

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Henrique dos Santos Oliveira

Conversão de glicerina residual do biodiesel em ácido fórmico
utilizando catalisadores de nióbio e vanádio

Belo Horizonte
2016

UFMG/ICE_x/DQ. 1181^a
T. 532^a

Henrique dos Santos Oliveira

Conversão de glicerina residual do biodiesel em ácido fórmico
utilizando catalisadores de nióbio e vanádio

Tese apresentada ao
Departamento de Química
do Instituto de Ciências
Exatas da Universidade
Federal de Minas Gerais
como requisito parcial
para obtenção do grau de
Doutor em Ciências –
Química.

Belo Horizonte
2016

O482c Oliveira, Henrique dos Santos
2016 Conversão de glicerina residual do biodiesel em
T ácido fórmico utilizando catalisadores de nióbio e
vanádio [manuscrito] / Henrique dos Santos Oliveira.
2016.

109 f.; il.

Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.
Coorientadora: Flávia Cristina Camilo Moura.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses 2. Nióbio - Teses 3.
Vanádio - Teses 4. Catálise heterogênea - Teses 5.
Glicerina - Teses 5. Oxidação - Teses 6. Ácido fórmico
- Teses I. Oliveira, Luiz Carlos Alves de, Orientador
II. Moura, Flávia Cristina Camilo, Coorientadora III.
Título.

CDU 043

**"Conversão de Glicerina Residual do Biodiesel em Ácido Fórmico utilizando
Catalisadores de Nióbio e Vanádio"**

Henrique dos Santos Oliveira

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira - Orientador
UFMG



Prof. Flávia Cristina Camilo Moura - Coorientadora
UFMG



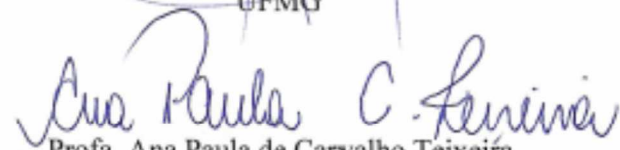
Prof. José Domingos Ardisson
CDTN/CNEN-BH



Prof. Márcio César Pereira
UFVJM



Prof. Patrícia Alejandra Robles
UFMG



Prof. Ana Paula de Carvalho Teixeira
UFMG

Belo Horizonte, 09 de dezembro de 2016.

Esta Tese de Doutorado foi realizada sob orientação do Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira e co-orientada pela Profa. Dra. Flávia Cristina Camilo Moura

Para os meus pais Hildebrando e Eliana;
meus irmãos Bernardo e Artur
à minha noiva Déborah
minha avó Maria (*in memoriam*)

“Os pescadores sabem que o mar é perigoso e a tormenta é terrível, mas este conhecimento não os impede de lançar-se ao mar.”

Vincent van Gogh

Agradecimentos

A Deus, força maior desse universo, por fornecer o dom da vida. Por me permitir trabalhar e ir à lugares que nunca pensei que fosse chegar um dia. Por poder concluir esse trabalho.

Ao meu orientador Prof. Luiz Carlos, por ser um exemplo notório de trabalhador com dedicação exclusiva. Obrigado pelos conselhos, orientações, viagens (científicas e de negócios), pela oportunidade de imenso aprendizado e pela amizade! Eu pude aprender mais sobre química, projetos e ter uma pequena dimensão sobre inovação. Obrigado por tudo!

À minha co-orientadora Profa. Flávia, obrigado por estar sempre aberta à discussões e conversas.

Ao Prof. Dr. Patterson Patrício (CEFET-MG), pelas discussões que contribuíram positivamente para este trabalho e por disponibilizar o equipamento de cromatografia GC-MS, fundamental para realização dos experimentos.

Ao Marcio Portilho (Petrobras), por aproximar a ciência de um processo industrial. Pelas reuniões de projeto, amizade e pela introdução ao mundo das cervejas artesanais.

Às pessoas do grupo de pesquisa que realizei esse trabalho, Poliane, Talita, Victor, Ana Pacheli, Nayara, Priscila, Paulo e Laura. Boas lembranças ficarão do lab. 153! As viagens, os congressos, os bolos da vovó Flora, os cafés, as festinhas surpresas de aniversário e às conversas. Aos antigos que passaram pelo lab, Giovana, Marina, Jakelyne, Adilson (famoso Prof. de Química da UFOP, Zé), Izabela, Natália e Thaís. A todos do grupo pela companhia e que de alguma forma puderam contribuir e colaborar para a conclusão desse trabalho.

