ou os dois metais são suportados, a maioria dos poros dos materiais

continua sendo na mesma faixa da alumina (em cerca de 9 nm), porém a quantidade diminui, praticamente, pela metade, resultando no alargamento da distribuição para diâmetros maiores. Enfim, os materiais apresentam mesoporosos e a presença de vanádio é responsável pelo alargamento desses poros.

Figura 30: Distribuição do diâmetro de poros, para os óxidos de vanádio e/ou molibdênio.



Fonte: Autor.

As propriedades texturais, área específica, diâmetro médio de poros e porosidade, obtidas através da adsorção física de nitrogênio, são apresentadas na Tabela 7. Com exceção do material MoAl, há redução da área específica com a adição dos óxidos, chegando a um mínimo para o catalisador misto. O que pode ser atribuído ao bloqueio dos poros do suporte por recobrimento de óxidos metálicos (RENUKA, SHIJINA e PRAVEEN, 2013). O volume de poros apresentou a mesma tendência, havendo diminuição após adição do metal, com aumento para o molibdênio. A presença de molibdênio ou vanádio resultou em diminuição do diâmetro médio dos poros, enquanto há leve aumento quando os dois metais estão presentes. A maior área específica do material 10MoAl contendo molibdênio pode ser atribuída a forte interação de molibdênio com a superfície da alumina, nos poros mais estreitos, impedindo que os óxidos de molibdênio se aglomerem nesses poros (MATHEW et al., 2009).

Tabela 7: Composição e propriedades texturais dos catalisadores suportados.

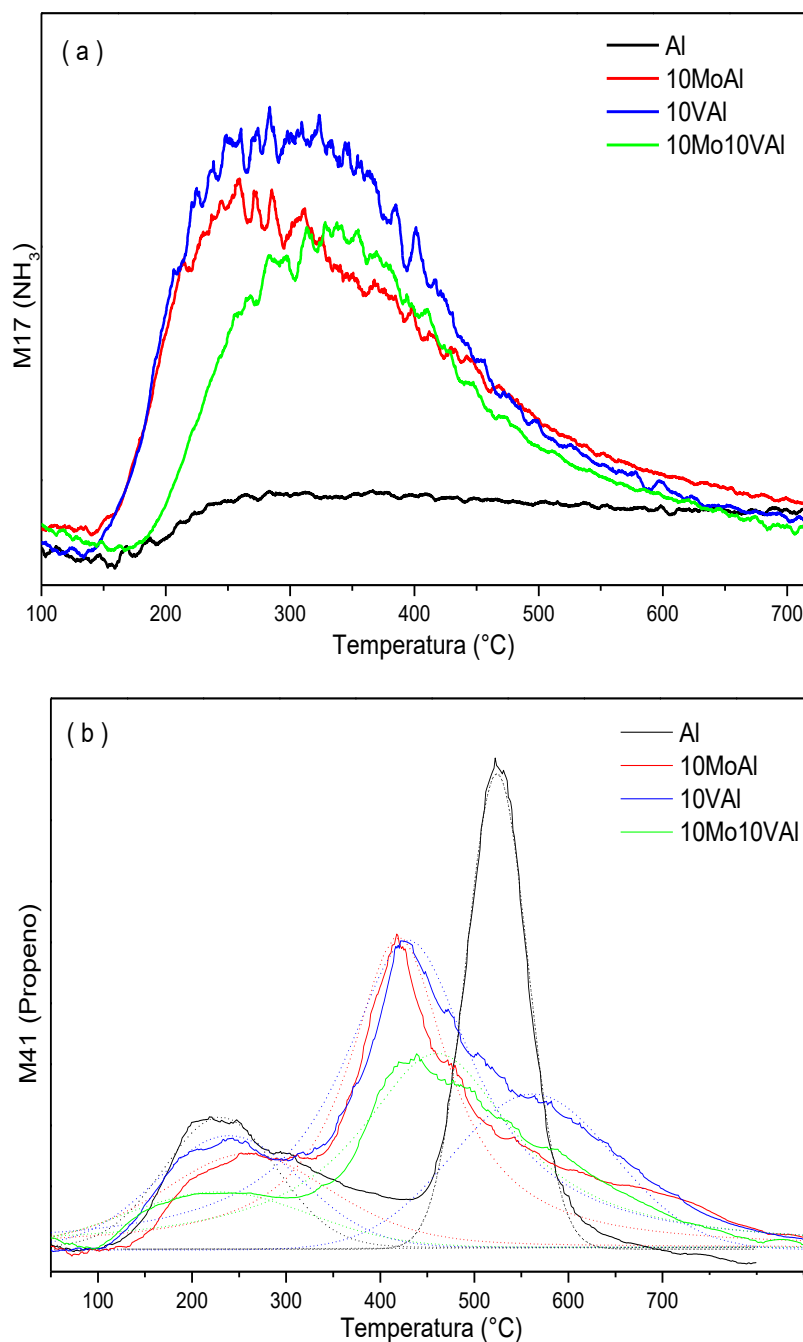
Material	Metal (%)	A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{p-BJH}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{p-BJH}}$ (nm)
Al	-	130,0	0,40	12,3
10MoAl	9,1	162,4	0,41	10,1
10VAl	10,1	112,3	0,31	11,3
10Mo10VAl	9,6; 10,3	83,8	0,26	12,5
A_{BET} = área específica; V_{pBJH} = volume de poros; D_{pBJH} = diâmetro médio de poros.				

Fonte: Autor.

Análises de DTP de NH_3 e isopropilamina possibilitam a determinação da acidez total e de Brønsted, respectivamente. Os resultados de DTP- NH_3 apresentados na Figura 31(a) mostram que a adição de metal na alumina resultou em aumento significativo do consumo de amônia e consequente acidez dos materiais. Na Figura 31(b) são apresentadas as curvas de dessorção de propileno, associadas à presença de sítios de Brønsted nos materiais, obtidas a partir da decomposição de isopropilamina em propileno e amônia. Todos os materiais apresentaram dois picos, sendo o primeiro entre 150-300 °C e o segundo entre 350-700 °C,

porém o segundo pico é mais definido para a alumina, abrangendo uma faixa menor de temperatura, entre 450-600 °C. Os materiais suportados apresentam dessorção em temperaturas menores, indicando a presença de sítios ácidos de Brønsted de forças ácidas fraca e média, que são mais adequados para a formação de acroleína.

Figura 31: DTP de (a) NH_3 e (b) IPA dos óxidos de V e/ou Mo suportados em Al_2O_3 .



Fonte: Autor.

A quantificação dos sítios ácidos totais (DTP-NH₃) e de Brønsted (DTP-Isopropilamina) é apresentada na Tabela 8. A presença de óxidos metálicos aumenta o número de sítios ácidos de Lewis, com leve aumento no número de sítios ácidos de Brønsted. Esse aumento pode ser explicado pela capacidade do vanádio e o molibdênio em apresentarem estados de oxidação variáveis, promovendo a transferência de elétrons, que é característica de sítios ácidos de Lewis (PAULA et al., 2016).

O aumento na acidez de 10MoAl, em relação a alumina, foi de quase 200 % na acidez total, enquanto no material 10VAI foi de 265 %, mostrando a maior capacidade do vanádio em gerar sítios ácidos, principalmente pela sua maior habilidade em apresentar estados de oxidação variáveis (POSSATO et al., 2017(b); CHIEREGATO, LÓPEZ NIETO e CAVANI, 2015). Por outro lado, o material 10Mo10VAI exibe menor acidez, que é corroborada através dos resultados de UV-Vis. De acordo com Wachs (2005), a maioria dos óxidos de baixa valência exibem apenas acidez superficial de Lewis e os óxidos de alto estado de valência, contêm sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, explicando a diminuição na acidez de Brønsted, visto que os resultados de UV-Vis mostram que há diminuição nas espécies V⁵⁺. Por outro lado, a diminuição na acidez total é consequência da sua menor área específica (HU et al., 2018), Tabela 7.

A partir da diferença entre os sítios ácidos totais e os sítios de Brønsted permitiu a previsão dos sítios ácidos de Lewis e a razão entre os sítios de Brønsted e Lewis, apresentada na Tabela 8. Na alumina a quantidade de sítios de Brønsted é maior que a de Lewis, por isso essa razão foi superior a 1, enquanto para os demais materiais o número de sítios ácidos de Lewis é superior, com os valores foram inferiores a 1. Entre os materiais, 10MoAl apresenta maior número de sítios de Lewis, em relação aos de Brønsted, seguido por 10VAI e 10Mo10VAI, ou seja, a interação entre os dois metais diminui a proporção de sítios ácidos, mesmo sem apresentar a maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted.

Tabela 8: Acidez superficial dos óxidos de vanádio e/ou molibdênio suportados em alumina.

Catalisador	Sítios ácidos totais ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Sítios ácidos de Brønsted ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Razão sítios de Brønsted/Lewis
Al	101,8	55,8	1,21
10MoAl	304,8	61,3	0,25
10Val	372,1	97,7	0,36
10Mo10VAI	232,9	80,3	0,53

Fonte: Autor.

Os resultados mostram que a impregnação de alumina com vanádio ou molibdênio causa efeito significativo nas propriedades e no desempenho catalítico dos materiais. A presença dos óxidos não foi confirmada através dos resultados de DRX, indicando a alta dispersão no suporte, porém as bandas características dos óxidos foram identificadas através das análises de espectroscopia UV-Vis. Além, os percentuais metálicos obtidos através das análises de EDS foram condizentes com os calculados, certificando a eficiência do procedimento de impregnação adotado. As propriedades texturais e a acidez, determinantes para a eficiência catalítica, apresentaram resultados diferentes entre os materiais. Enquanto a adição de vanádio resultou na diminuição da área específica, molibdênio causou aumento. Por outro lado, ambos os materiais aumentaram significativamente os sítios ácidos totais e de Brønsted, com 10VAI apresentando a maior quantidade de ambos os tipos.

5.2.2 Testes catalíticos

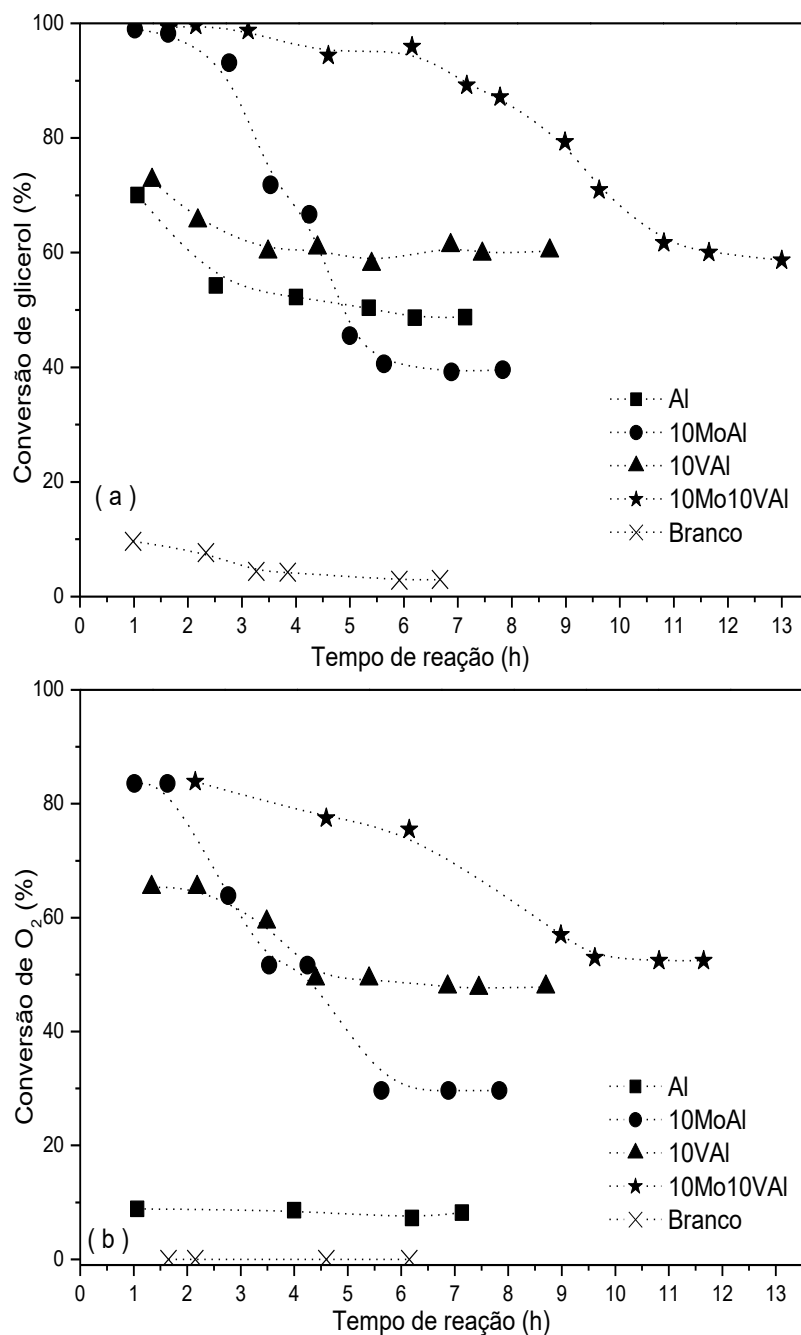
Na Figura 32 são apresentadas as conversões de glicerol e oxigênio. O WHSV foi ajustado de modo que a conversão de glicerol no estado estacionário ficasse na faixa entre 40-60%, para fins comparativos, Tabela 9. A baixa conversão de glicerol na reação sem catalisador mostra que, nesta temperatura, virtualmente não há reação. A partir desses

resultados, é possível analisar os perfis de desativação dos catalisadores, considerando o grau de diminuição da conversão inicial até ser atingido o equilíbrio. Entre os materiais, a ordem de desativação é: 10MoAl (60%) > 10Mo10VAl (40%) > Al (30%) > 10VAl (17%), com diferentes tempos de estabilização. Os perfis de conversão de oxigênio foram semelhantes, mas, como esperado, na reação com alumina, o consumo foi inferior ao das reações contendo óxidos metálicos, visto que os óxidos são responsáveis pela dissociação e oxidação com moléculas de O₂.