Aos colegas de corredor da inorgânica do primeiro andar Luiz Claudio (Bituca), Tatiane, Fabiano, Paula, Mateus, Fernanda, Wallance, Iza, Natália, Ingrid e Tamirys, pela convivência, conversas e solicitude. Aos amigos antigos do laboratório 141, Profa. Aline (ENGE), Ivo, Prof. Marcelo (UFOP), Jamerson, Prof. Bruno (PUC-MG) e Profa. Ana Paula (UFMG), pela amizade, conversas e companhia nos congressos.

Aos Professores Márcio Cesar e João Paulo (UFVJM), pela parceria em diversos trabalhos e pela amizade.

Ao meu velho amigo de graduação Demétrio, pelos momentos de conversas agradáveis e cômicas.

À Profa. Patrícia Santiago Patrício (CEFET-MG) pela amizade e pela colaboração científica.

Ao Prof. Jarbas Resende (UFMG) pelas análises de RMN, cervejas e amizade.

Ao Prof. Emiel Hensen, por me receber em seu grupo de pesquisa por 9 meses na Holanda. Foi um momento de muito aprendizado científico, cultural e pessoal.

Aos amigos do grupo de catálise no exterior, Alessandro, Willian, Yanan Gao, Yaqiong Su, Peng Wan, Douglas, Juan, Tobias, Wilbert, Andrey, Monica, Tiny, Brahim e Johan, pelas conversas, ajuda e convivência agradável. À Emma pelos passeios e grandes eventos com o grupo!

Aos colegas de moradia no estrangeiro George, Jeroen, Rebeka, Aksel, Chisto e Sophie, pelos bons momentos de conversas, aulas de inglês e festinhas.

Aos meus pais, Hildebrando e Eliana, pela minha formação como pessoa, apoio, incentivo, investimento e amor. Aos meus irmãos, Bernardo e Artur, obrigado por ser *brother* de vocês!

A minha especial pessoa, meu amor! À Déborah, que reside nos meus pensamentos, que sempre está ao meu lado. Que é capaz de me incentivar e me dar coragem para superar os desafios! Você é fundamental na pessoa que me tornei hoje!

Às pessoas da secretaria da Pós-graduação em Química, Fernanda, Lilian, Alessandra, Paulete, Marane, Carolina e Fabiane pelo trabalho desenvolvido.

Às agências de fomento que puderam fornecer suporte ao trabalho desenvolvido, Capes, CNPq, Petrobras e Fapemig.

Ao Departamento de Química da UFMG.

RESUMO

O presente trabalho propõe a transformação de um resíduo do processo produtivo do biodiesel, a glicerina loira, em matéria prima para obtenção de produtos de interesse da indústria petroquímica, como por exemplo, o ácido fórmico.

Vários estudos da literatura relatam reações de desidratação e oxidação utilizando glicerol com pureza (>95%) e sistemas diluídos (<30% de glicerol). A novidade desse trabalho consiste na utilização de glicerina loira com teor de 37,5% nos sistemas reacionais através do emprego de catalisadores bifuncionais contendo Nb e V. Em sua essência, a glicerina loira é composta por glicerol, sais residuais, matéria orgânica não glicerina (MONG), ésteres e água. Atualmente, o uso do glicerol está voltado para o mercado de cosméticos que demanda uma maior pureza do substrato. A glicerina loira para ser acessível a esse mercado específico requer tratamento adequado para retirada de suas impurezas, entretanto os processos conhecidos de purificação são inviáveis economicamente.

Como processo alternativo, a glicerina loira foi submetida a reações catalisadas por óxidos de nióbio e vanádio suportados em sílica e alumina, sem tratamento prévio de remoção das impurezas, cuja transformação foi avaliada em reator batelada e em fluxo contínuo. Os catalisadores com características bifuncionais, isto é, ácidos e oxidantes dispostos em diferentes matrizes de silicato ou alumina foram capazes de promover reações por via de desidratação e oxidação simultâneas produzindo moléculas como álcool alílico, acetona e ácido fórmico. Nos sistemas em batelada, com reação a 250°C, os valores de conversão da glicerina residual foram de aproximadamente 100% utilizando as duas séries de catalisadores, porém as reações feitas à 200 °C foram mais seletivas ao ácido fórmico. As reações em fluxo contínuo mostraram boa taxa de conversão da glicerina loira, maior seletividade para o ácido fórmico, tanto para os catalisadores à base de sílica como à base de alumina e bom desempenho na reação em fluxo contínuo com tempo de 74 horas.

Palavras chaves: catálise heterogênea, nióbio, vanádio, glicerina, ácido fórmico, oxidação.

ABSTRACT

This work proposes the transformation of the biodiesel production process residue, the blonde glycerin in the raw material for obtaining products of interest to the petrochemical industry, such as formic acid.

Several published studies have reported dehydration and oxidation reactions using glycerol purity (> 95%) and diluted systems (<30% glycerol). The novelty of this work is the use of glycerin blonde with 37.5% content of reactive systems by employing bifunctional catalysts containing Nb and V. In essence, the blonde glycerin is composed of glycerol, residual salts, organic matter not glycerine (MONG), esters and water. Currently, the use of glycerol is facing the cosmetics market that demands a greater purity of the substrate. The blonde glycerin to be accessible to that specific market requires proper treatment for removal of impurities, however the known purification processes are uneconomical.

As an alternative process, the blonde glycerine was subjected to reactions catalyzed by niobium and vanadium oxides, untreated removal of impurities, whose processing was evaluated in batch reactor and continuous flow. Catalysts with bifunctional characteristics, i.e., acidic and oxidizing arranged in different arrays or alumina silicate were able to promote reactions via simultaneous dehydration and oxidation producing molecules such as allyl alcohol, acetone and formic acid. In batch reaction systems at 250 ° C, the residual glycerin conversion values were approximately 100% using the two catalysts in series, but the reaction made at 200 °C were more selective to the formic acid. The continuous flow reactions showed good conversion rate of blond glycerin, greater selectivity for formic acid for both silica based catalysts such as alumina-based and good performance in the continuous flow reaction time for 74 hours.

Keywords: heterogeneous catalysis, niobium, vanadium, glicerin, formic acid, oxidation.

Sumário

CAPÍTULO 1. Introdução	19
1.1 Motivação	20
1.2 Revisão da literatura	22
1.2.1 <i>Glicerina - mercado e reatividade química</i>	22
1.2.2 <i>Aplicações tecnológicas vinculadas à glicerina</i>	25
1.2.3 <i>Catalisadores de Nióbio</i>	26
1.2.4 <i>Catalisadores de Vanádio</i>	27
1.2.6 <i>Ácido fórmico, álcool alílico e acetona</i>	29
1.3 Referências	31
CAPÍTULO 2. Parte experimental	37
2.1 Preparação dos catalisadores	38
2.1.1 <i>Catalisadores de nióbio, vanádio e sílica</i>	38
2.1.2 <i>Catalisador de vanádio e nióbio suportados em sílica (SiO₂)</i>	39
2.1.3 <i>Catalisadores de vanádio e nióbio suportados em alumina (Al₂O₃)</i>	40
2.2 Análise físico-química dos catalisadores	41
2.2.1 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	41
2.2.2 <i>Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ à 77 K</i>	41
2.2.3 <i>Determinação de acidez dos catalisadores</i>	41
2.2.4 <i>Espectroscopia fotoeletrônica de raios X</i>	42
2.2.5 <i>Análise termogravimétrica (TG)</i>	42
2.2.6 <i>Microscopia eletrônica</i>	42
2.2.7 <i>Análise elementar</i>	42
2.3 Reações em batelada	43
2.4 Reações em fluxo contínuo	44
2.5 Análise dos produtos	45
2.5.1 <i>Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)</i> ..	45
2.5.2 <i>Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ¹H)</i>	45
2.6 Referências	46
CAPÍTULO 3. –Conversão de glicerina loira empregando catalisadores de nióbio, vanádio sobre sílica	47
3.1 Catalisadores de sílica dopados com vanádio e nióbio	48
3.1.1 <i>Resumo</i>	48
3.1.2 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	49
3.1.3 <i>Microscopia eletrônica de varredura acoplado à detector de energia dispersiva (MEV-EDS)</i>	50
3.1.4 <i>Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM)</i>	52
3.1.5 <i>Análise elementar de Nb e V</i>	53
3.1.6 <i>Adsorção e dessorção de N₂ à 77K</i>	54
3.1.7 <i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)</i>	55
3.2. Conversão e seletividade de glicerina loira com catalisadores de sílica dopada com nióbio e vanádio: estudo em batelada	57