A razão molar de consumo de glicerol:O₂ foi: Al = 4:1, 10MoAl = 1:1, 10VAl = 1:1,5 e 10Mo10VAl = 1:1,8. Verifica-se que os materiais com maior consumo de oxigênio, 10VAl e 10Mo10VAl, apresentam menor desativação, sugerindo que O₂ promove a degradação do coque formado na reação e a oxidação completa dos intermediários, antes da sua condensação, que causa a desativação através da obstrução da superfície do catalisador (SANTOS, ANDRADE e MASCARENHAS, 2016).

Desativação de catalisadores causada pela deposição de coque na superfície dos catalisadores é o principal obstáculo para aplicações industriais dos catalisadores em química verde (TALEBIAN-KIAKALAIEH e AMIN, 2017). A presença de óxido de vanádio na superfície da alumina diminui a desativação, enquanto molibdênio aumenta, deste modo, vanádio pode regenerar a superfície do catalisador através da oxidação de coque de acordo com o mecanismo do ciclo de Mars Van Krevelen (POSSATO et al., 2015; CHIEREGATO, LÓPEZ NIETO e CAVANI, 2015; DELEPLANQUE et al., 2010).

Figura 32: Conversão de (a) glicerol e (b) O₂, com os óxidos de vanádio e/ou molibdênio suportados em alumina.



Fonte: Autor.

Na Tabela 9, são apresentadas as seletividades das reações. Usando alumina, constatou-se a formação majoritária de acetol e acroleína, com 27,9 e 15% respectivamente. De acordo com Witsuthammakul e Sooknoi (2012), esse resultado é em razão de a alumina ter

sítios ácidos de Lewis e Brønsted, os quais podem protonar a primeira e a segunda hidroxila do glicerol, gerando acetol e acroleína, respectivamente. Este resultado é condizente com o número de sítios de Brønsted e Lewis, contudo devido a maior atividade dos sítios de Brønsted, que necessitam de menor temperatura que os de Lewis, obteve-se o dobro de acroleína (ALHANASH, KOZHEVNIKOVA e KOZHEVNIKOV, 2010). A alumina necessita de maior tempo espacial para a obtenção da conversão na faixa estudada, confirmando que sua atividade catalítica é muito menor em relação aos catalisadores de óxidos suportados.

10MoAl apresenta a maior seletividade para acroleína, com outros dois produtos apresentando seletividade significativa: piruvaldeído e glicerol formal, com 9,6 e 7,3 %, respectivamente. Piruvaldeído pode ser obtido através da desidrogenação de acetol, desde que a formação de coque facilita a transferência de hidrogênio em produtos de desidratação (WITSUTHAMMAKUL e SOOKNOI, 2012), justificando a baixa seletividade para acetol. Por outro lado, glicerol formal é um produto característico de reações de condensação, formado a partir da condensação de formaldeído, formado com acetaldeído a partir da degradação de glicerol, com uma molécula de glicerol. Apesar de apresentar maior seletividade para acroleína, o 10MoAl também necessita de mais tempo espacial para obtenção da conversão na faixa estudada, em relação aos materiais contendo vanádio, que indica a menor atividade catalítica de molibdênio.

Os catalisadores contendo vanádio, 10VAl e 10Mo10VAl, foram os mais ativos, apresentando conversão na faixa estudada com menor tempo espacial, mesmo apresentado menores áreas específicas. Tais materiais apresentam maior seletividade para acetaldeído e CO, resultantes da descarbonilação de acetol e carbonização incompleta (WITSUTHAMMAKUL e SOOKNOI, 2012; LIU et al., 2014), além disso, eles foram mais seletivos para os ácidos acético e acrílico, confirmando a maior capacidade oxidativa do vanádio. A baixa seletividade para acetol e acetaldeído é justificada pela temperatura usada. Desde que, mesmo os materiais apresentando maior quantidade de sítios ácidos de Lewis, eles necessitam de maior temperatura para serem ativos, em relação aos sítios ácidos de Brønsted (POSSATO et al., 2015).

Apesar de os materiais apresentarem maior número de sítios ácidos de Lewis, a maior formação de acroleína, em relação a acetol, pode ser explicada através de (I) o efeito cooperativo entre os sítios ácidos de Brønsted e Lewis e (II) a conversão de sítios ácidos de

Lewis em sítios de Brønsted na presença de vapor de água (TALEBIAN-KIAKALAIEH, AMIN e HEZAVEH, 2014; FOO et al., 2014; GARCÍA-SANCHO et al., 2015; WANG et al., 2014). Wang et al. (2014), propuseram que os sítios ácidos de Brønsted inicial a primeira etapa de desidratação da hidroxila secundária do glicerol e os sítios ácidos de Lewis vizinhos colaboram para completar a segunda desidratação da hidroxila primária, para formar acroleína.

Tabela 9: Resultados da desidratação oxidativa de glicerol, como óxidos de vanádio e/ou molibdênio suportados em alumina.

	Al	10MoAl	10Val	10Mo10Val
X_{Gli} (%)	53	40	60	60
X_{O_2} (%)	8,6	29	47,8	52,9
Acroleína	27,9	41,2	36,3	26,1
Acetol	15,0	1,1	0,6	0,7
Acetaldeído	0,4	2,4	4,1	3,1
Piruvaleído	5,5	9,6	4,0	4,6
Ácido acético	0,4	1,9	3,7	3,7
S_i (%)				
Ácido Acrílico	1,2	0,9	0,5	2,0
Glicerol formal	2,4	7,3	1,2	3,7
1,2-Propanodiol	1,2	0,0	0,0	0,0
Metanol	1,0	0,0	0,2	0,0
Álcool alílico	1,4	0,4	0,6	0,4
CO	6,0	9,9	15,8	17,1
CO ₂	2,4	13,9	12,8	12,5
BC (%)	81,6	95,4	90,5	87,5
W/F (s)	1087	813	166	680

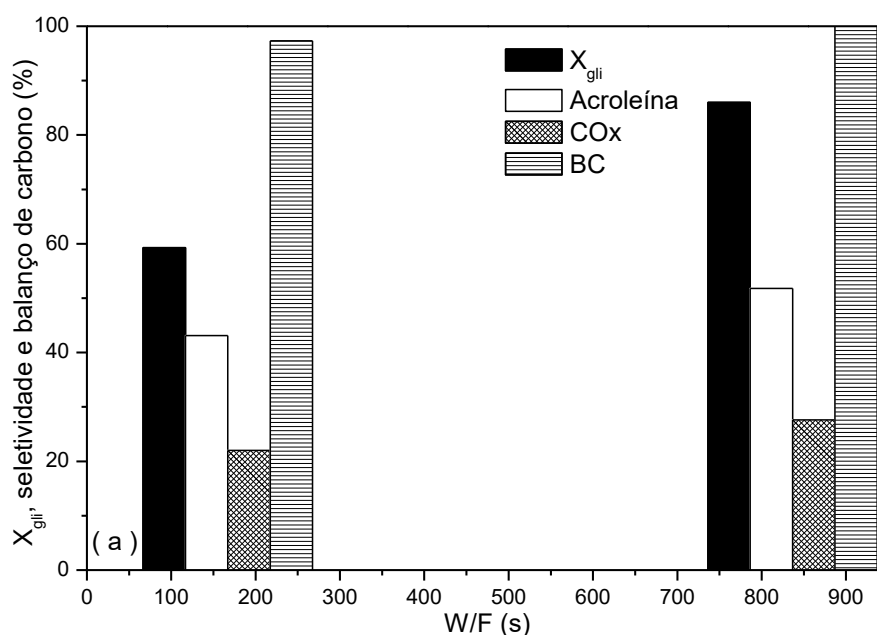
Condições de reação: pressão atmosférica, 573 K, composição molar de alimentação glicerol/O₂/N₂/H₂O = 4,7:7,1:26:62,2. X_{Gli} : conversão de glicerol (%), X_{O_2} : conversão de O₂ (%), S_i : seletividade (%), BC: balanço de carbono (%), $-r_{gli}$: taxa global de reação e W/F: tempo espacial.

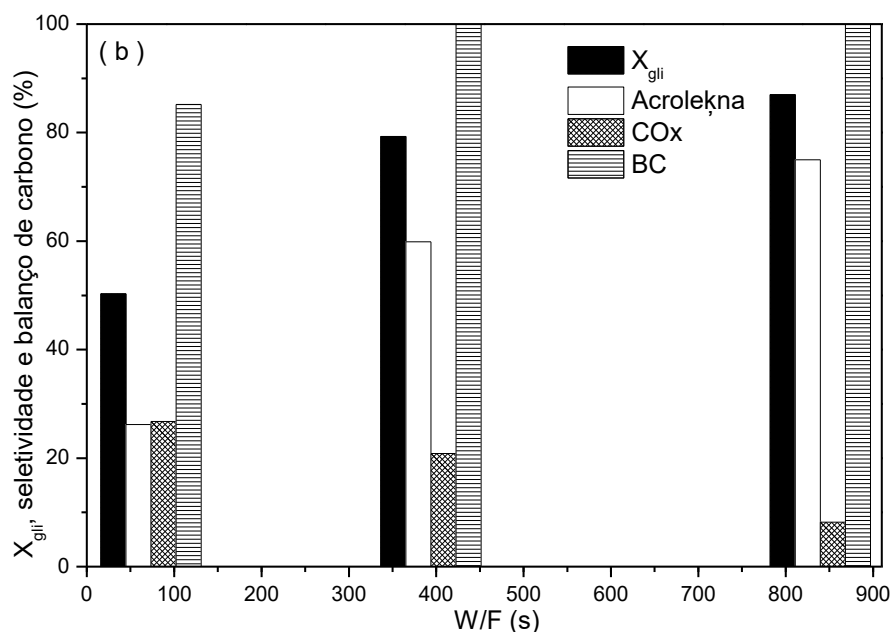
Fonte: Autor.

O efeito do tempo de residência (W/F) foi estudado para os materiais contendo vanádio, que mostram menor desativação, Figura 33. Com o material 10Val a conversão de

glicerol aumentou de 60 para 80 % com o aumento do tempo de residência, que consequente resultou em aumentos suaves nas seletividades para acroleína e COx. Por outro lado, com o material contendo o óxido misto, 10Mo10VAI, o mesmo comportamento foi observado para conversão e formação de acroleína, aumentando com o aumento do tempo de residência, porém, a formação de COx apresenta efeito oposto, diminuindo à medida que o tempo espacial se torna maior. Um resultado que merece ser destacado é a seletividade para acroleína, 75 %, com o material 10Mo10VAI, em tempo espacial elevado, que possibilita através de modificações nas propriedades do catalisador ou a realização da reação com a inserção de um segundo leito catalítico, que possa promover a oxidação, que a acroleína seja convertida em ácido acrílico. Essa seletividade obtida para acroleína está entre os melhores obtidos na literatura (SANTOS, ANDRADE e MASCARENHAS, 2016; DANOVA et al., 2015), indicando o material como promissor para posteriores reações de oxidesidratação de glicerol formando ácido acrílico.

Figura 33: Conversão de glicerol, seletividade para acroleína e COx e balanço de carbono, como função do tempo de residência para (a) 10VAI e (b) 10Mo10VAI.





Fonte: Autor.

Outros testes catalíticos foram realizados com baixa conversão de glicerol (menores que 25 %) para a determinação das taxas de reação, em 300 °C, e com tais resultados foram calculados os valores de TOF (*turnover frequency*) para os sítios ácidos totais e para os sítios ácidos de Brønsted em todos os catalisadores, Tabela 9. A ordem de taxas de reação obtidas foi: Al < 10VAl < 10MoAl < 10Mo10VAl, mostrando que a taxa aumenta com o aumento da acidez, de Al para 10Mo10VAl, contudo é menor para os que apresentam maior acidez total, 10VAl e 10MoAl. Por outro lado, o TOF para os sítios ácidos totais foi: 10VAl < Al < 10MoAl < 10Mo10VAl e para os sítios ácidos de Brønsted foi: Al < 10VAl < 10Mo10VAl < 10MoAl. Com exceção do catalisador bimetálico, foi observado que o TOF aumenta com o aumento da área específica, de acordo com a maior atividade, esperada para materiais com maior área específica, para converterem glicerol (TALEBIAN-KIAKALAIEH e AMIN, 2017). Quando apenas o efeito dos sítios ácidos de Brønsted no TOF é analisado, o efeito cooperativo entre os sítios ácidos de Brønsted e Lewis para formação de acroleína é confirmada, desde que 10MoAl, mesmo apresentando menor quantidade de sítios ácidos de Brønsted, tem a maior seletividade para acroleína, indicando que não apenas os sítios de Brønsted atuam na formação de acroleína.