3.2.1	<i>Glicerina loira</i>	57
3.2.2	<i>Conversão e cinética da reação</i>	58
3.2.3	<i>Estudo da seletividade catalisada por Nb-Si-V</i>	59
3.3	Considerações parciais	61
3.4	Catalisador de vanádio suportado em óxido de nióbio e sílica	62
3.4.1	<i>Resumo</i>	62
3.4.2	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	62
3.4.3	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)</i>	64
3.4.4	<i>Adsorção e dessorção de N₂ à 77K</i>	65
3.4.5	<i>Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM)</i>	68
3.4.6	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	70
3.4.7	<i>Dessorção à temperatura programada de amônia (NH₃-TPD)</i>	71
3.5	Conversão e seletividade de glicerina loira com catalisadores de sílica impregnada com nióbio e vanádio	73
3.5.1	<i>Reação em batelada</i>	73
3.5.3	<i>Conversão e seletividade de glicerina loira com catalisadores de sílica impregnada com nióbio e vanádio: estudo em fluxo contínuo</i>	77
3.6	Considerações parciais	81
3.7	Referências	81
CAPÍTULO 4. Catalisadores de nióbio e vanádio suportados em alumina		84
4.1	Catalisadores de nióbio e vanádio impregnados em alumina	85
4.1.1	<i>Resumo</i>	85
4.1.2	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	86
4.1.3	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)</i>	87
4.1.4	<i>Adsorção/dessorção de N₂ à 77K e adsorção de NH₃ à 333K</i>	89
4.2	Conversão e seletividade de glicerina loira com catalisadores de alumina impregnada com nióbio e vanádio: estudo em batelada e fluxo contínuo	91
4.2.1	<i>Reações em batelada</i>	91
4.2.2	<i>Reações em fluxo contínuo para o catalisador impregnado em alumina</i> .	93
4.3.1	<i>Purificação dos produtos por destilação</i>	97
4.2	Considerações parciais	99
4.4	Referências	100
CAPÍTULO 5. Conclusão geral		102
5.1	Considerações finais	103
ANEXOS		105
Material suplementar		105
Curriculum vitae		107
	<i>Publicações durante o doutorado</i>	107
	<i>Patentes</i>	109

Lista de Figuras

Figura 1. Gráfico com os dados do setor industrial voltado para o consumo de glicerina.	23
Figura 2. Esquema representativo da obtenção do álcool alílico a partir do glicerol....	24
Figura 3. Estrutura do Nb ₂ O ₅ (esferas vermelhas=oxigênio; esferas internas verdes=nióbio).	26
Figura 4. Representação de formação de nanopartículas de V ₂ O ₅ sobre a monocamada de vanádia [57].	28
Figura 5. Obtenção sustentável do ácido fórmico a partir da glicerina residual.	30
Figura 6. Reator autoclave utilizado nas reações em batelada.	43
Figura 7. Esquema de reator em fluxo contínuo.	44
Figura 8. Padrão de DRX dos catalisadores Nb, Nb-Si e Nb-Si-V. (* Na ₂ Nb ₄ O ₁₁ , # Na ₂ Nb ₈ O ₂₁ , • Nb ₂ O ₅ , ♦ Nb ₁₈ V ₄ O ₅₅)	50
Figura 9. Imagens de MEV dos catalisadores Nb a), Nb-Si b) e Nb-Si-V c).....	51
Figura 10. Espectroscopia de energia dispersiva (a), (b) e (c), e distribuição de tamanho de partículas (d), (e) e (f) dos catalisadores Nb, Nb-Si e Nb-Si-V respectivamente.....	52
Figura 11. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução do catalisador Nb-Si-V.	53
Figura 12. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos catalisadores Nb, Nb-Si e Nb-Si-V (a) e distribuição de poros (b).	55
Figura 13. Espectro de fotoelétrons excitados por raios X dos catalisadores.	56
Figura 14. Região ampliada do espectro de XPS: faixa de energia de ligação Nb3d (a) e região de energia de ligação V2p (b).....	57
Figura 15. Análise termogravimétrica da glicerina loira.....	57
Figura 16. Cinética de conversão de glicerina residual com catalisadores dopados. (Condição de reação – glicerol residual: 20,0 mL; H ₂ O ₂ : 1,0 mL, 50% v/v; massa de catalisador: 50 mg; temperatura: 250 °C).....	59
Figura 17. Dados de seletividade para os produtos após 4 h de reação com catalisador Nb-Si-V (a). Rota esquemática de formação de acetona e álcool alílico a partir do glicerol(b).	61
Figura 18. Padrão de difração de raios X dos catalisadores de nióbio estruturados com sílica.....	63
Figura 19. Padrão de difração de raios X do óxido de nióbio comercial HY340.....	64
Figura 20. Espectro de XPS dos catalisadores contendo a fase ativa de Nb e V na superfície.	64
Figura 21. Região ampliada do espectro de XPS: faixa de energia de ligação Nb3d (a) e O1s e V2p (b).	65
Figura 22. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ à 77K dos catalisadores HY340, NbSi1:1 e NbSi@V.	66
Figura 23. Distribuição de poros DFT para catalisadores -▲-HY340, -■-NbSi 1:1 e -●-NbSi 1:1@V.	68
Figura 24. Imagens de HRTEM dos catalisadores NbSi1:1 e NbSi1:1@V; espectros EDS do NbSi1:1@V.....	70
Figura 25. Imagens de MEV dos catalisadores NbSi1:1 e NbSi1:1@V.	71

Figura 26. Curva de dessorção de NH ₃ à temperatura programada dos catalisadores NbSi1:1 e NbSi1:1@V.	72
Figura 27. Conversão da glicerina residual a 250 °C. (18,0 mL glicerina loira, 5,0 mL H ₂ O ₂ 50%, 250 °C, 100 mg catalisador).....	74
Figura 28. Conversão de glicerol residual em 4h de reação em diferentes temperaturas com catalisador NbSi 1:1@V.	75
Figura 29. Gráfico de seletividade dos produtos analisados por GC-MS em diferentes temperaturas de reação utilizando NbSi1:1@V. (18,0 mL de glicerina loira, 5,0 mL H ₂ O ₂ 50%, 250 °C, 100 mg catalisador)	76
Figura 30. Mecanismo de desidroxilação do glicerol mediado pelo ácido fórmico.....	76
Figura 31. Unidade de reator em fluxo contínuo “home-made”.	77
Figura 32. Gráfico de conversão de glicerina com catalisadores NbSi em reator de fluxo contínuo a 200°C. (solução de carga: 37,5% de glicerina loira e 17,5% de H ₂ O ₂ ; 1 mL catalisador em 9 mL carbetto de silício 100 mesh).....	78
Figura 33. Gráfico seletividade dos produtos da reação com catalisador NbSi 1:1 a 200 °C	79
Figura 34. Seletividade dos produtos obtidos da reação com catalisador NbSi@V a 200 °C.....	80
Figura 35. Proposta de formação dos éteres 4-hidroximetil-1,3-dioxolano e 5-hidroxi-1,3-dioxano.	80
Figura 36. Esquema representativo dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted na alumina.85	
Figura 37. Padrão de difração de raios X dos catalisadores SP, SP@V e SP@VNb. (* γ -AlO(OH); # Al ₂ O ₃)	86
Figura 38. Espectros de XPS dos catalisadores SP@V, SP@VNb sobre as regiões nos níveis de energia (a) Al2p, (b) O1s, (c) V2p e (d) Nb3d respectivamente.....	88
Figura 39. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos catalisadores suportados em alumina.	89
Figura 40. Gráfico de distribuição de poros DFT dos catalisadores suportados em alumina.	91
Figura 41. Gráfico comparativo entre catalisadores em suporte de nióbio-sílica e em alumina para conversão de glicerina loira. (temperatura: 200°C; tempo: 2h; 100 mg catalisador; 18,0 mL glicerina loira; 5,0 mL H ₂ O ₂ 50% v/v).....	92
Figura 42. Gráfico conversão de glicerina loira em reator de fluxo contínuo a 200°C com catalisadores. (catalisador: 1,0 mL, (0,6 g) diluído em 9,0 mL de carbetto de silício # 100 mesh; WHSV=0,5 h ⁻¹).....	93
Figura 43. Gráfico seletividade dos produtos obtidos da reação catalisada com SP@V à 200 °C.....	94
Figura 44. Gráfico seletividade dos produtos obtidos da reação catalisada com SP@VNb à 200 °C.	95
Figura 45. Gráfico conversão de glicerina loira em fluxo contínuo à 200 °C com SP@VNb por 74 horas.	96
Figura 46. Gráfico seletividade dos produtos da reação catalisada com SP@VNb à 200 °C por 74 horas.	97
Figura 47. Imagem das frações destiladas da reação de 74 horas (a); análise dos produtos fracionados por de RMN- ¹ H (b) e por GC-MS (c).....	99

Lista de Abreviações

BET	Brunauer, Emmet e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
DRX	Difração de raios X
TGA	Thermogravimetry analysis (análise termogravimétrica)
XPS	X ray photoelectron spectroscopy (espectroscopia fotoeletrônica de raios X)
GC-MS	Gas chromatography – mass spectrometry (cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas)
RMN-¹H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
HRTEM	High resolution transmission electron microscopy (microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução)
AC	Ácido acético
AF	Ácido fórmico
HPN	Hidroxipropanona
DIOXO	4-hidroximetil-1,3-dioxolano
DIOXA	5-hidroxi-1,3-dioxano
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ton	tonelada
°C	Escala Celsius
K	Escala Kelvin
V_T	Volume total de poros
g	Grama
mL	Mililitro
L	Litro
TOF	Turn over frequency (frequência de rotação)
WHSV	Weight hourly space velocity (velocidade espacial mássica por hora)
eV	Elétron-volt
h	hora
v	Volume