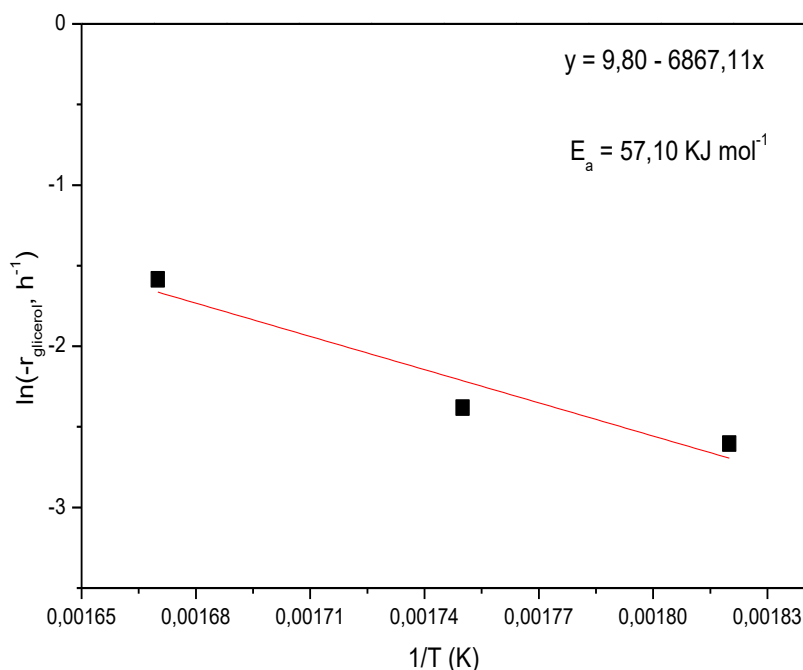
Baseado nesses resultados, as taxas de reação foram obtidas variando-se a temperatura da reação (275, 300 e 325 °C) com o catalisador 10Mo10VAl, Tabela 10. Como esperado, o aumento na temperatura da reação resulta em aumento na taxa de reação (PARK et al., 2015). A partir da intersecção do logaritmo natural da taxa de reação com 1/T (K) a energia de ativação global da reação foi obtida através da equação de Arrhenius, Figura 34. O valor obtido (57,1 kJ mol⁻¹) é compatível com o valor obtido por Talebian-Kiakalaieh e Amin (2017), que realizou a desidratação de glicerol usando HSiW- γ -Al₂O₃ suportado em ZrO₂ e obteve energia de ativação global de 46,9 kJ mol⁻¹. Além disso, o valor é muito menor que o obtido por Ott, Bicker and Vogel (2006), que realizaram a reação com sulfato de zinco em condições supercríticas e obtiveram energia de ativação de 140 \pm 12 kJ.mol⁻¹, destacando a eficiência do catalisador. Tendo em vista que quanto menor a energia de ativação maior é a taxa de reação e menor o efeito da temperatura (CAMPOS, 2011), o catalisador necessita de menor fornecimento de energia para a conversão de glicerol.

Tabela 10: Propriedades cinéticas da desidratação oxidativa de glicerol com óxidos de vanádio e/ou molibdênio suportados em alumina.

Catalisador	$-r_{\text{glicerol}}$ (mmol _{glicerol} .g _{cat} ⁻¹ .s ⁻¹)	TOF _{glicerol} (s ⁻¹ , TAS ⁻¹)	TOF _{glicerol} (s ⁻¹ , BAS ⁻¹)	Ea (kJ.mol ⁻¹)
Al	0,013	2,128	3,883	
10MoAl	0,069 (0,83)	3,773	18,760	
10VAl	0,043 (0,42)	1,926	7,335	
10Mo10VAl (275 °C)	0,074	5,296	15,359	
10Mo10VAl (300 °C)	0,092 (0,40)	6,584	19,095	57.10
10Mo10VAl (325 °C)	0,205	14,670	42,549	
TOF = Turnover frequency, $-r_{\text{glicerol}}$ = taxa de consumo de glicerol, Ea = Energia de ativação.				

Fonte: Autor.

Figura 34: Linearização da equação de Arrhenius para o catalisador 10Mo10VAl.



Fonte: Autor.

A desativação dos materiais apresentou comportamento oposto, enquanto 10MoAl teve maior desativação que na reação apenas com alumina, com 10VAl esse valor foi menor, indicando a maior eficiência do vanádio para minimizar a desativação catalítica. Além disso, os metais contribuem para a maior formação de acroleína e COx, principalmente, em consequência do aumento da acidez dos materiais.

Buscando diminuir a desativação catalítica e melhorar a formação para acroleína, foi preparado o catalisador 10Mo10VAl. A desativação com esse material foi intermediária, entre os materiais contendo molibdênio e vanádio, e ao realizar a reação com tempo espacial elevado obteve-se alta seletividade para acroleína, 75 %. Além disso, para todos os materiais foram determinadas as taxas de conversão de glicerol e TOF, enquanto a energia de ativação foi determinada para 10Mo10VAl. Todos esses parâmetros cinéticos mostram que a impregnação da alumina contribui para a melhoria da sua atividade catalítica e a energia de ativação está de acordo com alguns resultados calculados em outros trabalhos.

5.3 OXIDESIDRATAÇÃO DE GLICEROL USANDO BRONZES DE TUNGSTÊNIO

Nesta parte do trabalho, são descritos e discutidos os resultados obtidos através da síntese, caracterização e uso de óxidos do tipo bronze de tungstênio na desidratação oxidativa de glicerol. A preparação dos bronzes de tungstênio foi realizada através do método de co-precipitação e os materiais foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria (TG), adsorção/dessorção de nitrogênio e espectroscopia Raman. Já os testes catalíticos foram realizados em sistema de leito contínuo, em sistema de leito único e duplo (catalisador ácido mais catalisador oxidante).

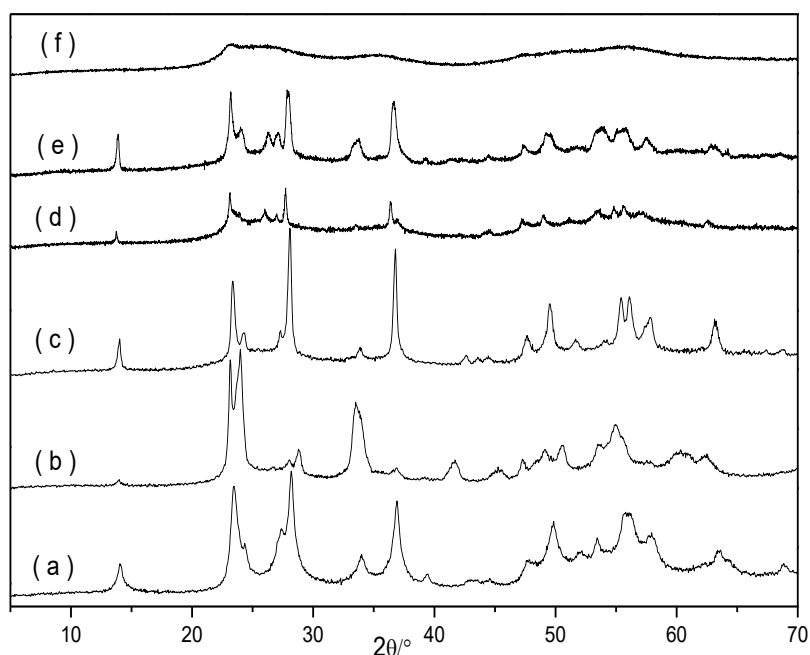
5.3.1 Caracterizações

Os difratogramas dos bronzes de tungstênio são apresentados na Figura 35. Todos os materiais, com exceção de $W_{0,7}V_{0,15}Nb_{0,15}$, apresentam perfis semelhantes, confirmando a formação de bronzes de tungstênio hexagonais (JCPDS 85-2460). Apesar disso, esse material, que aparenta ser amorfo, exibe perfil da curva indicando que tais picos tendem a ser formados com aumento da temperatura ou que o vanádio não está interagindo de modo eficiente (CHIEREGATO, 2015), o que pode resultar em menor efeito de substituição dos átomos de W^{5+} ou V^{5+} por Nb^{5+} . O pico em $2\theta = 34^\circ$ é característico da fase monoclinica de WO_3 , formada pelo colapso dos canais hexagonais do bronze de tungstênio, causado pela eliminação de todos os cátions NH_4^+ , que sustentam a estrutura hexagonal (RODRÍGUEZ, 2011). Todos os materiais, com exceção de $W_{0,7}V_{0,15}Nb_{0,15}$, apresentam picos em $2\theta = 23,1$ e $33,5^\circ$, que podem ser atribuídos à célula unitária da estrutura de bronze de tungstênio tetragonal (JCPDS-80-02136) (BLANCH-RAGA et al., 2013). A estrutura hexagonal dos materiais é confirmada pela presença dos picos característicos em $2\theta = 13,7, 23,3, 28,0$ e $36,7^\circ$ (JCPDS – 85-2460) (LA SALVIA et al., 2017).

O material $W_{0,8}V_{0,2}$ apresenta a maior cristalinidade aparente, confirmando que o vanádio tem um efeito estabilizante na estrutura hexagonal do bronze de tungstênio, em virtude da maior facilidade do vanádio em atingir o estado de oxidação V^{+5} e substituir os

átomos de W^{5+} formados a partir da redução com ácido oxálico, em relação ao molibdênio e ao nióbio (CHIEREGATO et al., 2014). De modo geral, é observado que os picos característicos do bronze de tungstênio são preservados após a adições dos metais molibdênio ou nióbio na síntese. Com leve diminuição no pico em $2\theta = 14^\circ$, que indicam a menor cristalinidade dos bronzes formados.

Figura 35: DRX dos óxidos bronze sintetizados por co-precipitação. (a) WO_3 , (b) $W_{0,83}Nb_{0,17}$, (c) $W_{0,8}V_{0,2}$, (d) $W_{0,7}V_{0,03}Mo_{0,27}$, (e) $W_{0,7}V_{0,11}Mo_{0,19}$ e (f) $W_{0,7}V_{0,15}Nb_{0,15}$.



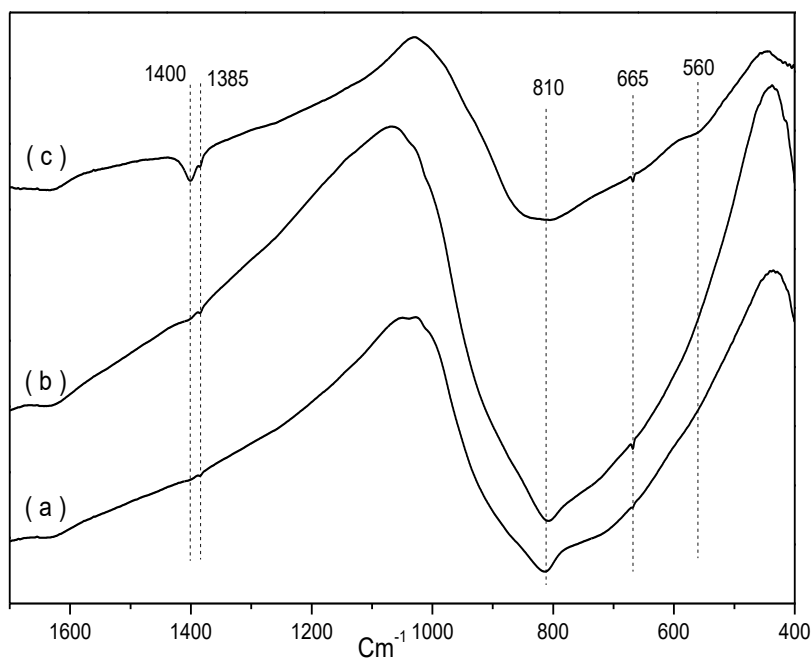
Fonte: Autor.