m	Massa
Å	Ângstrom
pH	Potencial de hidrogênio
δ	Deslocamento químico

Lista de Tabelas

Tabela 1. Informações quantitativas referentes ao biodiesel.....	21
Tabela 2. Valores de mercado de algumas substâncias.....	31
Tabela 3. Teores de nióbio, silício e vanádio dos catalisadores por análise elementar utilizando ICP-MS.....	54
Tabela 4. Valores de área específica, raio e volume de poros dos materiais de nióbio e nióbio-silicato.....	67
Tabela 5. Valor de acidez dos catalisadores da série NbSi1:1.....	71
Tabela 6. Dados de XPS para os catalisadores de alumina e concentração relativa de oxigênio adsorvido na superfície $O_{\alpha}/(O_{\alpha}+O_{\beta})$	89
Tabela 7. Valor de área específica, raio e volume total de poros dos catalisadores suportados em alumina.....	90
Tabela 8. Seletividade para os produtos obtidos da reação em batelada a partir da glicerina residual.....	92
Tabela 9. Frações destiladas da reação em fluxo contínuo e as respectivas temperaturas e valores de pH.....	99

CAPÍTULO 1. Introdução

1.1 Motivação

A forte dependência de combustíveis fósseis e o intenso consumo dos derivados do petróleo acabam por promover desequilíbrios aos sistemas naturais afetando as águas e a atmosfera. Os principais agentes perturbadores desse equilíbrio estão presentes nas emissões de gases oriundos da queima desses combustíveis, entre eles, as espécies CO_x, NO_x e SO_x. As organizações mundiais preocupadas com o meio ambiente, bem como a Comissão das Nações Unidas para o Desenvolvimento Sustentável (CSD) do inglês *Commission on Sustainable Development*, criada pela Organização das Nações Unidas (ONU) em 1992 e juntamente com o Banco Mundial, promove encontros periódicos envolvendo a comunidade internacional visando melhorias para o meio ambiente [1-2].

Em 1975, o governo brasileiro implementou um programa de produção combustível sustentável e econômico em virtude de uma crise econômica mundial. O Brasil foi pioneiro nesse assunto, antes mesmo da CSD, ONU e outras organizações começarem a propor modelos ambientalmente sustentáveis. Na época foi criado o programa PRÓ-ÁLCOOL que tinha por mérito atenuar os efeitos advindos da crise do petróleo. O programa estimulou a produção de etanol a partir da cana de açúcar para substituir os motores de carros movidos a gasolina, porém nessa mesma época o preço do petróleo se reestabeleceu e o etanol deixou de ser competitivo como combustível. Contemporâneo ao projeto do etanol foi criado também um programa para o diesel. Dentro desse programa para o diesel o governo brasileiro dividiu-os em outros dois programas de pesquisa: o PROÓLEO, o qual previa a adição de óleos vegetais *in natura* ao óleo diesel para aumentar a produção de óleos a preços competitivos frente ao petróleo; e o PRODIESEL, Programa de Óleos Vegetais – OVEG, ambos com o objetivo de testar o uso do biodiesel em diferentes proporções em motores veiculares [3].

Em 2004, após trinta anos e sem nenhuma crise econômica internacional aparente, o Governo Federal decretou que fosse adicionado alíquotas de biodiesel ao diesel mineral. O diesel passou a ter 2% de biodiesel e recebeu o nome de B2 em 2008, o B5 que contém 5% de biodiesel em 2010 e atualmente o B7 está em vigor. A perspectiva para chegar ao B15 está prevista para logo após o ano de 2020, na

condição de que seja atendida os pre-requisitos mínimos de validação nos veículos automotores [4]. O anuário estatístico da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e o Centro de Referência da Cadeia de Produção de Biocombustíveis para Agricultura Familiar apontam os avanços da produção e mercado (Tab.1) do biodiesel B100 e também da glicerina loira [5-6].

Tabela 1. Informações quantitativas referentes ao biodiesel.

<i>Ano</i>	<i>N.º de usinas no Brasil</i>	<i>Produção do biodiesel B100 (bilhões L/ano)</i>	<i>Preço médio do biodiesel B100 (R\$/L)</i>	<i>Preço médio do diesel (R\$/L)</i>
2009	44	1,61	2,27	1,39
2015	50	3,94	2,41	2,06

*valores médios estimados de mercado (ANP) [7].