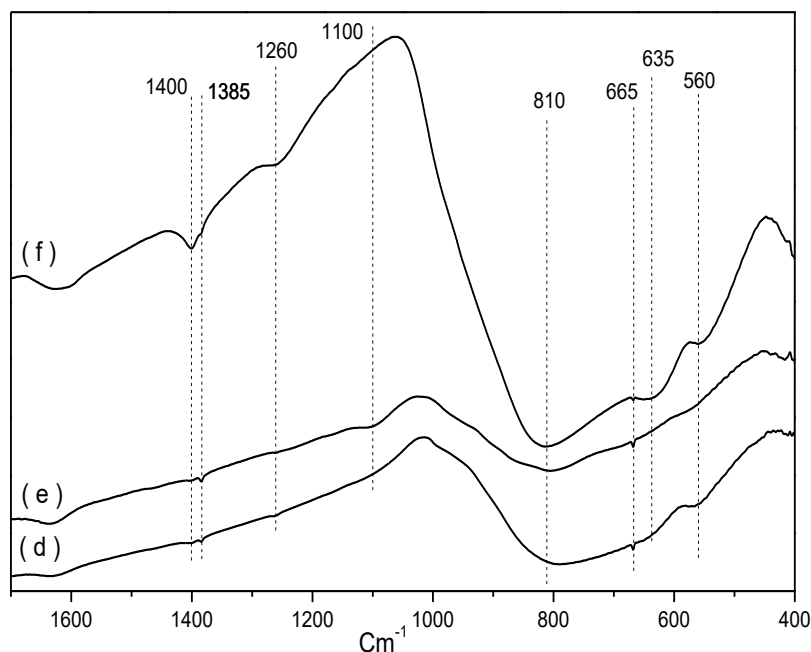
Os resultados obtidos através das análises de espectroscopia na região do infravermelho são apresentados na Figura 36. Tem sido reportado que a estrutura hexagonal do óxido de tungstênio é caracterizada pela presença de uma banda larga em 810 cm^{-1} , referente ao modo de vibração das ligações W-O (CHIEREGATO, 2015), enquanto as bandas em 810 e 665 cm^{-1} estão relacionadas com as vibrações assimétricas da ligação-ponte W-O-X (X = Mo, V ou Nb) (MOREJUDO, 2012; CHIEREGATO, 2015). Como pode ser observado nos espectros dos materiais contendo vanádio, há um alargamento no pico em 810 cm^{-1} , caracterizando a substituição parcial de íons W^{5+} por V^{5+} (MOREJUDO, 2012). Outra

evidência da incorporação de vanádio é o surgimento de uma banda em 560 cm^{-1} , nos materiais que contêm esse metal, característica da vibração da ligação W-O-V (MOREJUDO, 2012). As bandas em 635 e 560 cm^{-1} referem-se às vibrações de balanço W-O-W e W-O-V e Mo-O-M (M = W ou V), respectivamente (CHIEREGATO et al., 2014).

A presença de grupos OH é caracterizada pela banda em 1630 cm^{-1} , presente em todos os materiais, que podem ser indício da presença de moléculas de água nos canais dos bronzes. Além disso, são observadas duas bandas em cerca de 1400 cm^{-1} , referentes a vibração das ligações N-H dos íons amônio, oriundos dos precursores empregados nas sínteses (MOREJUDO, 2012), portanto, a temperatura empregada na síntese resultou na eliminação parcial dos íons amônio, através dos canais hexagonais dos bronzes de tungstênio. É importante realizar a ativação térmica dos materiais a uma temperatura mais baixa, visto que já foi comprovado por estudos anteriores que a eliminação por completo de todos os cátions amônio resulta no colapso da estrutura e consequentemente, na mudança de fase (MOREJUDO, 2012; CHIEREGATO, 2015).

Figura 36: Espectros infravermelho dos bronzes de tungstênio, sendo (a) WO_3 , (b) $\text{W}_{0,83}\text{Nb}_{0,17}$, (c) $\text{W}_{0,8}\text{V}_{0,2}$, (d) $\text{W}_{0,7}\text{V}_{0,03}\text{Mo}_{0,27}$, (e) $\text{W}_{0,7}\text{V}_{0,11}\text{Mo}_{0,19}$ e (f) $\text{W}_{0,7}\text{V}_{0,15}\text{Nb}_{0,15}$.





Fonte: Autor.

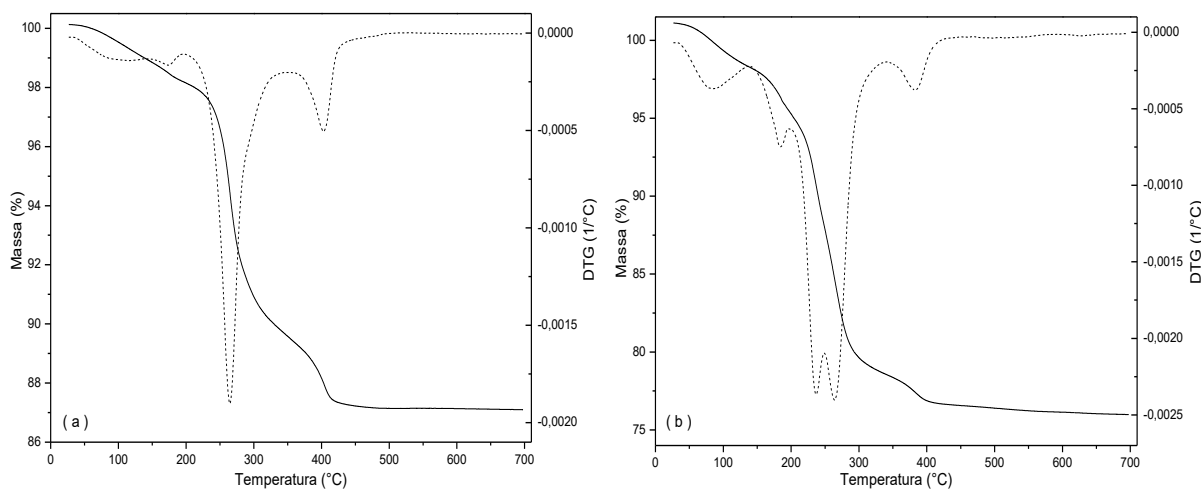
Das análises termogravimétricas (TG), Figura 37, verificou-se que os materiais apresentam curvas de perda de massa semelhantes, porém o início e final das perdas variam quando a composição dos materiais é alterada. Além das curvas TG, são apresentadas as curvas primeiras derivadas (DTG), um artifício matemático que ajuda a determinar a quantidade de eventos que estão ocorrendo na análise e, principalmente, o início e o fim de cada um desses eventos.

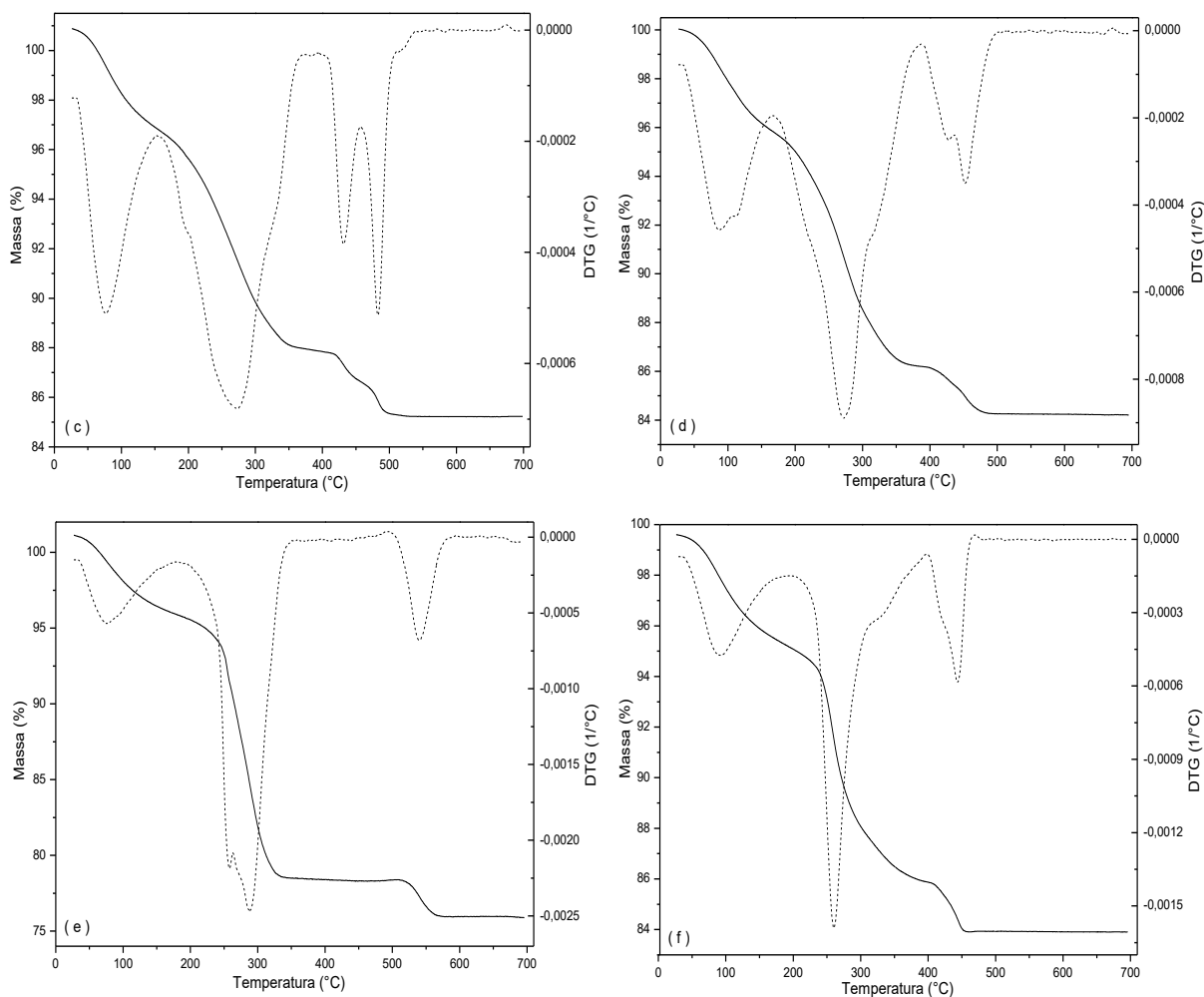
As perdas de massa podem ser divididas em três faixas de temperatura: perdas abaixo de 200 °C são atribuídas a eliminação de água dos materiais, podendo essas moléculas de água estarem presentes na superfície ou nos canais dos materiais, por isso, em alguns casos mais de uma perda são relacionadas a moléculas de água (HUO et al., 2004); perdas entre 200-350 °C são referentes à decomposição de íons NH_4^+ e, do mesmo modo, a localização dessas moléculas faz com que mais de uma perda de massa sejam observadas; por último, ocorrem perdas superiores à faixa de eliminação de íons NH_4^+ que são referentes à degradação dos íons oxalato, usados para reduzirem os átomos de W^{6+} a W^{5+} . De modo geral, para todos os materiais, perdas de massa não são observadas acima de 600 °C, que está de acordo com bronzes obtidos a partir de outros métodos de preparação (HUO et al., 2004).

O material contendo apenas óxido de tungstênio, WO_3 , apresenta quatro perdas de massa em 40-140, 150-190, 200-335 e 360-450 °C. Enquanto em $\text{W}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}$ são observadas cinco perdas, praticamente nas mesmas faixas de temperatura observadas em WO_3 , porém com a terceira perda dividida em duas (200-250 e 250-335 °C). Por outro lado, $\text{W}_{0,8}\text{V}_{0,2}$ apresenta seis perdas de massa (40-140, 150-190, 200-310, 315-360, 400-450 e 460-510 °C).

Os materiais contendo vanádio e molibdênio apresentaram perfis distintos: enquanto $\text{W}_{0,7}\text{V}_{0,03}\text{Mo}_{0,27}$ tem quatro perdas de massa (30-180, 200-310, 315-360 e 400-470 °C), o material $\text{W}_{0,7}\text{V}_{0,11}\text{Mo}_{0,19}$ apresenta seis (30-105, 105-165, 170-305, 310-370, 390-435 e 440-500 °C). Esses resultados mostram que a variação na composição de vanádio e molibdênio causam mudanças significativas no comportamento térmico dos materiais. Por fim, no material $\text{W}_{0,7}\text{V}_{0,15}\text{Nb}_{0,15}$ são observadas quatro perdas de massa (35-170, 200-265; 270-340 e 495-595 °C), valendo destacar que a perda entre 495-595 °C está presente somente nesse material, e pode ser explicada pela maior interação dos íons oxalato com nióbio no oxalato de nióbio amoniacal. A análise termogravimétrica é muito importante para a determinação da temperatura a ser usada na calcinação, que deve garantir a presença de íons NH_4^+ , necessários para a manutenção da estrutura hexagonal do bronze de tungstênio, mas que, ao mesmo tempo, deixe os canais livres para a execução das reações.

Figura 37: Curvas TG e DTG dos bronzes de tungstênio: (a) WO_3 , (B) $\text{W}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}$, (c) $\text{W}_{0,8}\text{V}_{0,2}$, (d) $\text{W}_{0,7}\text{V}_{0,03}\text{Mo}_{0,27}$, (e) $\text{W}_{0,7}\text{V}_{0,11}\text{Mo}_{0,19}$ e (f) $\text{W}_{0,7}\text{V}_{0,15}\text{Nb}_{0,15}$.



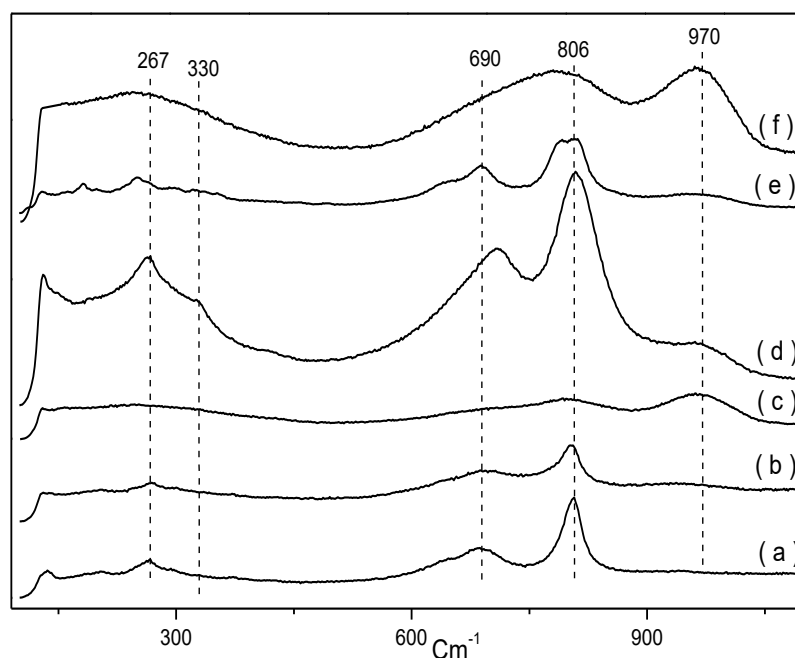


Fonte: Autor.