Sistematicamente, a rota para produção de biodiesel consiste em converter estruturas de triacilglicerídios de óleos vegetais ou gordura animal em mono-alquil ésteres de ácidos graxos. O termo que especifica e valida “biodiesel” é definido pela norma ASTM D 6751 e pela norma europeia EN 14214 [8-9].

A rota de produção do biodiesel por oleaginosas produz em torno de 10% de glicerina residual como subproduto (conhecida como glicerina loira). Esse nome é dado em razão da sua coloração amarelada devido às impurezas provenientes do processo produtivo como sais, matéria orgânica não glicerina (MONG) e água. A glicerina loira para ser acessível ao mercado consumidor precisa receber um tratamento para a remoção de resíduos. Atualmente, o processo de purificação da glicerina loira, que consiste na remoção das impurezas e elevação da concentração do teor de glicerol, não mostrou ser atrativo economicamente [10, 11].

Uma solução tecnológica que vem sendo bastante estudada para o glicerol é o tratamento químico, principalmente envolvendo processos catalíticos [12-15]. O presente trabalho propõe a transformação da glicerina loira fornecida pela Petrobras em moléculas com interesse da indústria petroquímica (álcool alílico, acetona e ácido fórmico) empregando catálise ácida e/ou oxidativa.

1.2 Revisão da literatura

1.2.1 Glicerina - mercado e reatividade química

O mercado brasileiro de oleaginosas, principalmente da soja, além de suprir a demanda alimentícia, impulsiona a frente energética de produção do biodiesel. No escopo do biodiesel novas frentes de trabalho, pesquisa e inovação tem sido realizados na busca pela energia renovável.

O biodiesel é um dos produtos da reação de transesterificação de óleos vegetais, normalmente catalisada por hidróxido em meio alcoólico, formando como principal subproduto o glicerol. De acordo com a União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene (Ubrabio), para cada tonelada de biodiesel produzido, são produzidos aproximadamente 120 kg de glicerina [16]. Em 2014 o Brasil produziu 390 mil toneladas de glicerina loira a partir do processo do biodiesel [17]. Para compreender a dimensão e evolução do mercado do glicerol, no final do ano de 2009 a Venezuela foi o maior comprador do insumo produzido no Brasil, o que correspondia a 28% das exportações desse mesmo insumo. Nesse mesmo ano a balança comercial brasileira arrecadou um montante de US\$ 1,27 milhões de dólares com a venda total de glicerol. Mais recentemente, no ano de 2014 houve uma mudança nas relações comerciais e a China se tornou o maior comprador (44% do glicerol exportado), seguido pela Índia com 12%, melhorando significativamente a balança comercial para US\$ 16,3 milhões de dólares [17].

O glicerol é um dos precursores de moléculas mais importantes de matéria-prima proveniente da biorefinaria. A estrutura química do glicerol com três grupos OH permite numerosas possibilidades de reação. Utilizando catalisadores adequados é possível conduzir a uma boa seletividade para substâncias de interesse. Sob o aspecto químico, muitas são as possibilidades de reações com o glicerol que podem ocorrer por vias de oxidação, redução, halogenação e eterificação [18-20], e os produtos obtidos da reação podem ser interessantes do ponto de vista comercial. Por exemplo, em reações de redução seletiva do glicerol pode se obter o etilenoglicol com o emprego de um catalisador de rutênio sobre materiais de carbono [21]. Outros estudos relatam a halogenação da glicerina com objetivo de formar 1,3-

dicloro-2-propanol, que é interessante por ser matéria prima para resinas epoxi, muito utilizada na indústria naval, automotiva e proteção de superfícies em geral. Estima-se que as resinas epoxi movimentam uma rede de mercado no valor de US\$ 20 bilhões de dólares. Além disso, podem ser empregados nos processos de estação de tratamento de água, branqueamento de papel na indústria da celulose, na indústria farmacêutica para produção de glicerol monocloridrina, empregado na fabricação de produtos tais como misturas cremosas e umectantes [20,22]. Como visão geral do consumo de glicerina pura no Brasil, na Figura 1 encontram-se um gráfico dividido com os principais setores e suas respectivas porcentagens de mercado, dentre eles destacam-se os setores de cosméticos e fármacos, revenda e produção de ésteres e poliglicerina.