Na Figura 38 são apresentados os resultados obtidos com as análises de espectroscopia Raman. Os espectros Raman apresentam bandas características de bronzes de tungstênio hexagonais (970 , 800 , 692 e 267 cm^{-1}) (CHIEREGATO, 2015; SZILAGYI et al., 2008). A banda de frequências maior, 970 cm^{-1} , é atribuída ao modo de vibração de tensão das ligações terminais $\text{Mo}=\text{O}$ e $\text{V}=\text{O}$, enquanto a banda em 800 cm^{-1} corresponde aos modos de tensão assimétrica das ligações em ponte do tipo $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ ou V) (RODRÍGUEZ, 2011; BOTELLA et al., 2010). De acordo com Morejudo (2012), as três regiões com bandas observadas em todos os materiais, $900\text{-}980$, $650\text{-}850$ e $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, são relacionadas ao modo de tensão da dupla ligação $\text{W}=\text{O}$ ao modo de tensão da ligação $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ e ao modo de flexão da ligação $\text{O}-\text{W}-\text{O}$, respectivamente.

No material em que há a substituição parcial de W por Mo, Figura 38(d), se observa um deslocamento da banda em 690 cm^{-1} . Cabe destacar que a intensidade relativa das bandas varia com a composição dependendo da relação molar entre os metais constituintes (RODRÍGUEZ, 2011). Além disso, os catalisadores que contêm vanádio apresentam uma banda em 970 cm^{-1} , mais intensa à medida que a quantidade de vanádio é aumentada. Este aumento pode ser devido a maior quantidade de ligações W=O, geradas através de um defeito estrutural, resultante da incorporação de vanádio e/ou ligações de V=O associadas à cadeias poliméricas V-O-W (RODRÍGUEZ, 2011).

Figura 38: Espectros Raman dos bronzes de tungstênio, sendo (a) WO_3 , (b) $\text{W}_{0,83}\text{Nb}_{0,17}$, (c) $\text{W}_{0,8}\text{V}_{0,2}$, (d) $\text{W}_{0,7}\text{V}_{0,03}\text{Mo}_{0,27}$, (e) $\text{W}_{0,7}\text{V}_{0,11}\text{Mo}_{0,19}$ e (f) $\text{W}_{0,7}\text{V}_{0,15}\text{Nb}_{0,15}$.



Fonte: Autor.

Uma característica geral dos óxidos do tipo bronze de tungstênio é a baixa área específica, uma grande desvantagem para a utilização desses materiais em catálise, visto a grande importância de área específica elevada para a maior eficiência catalítica. Como pode ser visto na Tabela 11, a maior área específica foi obtida com o material contendo apenas tungstênio, com diminuição da área específica e volume de poros à medida que houve a

substituição parcial de tungstênio por vanádio, nióbio ou molibdênio. Por outro lado, a presença desses outros metais levou ao aumento do diâmetro médio de poros, que pode ser outra justificativa para a diminuição observada na área superficial. Um ponto importante que ajuda a explicar a baixa área superficial apresentada por esses materiais é o volume de poros muito baixo.

Tabela 11: Propriedades texturais dos bronzes de tungstênio.

Material	A_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{pBJH} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_{pBJH} (nm)
WO_3	32,8	0,03	5,0
$\text{W}_{0,83}\text{Nb}_{0,17}$	1,2	0,01	14,8
$\text{W}_{0,8}\text{V}_{0,2}$	5,6	0,01	8,4
$\text{W}_{0,7}\text{V}_{0,03}\text{Mo}_{0,27}$	4,8	0,01	12,0
$\text{W}_{0,7}\text{V}_{0,11}\text{Mo}_{0,19}$	4,0	0,01	10,7
$\text{W}_{0,7}\text{V}_{0,15}\text{Nb}_{0,15}$	3,9	0,01	6,4
A_{BET} = área específica; V_{pBJH} = volume de poros; D_{pBJH} = diâmetro médio de poros.			

Fonte: Autor.

5.3.2 Testes Catalíticos

As reações foram realizadas em diferentes temperaturas, 320, 340 e 360 °C. Para todas as reações houve a conversão total de glicerol. A seletividade para compostos pesados, ou seja, aqueles que não foram identificados após o tempo de análise adotado no método de análise, que provavelmente são produtos formados a partir de reações de condensação ou polimerização, foi determinada indiretamente a partir do balanço de carbono. Para minimizar as reações competitivas indesejadas de formação de compostos pesados – provavelmente, catalisadas pelos sítios ácidos necessários para a etapa de desidratação – o fator crucial é o desenvolvimento de um estado estacionário, com quantidade controlada de sítios oxidantes na superfície do catalisador (CHIEREGATO, 2015).

Na tabela 12 são apresentados os resultados obtidos para a desidratação oxidativa de glicerol em sistema de leito catalítico único. Os materiais WO_3 e $\text{W}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}$ resultaram, principalmente, na formação de acroleína, evidenciando o caráter ácido dos mesmos. Os resultados mostram que a presença de nióbio aumenta o poder de desidratação, pela inserção de sítios ácidos no material, além disso, à medida que a temperatura foi aumentada, houve a diminuição da seletividade para acroleína, enquanto a seletividade para CO_x aumentou. A baixa quantidade de ácido acrílico formada com esses materiais mostrou a necessidade da inserção de sítios oxidativos nos bronzes de tungstênios. Para resolver esse problema, foram preparados bronzes inserindo vanádio e molibdênio na sua estrutura.

Os resultados mostram que a presença de vanádio, $\text{W}_{0,8}\text{V}_{0,2}$, aumentou a seletividade para os ácidos acrílico e acético, resultantes da oxidação de acroleína e acetaldeído, respectivamente. Apesar da melhoria na seletividade para ácido acrílico, com a maior seletividade, 18 % a 354 °C, a seletividade para CO e CO_2 , praticamente é duplicada, em relação aos materiais WO_3 e $\text{W}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}$. A temperatura exerce efeito oposto na formação de acroleína e ácido acrílico; enquanto a formação de acroleína diminui com o aumento da temperatura, a de ácido acrílico aumenta.

Buscando aumentar a seletividade para ácido acrílico, diminuindo a formação de CO_x , foi realizada a reação com o material $\text{W}_{0,7}\text{V}_{0,03}\text{Mo}_{0,27}$. Nesse caso, a seletividade máxima para ácido acrílico obtida é de apenas cerca de 3 %, com praticamente o dobro da seletividade para acroleína, 28 %, em relação ao material $\text{W}_{0,8}\text{V}_{0,2}$. Apesar da seletividade para CO_x ser inferior à obtida com o material contendo apenas tungstênio e vanádio, indicando que houve minimização das reações de oxidação sequenciais, seu valor continua sendo bastante elevando.

Com base nos resultados anteriores, foram realizados testes catalíticos com o material $\text{W}_{0,7}\text{V}_{0,11}\text{Mo}_{0,19}$, buscando encontrar a relação ideal entre vanádio e molibdênio. Os resultados de seletividade para acroleína e ácido acrílico foram semelhantes aos obtidos com o material $\text{W}_{0,8}\text{V}_{0,2}$, com seletividade máxima igual a 19 e 16 %, respectivamente. Como esperado, a quantidade de CO_x é superior à obtida com o material $\text{W}_{0,7}\text{V}_{0,03}\text{Mo}_{0,27}$, visto que a quantidade relativa de vanádio é superior.

Considerando que para haver maior formação de ácido acrílico é necessário que o material apresente sítios ácidos necessários para a formação de acroleína, foram realizadas reações com o material $\text{W}_{0,7}\text{V}_{0,15}\text{Nb}_{0,15}$, uma vez que a maior seletividade para acroleína foi

obtida com o material $W_{0,8}Nb_{0,2}$. Verificou-se que o material não apresentou resultado satisfatório, considerando a baixa seletividade para ácido acrílico, cerca de 8 % e a grande quantidade de acroleína, cerca de 47 %, que não foi oxidada.

Tabela 12: Resultados da oxidesidratação de glicerol com bronzes de tungstênio, em sistema de leito único.

Catalisador	T (°C)	BC (%)	X_{gli} (%)	Seletividade (%)							
				CO ₂	CO	ACE	ACR	ACA	ACI	COx	Pesados
WO ₃ (0,3 g)	290	66,77	100	2,8	3,8	1,7	58,1	0,3	0,0	6,6	33,2
	290	94	100	2,5	3,3	1,7	85,8	0,4	0,4	5,8	6,0
WNb _{0,2} (0,3 g)	314	85,5	100	7,2	7,6	2,8	66,2	0,9	0,8	14,8	14,5
WHSV = 0,75	333	90,2	99,8	9,6	10,7	3,5	64,4	1,2	0,9	20,3	9,9
	352	87,6	99,8	11,9	14,2	4,0	53,6	1,9	1,8	26,2	12,4
W _{0,8} V _{0,2} (0,5 g)	318	91,3	100	18,6	22,6	2,8	35,0	4,4	8,0	41,2	8,7
	335	90,0	100	17,5	25,6	2,3	22,3	5,5	16,8	43,1	10,0
WHSV = 0,45	354	87,2	100	19,6	31,6	1,7	10,5	5,9	18,0	51,1	12,8
W _{0,8} V _{0,2} (0,8 g)	325	78,1	99,9	16,9	27,2	2,1	20,8	4,2	7,0	44,0	22,0
	344	84,8	100	18,7	35,0	1,4	15,7	4,4	9,4	53,8	15,2
WHSV = 0,28	363	89,3	100	20,3	42,8	1,3	10,3	4,4	10,2	63,1	10,7
W _{0,7} V _{0,03} Mo _{0,27} (0,5 g)	319	65,6	100	14,2	17,8	3,1	28,4	1,3	0,8	32,0	34,4
	337	69,9	100	14,9	21,7	2,9	26,4	1,5	2,1	36,6	30,4
	355	74,2	100	15,8	27,2	2,6	24,1	1,5	2,7	43,1	25,8
W _{0,7} V _{0,11} Mo _{0,19} (0,5 g)	320	71,5	100	14,2	27,2	2,4	19,2	3,4	5,0	41,5	28,5
	338	78,3	100	14,5	31,0	1,7	14,6	3,8	12,6	45,5	21,7
	356	80,8	100	16,3	34,4	1,4	7,7	4,7	16,3	50,7	19,2
W _{0,7} V _{0,15} Nb _{0,15} (0,5 g)	319	69,8	99,9	9,7	7,5	3,0	47,5	1,6	0,5	17,2	30,3
	338	79,2	100	10,8	12,2	3,9	46,6	2,7	2,9	23,1	20,8
	356	77,8	100	11,2	17,5	3,8	33,8	3,4	7,9	28,7	22,3

T = temperatura; BC = balanço de carbono; X_{gli} = conversão de glicerol; WHSV = Weight Hourly Space velocity; ACE = acetaldeído; ACR = acroleína; ACA = ácido acético; ACI = ácido acrílico; COx = CO + CO₂.

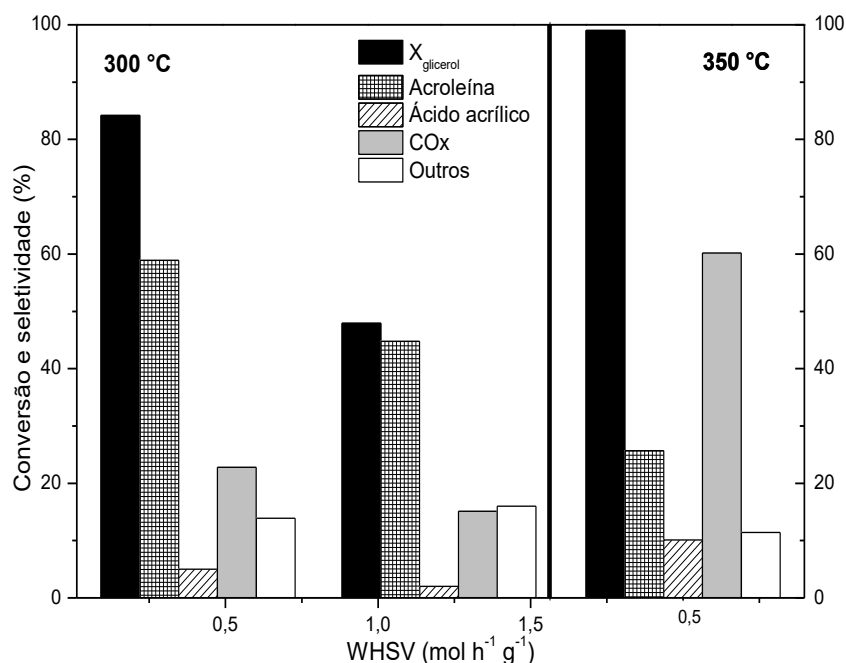
Fonte: Autor.

Visando aumentar a seletividade para ácido acrílico a partir da quantidade de acroleína que não foi oxidada, realizou-se a reação com o material W_{0,8}V_{0,2} aumentando a massa da

amostra de 0,5 para 0,8 g, ou seja, aumentando o tempo de contato do reagente com o catalisador. Ao contrário do que era esperado, o aumento da massa de catalisador resultou em maior seletividade para COx, resultante da “queima” de glicerol, com consequente formação na seletividade para acroleína e ácido acrílico, indicando o excesso de sítios oxidativos nessa condição. Uma diferença básica entre os processos de oxidação parcial e de combustão é como ocorre a adsorção e ativação dos reagentes. Nos processos de combustão, os catalisadores favorecem a adsorção de oxigênio, facilitando sua ativação e gerando espécies muito reativas (O^- ou O^{2-}). Porém, nos processos de oxidação parcial, o catalisador facilita uma rápida adsorção do hidrocarboneto, favorecendo a formação de intermediários ativados que reagem facilmente com espécies de oxigênio pouco reativas como são as espécies O^{2-} dos óxidos (RODRÍGUEZ, 2011).

Na Figura 39 é apresentado o efeito da velocidade espacial (WHSV) na conversão de glicerol e seletividade para acroleína, ácido acrílico e COx. Com a diminuição do WHSV, ou seja, aumentando o tempo de contato, há aumento na conversão de glicerol e na seletividade para acroleína, ácido acrílico e COx, porém a quantidade de ácido acrílico foi inferior a 10 %. Para verificar o efeito da temperatura, a reação com maior tempo de contato foi realizada a 350 °C; nesse caso, a conversão de glicerol foi total e houve diminuição na seletividade para acroleína; por outro lado, a seletividade para ácido acrílico e COx aumentam, havendo destaque para que COx, que aumentou a de 23 para mais de 60 %, com efeito da temperatura.

Figura 39: Desidratação oxidativa de glicerol com o material $W_{0,8}V_{0,2}$ variando o WHSV e temperatura.



Fonte: Autor.

Uma estratégia para melhorar a seletividade para ácido acrílico é o uso de sistema de reator com dois leitos catalíticos, contendo um catalisador ácido na parte superior e um oxidante na parte inferior (WITSUTHAMMAKUL e SOOKNOI, 2012). Baseado nisso, foram realizadas reações com o catalisador $W_{0,83}Nb_{0,17}$, que apresentou as maiores seletividades para acroleína, mais o catalisador $W_{0,8}V_{0,2}$, que apresentou a maior seletividade para ácido acrílico. A principal vantagem de realizar a reação em sistema de dois leitos é evitar o manuseio com acroleína, que altamente irritante e tóxica, além disso, é possível verificar se todo o potencial oxidativo do catalisador está sendo usado na reação direta de formação do ácido acrílico.

Como pode ser visto na Tabela 13, a maior seletividade para ácido acrílico foi de 25 % a 337 °C, com leve diminuição para 23 % quando a temperatura foi aumentada para 356 °C. Apesar do aumento observado ácido acrílico, em relação à reação com apenas $W_{0,8}V_{0,2}$, ainda há excedente de acroleína, indicando que o catalisador não apresenta poder oxidativo suficiente para promover a oxidação de toda acroleína formada com o catalisador $W_{0,8}Nb_{0,2}$. Um ponto interessante foi que a seletividade para COx foi maior no sistema contendo apenas

o catalisador $W_{0,8}V_{0,2}$, em relação ao sistema de dois leitos ($W_{0,8}Nb_{0,2} + W_{0,8}V_{0,2}$), enquanto para os compostos pesados, essa quantidade foi praticamente a mesma.

Para efeito comparativo, a reação foi realizada com o bronze de molibdênio MoVTenbO (fase M1), no sistema de leito único e junto com o material $W_{0,8}Nb_{0,2}$ em sistema de leito duplo, visto que trabalhos realizados pelo grupo mostraram que esse material grande poder oxidante (RODRÍGUEZ, 2011; CHIEREGATO, 2015). Como pode ser visto na Tabela 13, a seletividade para ácido acrílico ao usar o material M1 como catalisador foi semelhante à reação com $W_{0,8}V_{0,2}$, porém, praticamente, toda a acroleína foi oxidada, levando a grande seletividade para COx, superior a 75 %. Estes resultados mostram que o alto poder oxidativo do material M1 propicia a ocorrência de oxidações sequenciais. Por outro lado, ao realizar a reação em sistema de leito duplo, obteve-se a maior seletividade para ácido acrílico, 62 % a 290 °C, ou seja, considerando a seletividade para acroleína obtida quando a reação foi realizada apenas com o material $W_{0,8}Nb_{0,2}$, M1 apresenta 93 % de seletividade para conversão de acroleína para ácido acrílico. Observou-se que a seletividade para COx é semelhante à obtida na reação de leito duplo com $W_{0,8}V_{0,2}$, mostrando que no sistema de leito duplo há a minimização das oxidações sequenciais.

Tabela 13: Resultados da oxidesidratação de glicerol com bronzes de tungstênio, em sistema de leito duplo.

Catalisadores	T (°C)	BC (%)	X_{gli} (%)	Seletividade (%)							
				CO ₂	CO	ACE	ACR	ACA	ACI	COx	Pesados
$WNb_{0,2}$ (0,3 g) + $WV_{0,2}$ (0,5g)	318	95,7	100	8,4	10,9	3,2	58,7	3,0	11,4	19,3	4,3
	337	95,1	100	11,6	15,5	2,4	36,4	4,5	24,7	27,1	4,9
	356	86,3	100	16,5	22,6	1,9	17,5	4,6	23,1	39,2	13,7
M1 (0,5 g)	297	96,0	100	19,6	56,5	0,0	0,4	6,3	13,0	76,1	4,0
	324	94,1	100	16,2	52,6	0,0	0,3	7,4	17,7	68,8	5,9
$W_{0,8}Nb_{0,2}$ (0,3 g) + M1 (0,5 g)	318	96,9	99,9	7,9	20,9	0	0,0	6,0	62,0	28,8	3,1
	337	94,87	100	10,2	20,97	0	0,1	6,7	57,0	31,2	5,1
	355	96,62	99,9	12,8	26,2	0	0,0	7,2	50,5	39,0	3,4

T = temperatura; BC = balanço de carbono; X_{gli} = conversão de glicerol; WHSV = Weight Hourly Space velocity; ACE = acetaldeído; ACR = acroleína; ACA = ácido acético; ACI = ácido acrílico; COx = CO + CO₂

Fonte: Autor.

Em suma, a preparação dos bronzes de tungstênio através do método de co-precipitação foi eficiente, com a incorporação de nióbio, vanádio e molibdênio, que são responsáveis por melhorar suas propriedades catalíticas: acidez (nióbio) e poder oxidativo (vanádio e molibdênio). Os materiais foram empregados na oxidesidratação de glicerol e enquanto WO_3 e $\text{W}_{0,83}\text{Nb}_{0,17}$ apresentaram maiores seletividades para acroleína, os materiais contendo vanádio e molibdênio apresentaram quantidades de ácido acrílico formado semelhantes, indicando que os materiais são bifuncionais. Para conhecer melhor o poder oxidante dos materiais, foram feitas reações em sistema de leito duplo, com o catalisador que apresentou eficiência para a produção de acroleína ($\text{W}_{0,83}\text{Nb}_{0,17}$) e o com melhor resultado para a oxidesidratação ($\text{W}_{0,8}\text{V}_{0,2}$), sendo observado que o poder oxidante do material contendo vanádio é praticamente todo usado na oxidesidratação, visto que a diferença entre a seletividade para ácido acrílico nos sistemas foi semelhante. Por outro lado, quando o leito oxidante foi substituído pelo bronze do tipo M1, característico pelo poder oxidativo elevado, obteve-se alta seletividade para ácido acrílico, 62 %, indicando a possibilidade de preparar um material bifuncional com esses dois catalisadores. Além disso, vale destacar que o material $\text{W}_{0,8}\text{V}_{0,2}$ apresenta seletividade para ácido acrílico semelhante à obtida com o material M1, porém enquanto o primeiro não é capaz de oxidar toda a acroleína formada, o segundo leva a oxidações sequenciais, que resultam em alta seletividade para COx.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foram realizados três estudos relacionados à reação de oxidesidratação de glicerol. No capítulo I foi realizada uma abordagem termodinâmica da reação, com reatores de equilíbrio e de Gibbs. Os resultados mostram que a maioria das reações é exotérmica, porém algumas etapas preliminares são endotérmicas, consequentemente com constantes de equilíbrio com valores baixos, indicando que as reações não tendem a ocorrerem, por isso, alguns produtos como o ácido acrílico não tendem a ser formados. As simulações com o reator de Gibbs, nas quais o efeito da retirada de alguns componentes foi analisado, ressaltaram que a formação de ácido acrílico é termodinamicamente desfavorável, porém algumas informações podem ser usadas para o planejamento desse processo: como a diferença entre a formação do ácido acético e do ácido acrílico está no tipo de sítios ácidos que o catalisador tem, nas condições que favorecem a formação do primeiro (temperatura até 300 °C e evitando reações de decomposição e oxidações sequenciais) podem ser usadas com um catalisador contendo sítios ácidos de Brønsted.

No capítulo II a desidratação oxidativa de glicerol a ácido acrílico foi investigada, com óxidos de vanádio e/ou molibdênio suportados em alumina. Resultados de DRX mostraram que os metais estão bem dispersos nos materiais 10MoAl e 10VAl, visto que foram observados apenas picos de difração característicos da alumina, enquanto o material 10Mo10VAl apresenta picos de MoO_3 , V_2O_5 e V_2MoO_8 . As análises de UV-Vis mostraram a presença de vanádio e molibdênio tetraédrico e octaédrico e que o material misto apresenta diminuição da banda em 375 nm característica de V^{5+} , que favorece a formação de CO_2 , consequente, essa diminuição tende a favorecer a oxidação de acroleína a ácido acrílico. Os resultados de Fisissorção de nitrogênio e DTP de amônia e isopropilamina mostraram que há diminuição na área superficial em consequência da cobertura da superfície da alumina pelos óxidos e que há aumento da acidez de Lewis, característica dos óxidos metálicos, respectivamente.

As reações realizadas indicam que a presença dos óxidos metálicos causa grande aumento na atividade dos catalisadores, além disso, a desativação é minimizada pela presença de vanádio, indicando que o vanádio promove a oxidação de coque através do mecanismo de

Mars Van Krevelen, recuperando a atividade catalítica. O leve aumento na seletividade para os ácidos acrílico e acético indica que o material misto contendo vanádio e molibdênio apresenta maior potencial para promover a oxidação de acroleína e acetaldeído, respectivamente. As taxas de conversão foram calculadas e o material 10Mo10VAl apresenta o maior valor, por isso, a energia de ativação foi calculada com esse material, sendo condizente com os melhores resultados obtidos em outros trabalhos. Além disso, o tempo espacial afeta diretamente a seletividade para acroleína e COx (CO e CO₂), com alta seletividade para acroleína, 75%, com o material contendo vanádio e molibdênio com tempo de residência elevado. O material 10Mo10VAl exibe a maior taxa de reação e tem energia de ativação de 57,1 kJ mol⁻¹, consistente com resultados da literatura.

No capítulo III são apresentados os resultados da oxidesidratação de glicerol com bronzes de tungstênio, modificados com nióbio, vanádio e molibdênio, sintetizados pelo método de co-precipitação. O procedimento foi eficiente, com a substituição parcial dos átomos de W⁵⁺ por Nb⁵⁺, V⁵⁺ ou Mo⁵⁺, que resultam na melhoria das atividades catalíticas do bronze: acidez e poder oxidativo. Entre os materiais, W_{0,83}Nb_{0,17} apresentou a melhor seletividade para acroleína, enquanto com W_{0,8}V_{0,2} houve a maior formação de ácido acrílico, cerca de 18 %. Para verificar o poder oxidativo do material, foram realizadas reações em leito duplo com os melhores catalisadores ácidos e oxidativos e comparou com o sistema, no qual no leito oxidativo foi inserido o bronze do tipo M1, caracterizado pelo alto poder de oxidação. No primeiro sistema obteve-se 25% de ácido, enquanto com M1 a seletividade foi de 62 %, valor similar aos melhores relatados na literatura. Esses resultados mostram a necessidade de modificar o material W_{0,8}V_{0,2} para aumentar seu poder oxidante.

7 PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a simulação da oxidesidratação de glicerol variando o tipo de oxidante e a concentração da solução aquosa de glicerol;
- Simular o efeito da presença de um catalisador na desidratação e oxidesidratação de glicerol;
- Realizar a desidratação oxidativa de glicerol em fase oxidante, variando o tipo de suporte e os percentuais dos metais impregnados;
- Fazer reações de desidratação oxidativa de glicerol com menor quantidade de catalisador para estudar os efeitos de desativação catalítica;
- Fazer as reações de oxidesidratação em dois leitos, usando outros catalisadores ácidos no leito superior, como zeólitas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2018. Rio de Janeiro: ANP, 2018;
- ALHANASH, A.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt. *Appl. Catal. A*. 378, 11-18, 2010; <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.043>
- BAGLERI, S.; JULKAPLI, N. M.; YEHYE, W. A. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 41, 113-127, 2015; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.031>
- BAL R, inventor, Council of Scientific & Industrial Research. Catalyst for single step conversion of glycerol to acrylic acid and process for the preparation thereof. United States patent US 2014/0128632. 2014 may 8.
- BLANCH-RAGA, N.; SORIANO, M. D.; PALOMARES, A. E.; CONCEPCIÓN, P.; MARTÍNEZ-TRIGUERO, J.; LÓPEZ NIETO, J. M. Catalytic abatement of trichloroethylene over Mo and/or W-based bronzes. *Appl. Catal. B*. 130-131, 36-43, 2013; <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.10.016>
- BOTELLA, P.; GARCÍA-GONZÁLEZ, E.; SOLSONA, B.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; GONZÁLEZ-CALBET, J. M.; LÓPEZ NIETO, J. M. Mo-containing tetragonal tungsten bronzes. The influence of tellurium on catalytic behaviour in selective oxidation of propene. *J. Catal.* 265, 43-53, 2009; <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.04.008>
- BOTELLA, P.; SOLSONA, B.; LÓPEZ NIETO, J. M.; CONCEPCIÓN, P.; JORDÁ, J. L.; DOMÉNECH-CARBÓ, M. T. Mo-W-containing tetragonal tungsten bronzes through isomorphic substitution of molybdenum by tungsten. *Catal. Today*. 158, 162-169, 2010; <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.024>
- BRAGA, T. P.; PINHEIRO, A. N.; LEITE, E. R.; SANTOS, R. C. R.; VALENTINI, A. Cu, Fe, or Ni doped molybdenum oxide supported on Al₂O₃ for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Chinese J. Catal.* 36, 712-720, 2015; [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60313-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60313-2)

CHEN, S.; QIN, Z.; XU, X.; WANG, J. Structure and properties of the alumina-supported vanadia catalysts for ethylbenzene dehydrogenation in the presence of carbon dioxide. *Appl. Catal. A*. 302, 185-192, 2006;

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.01.003>

CHEN, S. C.; WANG, B.; GREENBLATT, M. Reduced molybdenum-niobium oxides. 1. Synthesis, structure, and physical properties of $K_2Mo_4Nb_3O_{20}$. *Inorg. Chem.* 32, 4306-4310, 1993;

<https://doi.org/10.1021/ic00072a025>

CHENG, C. K.; FOO, S. Y.; ADESINA, A. A. Thermodynamic analysis of glycerol-steam reforming in the presence of CO_2 or H_2 as carbon gasifying agent. *Hydrogen Energy*. 37, 10101-10110, 2012;

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.005>

CHIEREGATO, A.; BASILE, F.; CONCEPCIÓN, P.; GUIDETTI, S.; LIOSI, G.; SORIANO, M. D.; TREVISANUT, C.; CAVANI, F.; LÓPEZ NIETO, J. M. Glycerol oxidehydration into acrolein and acrylic acid over W-V-Nb-O bronzes with hexagonal structure. *Catal. Today*. 197, 58-65, 2012;

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.06.024>

CHIEREGATO, A.; SORIANO, M. D.; BASILE, F.; LIOSI, G.; ZAMORA, S.; CONCEPCIÓN, P.; CAVANI, F.; LÓPEZ NIETO, J. M. One-pot glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional catalysts: focus on the influence of the reactions parameters in respect to the catalytic performance. *Appl. Catal. B*. 150-151, 37-46, 2014;

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.11.045>

CHIEREGATO, A. Glycerol oxidehydration to acrylic acid on complex mixed-metal oxides. Tese de doutorado. Instituto de Tecnología Química. Valencia – ESP. 2015;

CHIEREGATO, A.; LÓPEZ NIETO, J. M.; CAVANI, F. Mixed-oxide catalysts with vanadium as the key element for gas-phase reactions. *Coord. Chem. Rev.* 301-302, 3-23, 2015;

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.12.003>

CHIEREGATO, A.; BANDINELLI, C.; CONCEPCIÓN, P.; SORIANO, M. D.; PUZZO, F.; BASILE, F.; CAVANI, F.; LÓPEZ NIETO, J. M. Structure-reactivity correlations in vanadium-containing catalysts for one-pot glycerol oxidehydration to acrylic acid. *ChemSusChem*. 10, 234-244, 2017;

<https://doi.org/10.1002/cssc.201600954>

CHOI, Y.; PARK, D. S.; YUN, H. J.; BAEK, J. YUN, D.; YI, J. et al. Mesoporous siliconiobium phosphate as a pure Brønsted acid catalyst with excellent performance for the dehydration of glycerol to acrolein. *ChemSusChem*. 5, 2460-2468, 2012;

<https://doi.org/10.1002/cssc.201200587>

CIRIMINNA, R.; PINA, C. D.; ROSSI, M.; PAGLIARO, M. Understanding the glycerol market. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* 116, 1-8, 2014;

<https://doi.org/10.1002/ejlt.201400229>

COMEXSTAT. Importação de ácido acrílico entre 2009-2018. Acesso em: 11/12/2018. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>;

CONCEPCIÓN, P.; NAVARRO, M. T.; LÓPEZ NIETO, J. M.; PANZACCHI, B.; REY, F. Vanadium oxide supported on mesoporous Al₂O₃: Preparation, characterization and reactivity. *Catal. Today*. 96, 179-186, 2004;

[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(04\)00376-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(04)00376-1)

CROTTI, C.; FARNETTI, E. Selective oxidation of glycerol catalyzed by iron complexes. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 396, 353-359, 2015;

<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.10.021>

DANOV, S.; ESIPOVICH, A.; BELOUSOV, A.; ROGOZHIN, A. Gas-phase dehydration of glycerol over commercial Pt/γ-Al₂O₃ catalysts. *Chinese J. Chem. Eng.* 23, 1138-1146, 2015;

<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.03.012>

DELEPLANQUE, J.; DUBOIS, J.-L.; DEVAUX, J.-L.; UEDA, W. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. *Catal. Today*. 157, 351-358, 2010;

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.04.012>

DEY, K. R.; DEBNATH, T.; RÜSCHER, C. H.; SUNDBERG, M.; HUSSAIN, A. Synthesis and characterization of niobium doped hexagonal tungsten bronze in the systems, C_{sx}Nb_yW_{1-y}O₃. *J. Mater. Sci.* 46, 1388-1395, 2011;

<https://doi.org/10.1007/s10853-010-4932-3>

DIALLO, M. M.; MIJOIN, J.; LAFORGE, S.; POUILLOUX, Y. Preparation of Fe-BEA zeolites by isomorphous substitution for oxydehydration of glycerol to acrylic acid. *Catal. Commun.* 79, 58-62, 2016;

<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.03.003>

FATEHI, P.; CATALAN, L.; CAVE, G. Simulation analysis of producing xylitol from hemicelluloses of pre-hydrolysis liquor. *Chem. Eng. Res. Des.* 92, 1563-1570, 2014;

<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.03.010>

FOO, G. S.; WEI, D.; SHOLL, D. S.; SIEVERS, C. Role of Lewis and Brønsted acid sites in the dehydration of glycerol over niobia. *ACS Catal.* 4, 3180-3192, 2014;

<https://doi.org/10.1021/cs5006376>

GARCÍA-GONZÁLEZ, E.; SORIANO, M. D.; URONES-GARROTE, E.; LÓPEZ NIETO, J. M. On the origin of the spontaneous formation of nanocavities in hexagonal bronzes (W,V)O₃. *Dalton Trans.* 43, 14644-14652, 2014;

<https://doi.org/10.1039/C4DT01465K>

GARCÍA-SANCHO, C.; MORENO-TOST, R.; MÉRIDA-ROBLES, J.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; MAIRELES-TORRES, P. Zirconium doped mesoporous silica catalysts for dehydration of glycerol to high added-value products. *Appl. Catal. A.* 433-434, 179-187, 2012;

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.015>

GARCÍA-SANCHO, C.; CECILIA, J. A.; MORENO-RUIZ, A.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MORENO-TOST, R.; MAIRELES-TORRES, P. Influence of the niobium supported species on the catalytic dehydration of glycerol to acrolein. *Appl. Catal. B.* 179, 139-149, 2015;

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.014>

GIL, S.; MARCHENA, M.; SÁNCHEZ-SILVA, L.; ROMERO, A.; SÁNCHEZ, P.; VALVERDE, J. L. Effect of the operation conditions on the selective oxidation of glycerol with catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. *Chem. Eng. J.* 178, 423-435, 2011;

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.048>

GONÇALVES, V. L. C.; PINTO, B. P.; SILVA, J. C.; MOTA, C. J. A. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. *Catal. Today.* 133-135, 673-677, 2008;

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.037>

GORTE, R. J. Temperature-programmed desorption for the characterization of oxide catalysts. *Catal. Today.* 28, 405-414, 1996;

[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00249-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00249-0)

HARVEY, L.; SÁNCHEZ, G.; KENNEDY, E. M.; STOCKENHUBER, M. Enhancing allyl alcohol selectivity in the catalytic conversion of glycerol; influence of product distribution on the subsequent epoxidation step. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* 10, 598-606, 2015;

<https://doi.org/10.1002/apj.1909>

HØJ, M.; KESSLER, T.; BEATO, P.; JENSEN, A. D.; GRUNWALDT, J.-D. Structure, activity and kinetics of supported molybdenum oxide and mixed molybdenum-vanadium oxide catalysts prepared by flame spray pyrolysis for propane OHD. *Appl. Catal. A.* 472, 29-38, 2014;

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.027>

HU, P.; LANG, W.-Z.; YAN, X.; CHEN, X.-F.; GUO, Y.-J. Vanadium-doped porous silica materials with high catalytic activity and stability for propane dehydrogenation reaction. *Appl. Catal. A.* 553, 65-73, 2018;

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.014>

HUO, L.; ZHAO, H.; MAUVY, F.; FOURCADE, S.; LABRUGERE, C.; POUCHARD, M.; GRENIER, J.-C. Synthesis and mixed conductivity of ammonium tungsten bronze with tunneling structures. *Solid State Sci.* 6, 679-688, 2004;

<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.03.036>

INGELSTEN, H. H.; SKOGLUNDH, M.; FRIDELL, E. Influence of the support acidity of Pt/aluminum-silicate catalysts on the continuous reduction of NO under lean conditions. *Appl. Catal. B.* 41, 287-300, 2003;

[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00167-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00167-4)

KALE, G. R.; KULKARNI, B. D.; Thermodynamic analysis of dry autothermal reforming of glycerol. *Fuel Process. Technol.* 91, 520-530, 2010;

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.12.015>

KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; DUMEIGNIL, F. Recent developments in the field of catalytic dehydration of glycerol to acrolein. *ACS Catal.* 3, 1819-1834, 2013;

<https://doi.org/10.1021/cs400354p>

KIM, J.; LEE, D. Glycerol steam reforming on supported Ru-based catalysts for hydrogen production for fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy.* 38, 11853-11862, 2013;

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.141>

KIM, Y. T.; DUMESIC, J. A.; HUBER G. W. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of sorbitol: A comparative study of Pt/Zr phosphate and Pt-ReOx/C. *J. Catal.* 304, 72-85, 2013;

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.03.022>

KIM, Y. T.; JUNG, K. D.; PARK, E. D. A comparative study for gas-phase dehydration of glycerol over H-zeolites. *Appl. Catal. A*. 393, 275-287, 2011;

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.12.007>

KONG, P. S.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 63, 533-555, 2016;

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.054>

LACERDA, L. C. T.; PIRES, M. S.; CORRÊA, S.; OLIVEIRA, L. C. A.; RAMALHO, T. C. Oxidative dehydration reaction of glycerol into acrylic acid: A first-principles prediction of structural and thermodynamic parameters of a bifunctional catalyst. *Chem. Phys. Lett.* 651, 161-167, 2016;

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.03.038>

LA SALVIA, N.; DELGADO, D.; RUIZ-RODRÍGUEZ, L.; NADJI, L.; MASSÓ, A.; LÓPEZ NIETO, J. M. V- and Nb-containing tungsten bronzes catalysts for the aerobic transformation of ethanol and glycerol. *Bulk and supported materials. Catal. Today.* 296, 2-9, 2017;

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.009>

LAURIOL-GARBAY, P.; MILLET, J. M. M.; LORIDANT, S.; BELLIERE-BACA, V.; REY, P. New efficient and long-life catalyst for gas-phase glycerol dehydration to acrolein. *J. Catal.* 280, 68-76, 2011;

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.03.005>

LEE, D. W.; YOO, B. R. Advanced metal oxide (supported) catalysts: Synthesis and applications. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 3947-3959, 2014;

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.08.004>

LI, X.; ZHANG, Y. Oxidative dehydration of glycerol to acrylic acid over vanadium substituted cesium salts of Keggin-type heteropolyacids. *ACS Catal.* 6, 2785-2791, 2016;

<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00213>

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. *Appl. Catal. B.* 174-175, 1-12, 2015;

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.032>

LIU, R.; WANG, T.; CAI, D.; JIN, Y. Highly efficient production of acrylic acid by sequential dehydration and oxidation of glycerol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 8667-8674, 2014;

<https://doi.org/10.1021/ie403270k>

MARKETS AND MARKETS. Acrylic acid market worth 13.21 billion USD by 2020. Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/acrylic-acid.asp>. Acesso em 10/12/2018;

MARQUES, A. C.; SANTOS, L.; COSTA, M. N.; DANTAS, J. M.; DUARTE, P.; GONÇALVES, A.; MARTINS, R.; SALGUEIRO, C. A.; FORTUNATO, E. Office Paper Platform for Bioelectrochromic Detection of Electrochemically Active Bacteria using Tungsten Trioxide Nanoprobes. Sci. Rep-UK. 5, 1-7, 2015;

<https://doi.org/10.1038/srep09910>

MATHEW, S.; KATHYAYINI, H.; NAGY, J. B.; NAGARAJU, N. Catalytic activity of hydrated alumina supported molybdenum, chromium and vanadium-oxo species: A comparative study in dibenzyl ether formation. Catal. Commun. 10, 1043-1047, 2009;

<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.12.058>

MENG, Y.; WANG, T.; CHEN, S.; ZHAO, Y.; MA, X.; GONG, J. Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane on V_2O_5 - $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ catalysts. Appl. Catal. B. 160-161, 161-172, 2014;

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.05.008>

MITRAN, G.; PAVEL, O. D.; FLOREA, M.; MIERITZ, D. G.; SEO, D.-K. Hydrogen production from glycerol steam reforming over molybdena-alumina catalysts. Catal. Commun. 77, 83-88, 2016;

<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.01.029>

Ministério de Minas e Energia. CNPE propõe expansão do biodiesel ao diesel para até 15 % e estabelece novas regras para venda do petróleo e gás natural. Publicado em 29/10/2018.

Disponível em: http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/cnpe-propoe-expansao-do-biodiesel-ao-diesel-para-ate-15-e-estabelece-novas-regras-para-venda-do-petroleo-e-gas-natural-da-uniao;

MOREJUDO, S. H. Síntesis, caracterización y propiedades catalíticas para la oxidación selectiva de propano de óxidos mixtos de metales de transición tipo bronce. Tese de doutorado. Universitat Politècnica de Valencia. 2012;

MORTERRA, C.; MAGNACCA, G. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. Catal. Today. 27, 497-532, 1996;

[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00163-8](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00163-8)

NUNES, C. A.; GUERREIRO, M. C. Oxidação de glicerol sobre nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado: monitoramento quimiométrico da reação por ESI-MS e MIR. *Quim. Nova*. 36, 74-78, 2013;

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000100014>

OLIVER, J. M.; LÓPEZ NIETO, J. M.; BOTELLA, P.; MIFSUD, A. The effect of pH on structural and catalytic properties of MoVTaNbO catalysts. *Appl. Catal. A*. 257, 67-76, 2004; OMATA, K.; MATSUMOTO, K.; MURAYAMA, T.; UEDA, W. Direct oxidative transformation of glycerol to acrylic acid over Nb-based complex metal oxide catalysts. *Catal. Today*. 259, 205-212, 2015;

[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00632-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00632-X)

OMATA, K.; IZUMI, S.; MURAYAMA, T.; UEDA, W. Hydrothermal synthesis of W-Nb complex metal oxides and their application to catalytic dehydration of glycerol to acrolein. *Catal. Today*. 201, 7-11, 2013;

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.06.004>

ORTIZ, F. J. G.; OLLERO, P.; SERRENA, A. Thermodynamic analysis of the autothermal reforming of glycerol using supercritical water. *Int. J. Hydrogen Energ.* 36, 12186-12199, 2011;

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.003>

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. The future of glycerol; chapter 1: Glycerol: Properties and production. 2nd edition. Royal Society of Chemistry, 2010;

PARK, H.; YUN, Y. S.; KIM, T.Y.; LEE, K. R.; BAEK, J.; YI, J. Kinetics of the dehydration of glycerol over acid catalysts with an investigation of deactivation mechanism by coke. *Appl. Catal. B*. 176, 1-10, 2015;

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.046>

PAULA, A. S.; POSSATO, L. G.; RATERO, D. R.; CONTRO, J.; KEINAN-ADAMSKY, K.; SOARES, R. R.; GOOBES, G.; MARTINS, L.; NERY, J. G. One-step oxidehydration of glycerol to acrylic acid using ETS-10-like vanadosilicates. *Micropor. Mesopor. Mat.* 232, 151-160, 2016;

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.05.014>

PENZIEN, J.; ABRAHAM, A.; VAN BOKHOVEN, J. A.; JENTYS, A.; MÜLLER, T. E.; SIEVERS, C.; LERCHER, J. A. Generation and characterization of well-defined Zn^{2+} Lewis acid sites in Ion Exchanged Zeolite BEA. *J. Phys. Chem. B.* 108, 4116-4126, 2004;
<https://doi.org/10.1021/jp0373043>

PEREIRA, C.; GORTE, R. J. Method for distinguishing Brønsted-acid sites in mixtures of H-ZSM-5, H-Y and silica-alumina. *Appl. Catal. A.* 90, 145-157, 1992;
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)85054-F](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)85054-F)

PÉREZ, Y. O.; FORERO, L. A. P.; TORRES, D. V. C.; TRUJILLO, C. A. Brønsted acid site number evaluation using isopropylamine decomposition on Y-zeolite contaminated with vanadium in a simultaneous DSC-TGA analyzer. *Thermochim. Acta.* 470, 36-39, 2008;
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.01.016>

PERRY'S, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O (Ed.). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1997;

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. *J. Brazil. Chem. Soc.* 24, 100-105, 2013;
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532013000100014>

PINTO, R. R.; BORGES, P.; LEMOS, M. A. N. D. A.; LEMOS, F.; VÉDRINE, J. C.; DEROUANE, E. G.; RIBEIRO, F. R. Correlating NH_3 -TPD and ^1H MAS NMR measurements of zeolite acidity: proposal of an acidity scale. *Appl. Catal. A.* 284, 39-46, 2005;
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.01.021>

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. *Appl. Catal. A.* 492, 243-251, 2015;
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.049>

POSSATO, L. G.; CHAVES, T. F.; CASSINELLI, W. H.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. The multiple benefits of glycerol conversion to acrolein and acrylic acid catalyzed by vanadium oxides supported on micro-mesoporous MFI zeolites. *Catal. Today.* 289, 20-28, 2017;
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.08.005>

POSSATO, L. G.; CASSINELLI, W. H.; MEYER, C. I.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. Thermal treatments of precursors of molybdenum and vanadium oxides and the formed MoxVyOz phases active in the oxydehydrogenation of glycerol. *Appl. Catal. A*. 532, 1-11, 2017-b;

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.12.010>

RASTEIRO, L. F.; VIEIRA, L. H.; POSSATO, L. G.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. Hydrothermal synthesis of Mo-V mixed oxides possessing several crystalline phases and their performance in the catalytic oxydehydrogenation of glycerol to acrylic acid. *Catal. Today*. 296, 10-18, 2017;

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.006>

RODRÍGUEZ, M. D. S. Oxidación catalítica selectiva de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental sobre catalizadores basados en óxidos de metales de transición. Tese de doutorado. Universitat Politècnica de Valencia. 2011.

SANTACESARIA, E.; VICENTE, G. M.; DI SERIO, M.; TESSER, R. Main technologies in biodiesel production: state of the art and future challenges. *Catal. Today*. 195, 2-13, 2012;

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.057>

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. *Micropor. Mesopor. Mat.* 223, 105-113, 2016;

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.10.040>

SHEN, L.; YIN, H.; WANG, A.; LU, X.; ZHANG, C. Gas phase oxydehydrogenation of glycerol to acrylic acid over Mo/V and W/V oxide catalysts. *Chem. Eng. J.* 244, 168-177, 2014;

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.051>

SHIJU, N. R.; BROWN, D. R.; WILSON, K.; ROTHENBERG, G. Glycerol valorization: dehydration to acrolein over silica-supported niobia catalysts. *Top. Catal.* 53, 1217-1223, 2010;

<https://doi.org/10.1007/s11244-010-9566-9>

SHIJU, N. R.; ANILKUMAR, M.; MIRAJKAR, S. P.; GOPINATH, C. S.; RAO, B. S.; SATYANARAYANA, C. V. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over vanadia-alumina catalysts in the presence of nitrous oxide: structure-activity relationship. *J. Catal.* 230, 484-492, 2005;

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.010>

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems. Pure Appl. Chem. 54, 2201-2218, 1982;

<https://doi.org/10.1351/pac198254112201>

SILVA, P.; DI MONACO, B.; BAFILE, R. BASF inaugura Complexo Acrílico de escala mundial em Camaçari. 2015. Disponível em: <https://www.basf.com/br/pt/company/news-and-media/news-releases/2015/06/201506019-r1.html>;

SILVA, T. Q.; SANTOS, M. B.; 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. Catal. Today. 289, 38-46, 2017;

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.08.011>

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 Chem. 13, 2954-2962, 2011;

<https://doi.org/10.1039/c1gc15622e>

STOSIC, D.; BENNICI, S.; COUTURIER, J.-L.; DUBOIS, J.-L.; AUROUX, A. Influence of surface acid-base properties of zirconia and titania based catalysts on the product selectivity in gas phase dehydration of glycerol. Catal. Commun. 17, 23-28, 2012;

<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.10.004>

STUMPF, H. C.; RUSSEL, A. S.; NEWSOME, J. W.; TUCKER, C. M. Thermal transformations of aluminas and alumina hydrates. Ind. Eng. Chem. 42, 1398-1403, 1950;

<https://doi.org/10.1021/ie50487a039>

SULLIVAN, J. A.; BURNHAM, S. The use of alkaline earth oxides as pH modifiers for selective glycerol oxidation over supported Au catalysts. Renew. Energ. 78, 89-92, 2015;

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.12.068>

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; HEZAVEH, H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. Renew. Sust. Energ. Rev. 40, 28-59, 2014;

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.168>

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S. Thermo-kinetic and diffusion studies of glycerol dehydration to acrolein using HSiW-g-Al₂O₃ supported ZrO₂ solid acid catalyst. Renew. Energ. 114, 794-804, 2017;

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.07.096>

THANASILP, S.; SCHWANK, J. W.; MEEYOO, V.; PENGPNICH, S.; HUNSOM, M. Preparation of supported POM catalysts for liquid phase oxydehydration of glycerol to acrylic acid. *J. Mol. Catal. A.* 380, 49-56, 2013;
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.09.023>

VASILIU, M.; GUYNN, K.; DIXON, D. A. Prediction of the thermodynamic properties of key products and intermediates from biomass. *J. Phys. Chem. C.* 115, 15686-15702, 2011;
<https://doi.org/10.1021/jp204243m>

VEIGA, P. M.; GOMES, A. C. L.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A. Acid zeolites for glycerol etherification with ethyl alcohol: Catalytic activity and catalyst properties. *Appl. Catal. A.* 548, 2-15, 2017;
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.06.042>

WANG, F.; DUBOIS, J. L.; UEDA, W. Catalytic dehydration of glycerol over vanadium phosphate oxides in the presence of molecular oxygen. *J. Catal.* 268, 260-267, 2009;
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.09.024>

WANG, F.; XU, J.; DUBOIS, J.-L.; UEDA, W. Catalytic oxidative dehydration of glycerol over a catalyst with iron oxide domains embedded in an iron orthovanadate phase. *ChemSusChem.* 3, 1383-1389, 2010;
<https://doi.org/10.1002/cssc.201000245>

WANG, S.; YIN, K.; ZHANG, Y.; LIU, H. Glycerol hydrogenolysis to propylene glycol and ethylene glycol on zirconia supported noble metal catalysts. *ACS Catal.* 3, 2112-2121, 2013;
<https://doi.org/10.1021/cs400486z>

WANG, Z.; WANG, L.; JIANG, Y.; HUNGER, M.; HUANG, J. Cooperativity of Brønsted and Lewis acid sites on zeolite for glycerol dehydration. *ACS Catal.* 4, 1144-1147, 2014;
<https://doi.org/10.1021/cs401225k>

WITSUTHAMMAKUL, A.; SOOKNOI, T. Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration-oxidation bed system. *Appl. Catal. A.* 413-414, 109-116, 2012;
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.045>

WUÓ, R. P. S. Síntese, caracterização e avaliação das propriedades catalíticas de VO_x/Ta₂O₅-Al₂O₃ para a reação de decomposição do isopropanol. Tese de doutorado em Engenharia Química. Universidade de São Paulo. 2010;

YUE, C.-J.; GAN, M.-M.; GU, L.-P.; ZHUANG, Y.-F. *In situ* synthesized nano-copper over ZSM-5 for the catalytic dehydration of glycerol under mild conditions. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 45, 1443-1448, 2014;

<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.01.005>

YUN, D.; YUN, Y. S.; KIM, T. Y.; PARK, H.; LEE, J. M.; HAN, J. W.; YI, J. Mechanistic study of glycerol dehydration on Brønsted acidic amorphous aluminosilicate. J. Catal. 341, 33-43, 2016;

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.06.010>

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 Catal. 5, 82-94, 2015;

<https://doi.org/10.1021/cs501307v>

ZHANG, A.; YANG, S. Propionic acid production from glycerol by metabolically engineered *Propionibacterium acidipropionici*. Process Biochem. 44, 1346-1351, 2009;

<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2009.07.013>

ZHAO, H.; ZHOU, C. H.; WU, L. M.; LOU, J. Y.; LI, N.; YANG, H. M.; TONG, D. S.; YU, W. H. Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over sulfuric acid-activated montmorillonite catalysts. Appl. Clay Sci. 74, 154-162, 2013;

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.011>