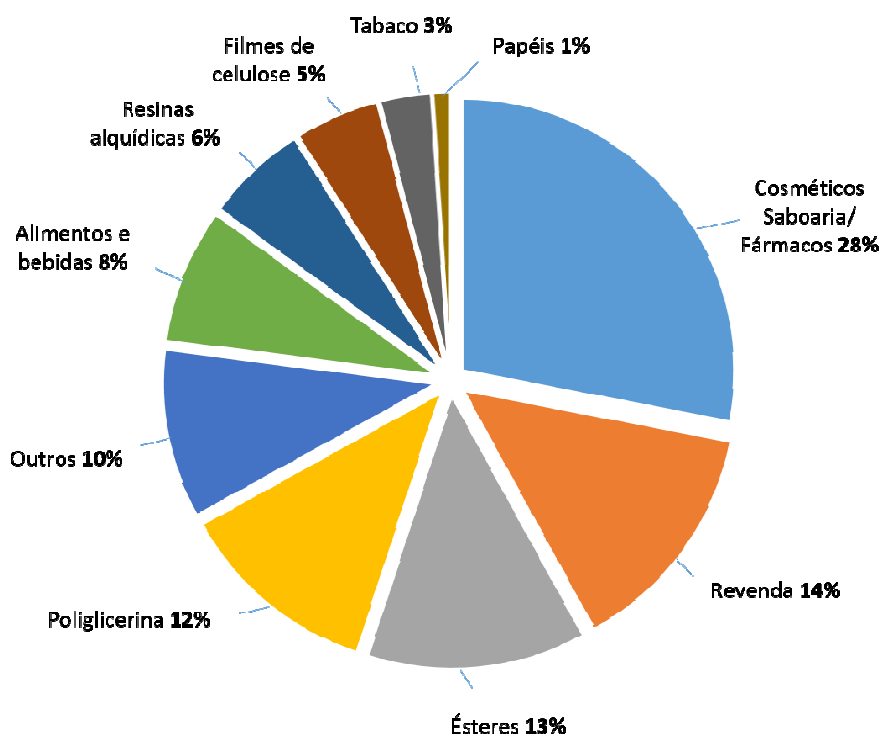


Figura 1. Gráfico com os dados do setor industrial voltado para o consumo de glicerina.

As reações de desidratação do glicerol na presença de catalisadores sólidos ácidos promovem, em meio aquoso, a formação de aldeídos insaturados como por exemplo a acroleína. A acroleína pode ser oxidada cataliticamente a ácido acrílico

que em seguida pode ser polimerizado em resinas acrílicas de grande uso na indústria [23].

A hidrogenação seletiva de acroleína promove a formação de álcool alílico, com possibilidade de hidrogenação da ligação C=O utilizando catalisadores suportados com prata e ouro; uma outra possibilidade é a transferência de hidrogênio ocorrer em fase gasosa (Fig. 2) [24].

Reações em fase gasosa de uma mistura glicerol-água, com teor de glicerol variando entre 10 a 40% em massa, na faixa de temperatura de 250 até 340 °C sobre um catalisador ácido, promove a conversão do glicerol em acroleína, porém com seletividade baixa, uma vez que são formados subprodutos, tais como hidroxiacetona, propanalaldeído, acetaldeído, acetona, e éteres cíclicos [25].

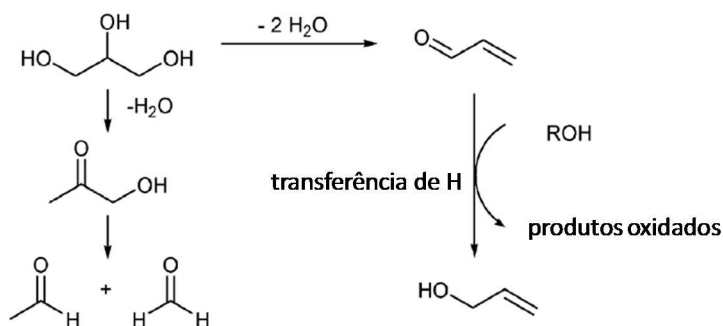


Figura 2. Esquema representativo da obtenção do álcool alílico a partir do glicerol.

Alguns trabalhos recentes relatam a síntese de álcool alílico a partir do glicerol via mecanismo de transferência de hidrogênio ou hidreto utilizando catalisadores mistos de óxido de zinco e ferro. O álcool alílico merece destaque também por ser um produto de plataforma química, ou seja, matéria prima, por exemplo, de materiais poliméricos [26].

A formação de produtos C_1 também é observada, tal como o ácido fórmico, que também desperta grande interesse da indústria petroquímica [27]. A oxidação da ligação C-C pela utilização de metais como o Pd(II) com adição de H_2O_2 para formação de ácido fórmico, via catálise homogênea, se mostrou possível a partir do glicerol [28]. Estudos mostram a produção de ácido fórmico pela oxidação seletiva do glicerol utilizando catalisadores de $\text{Ru}(\text{OH})_4$ imobilizado em grafeno, na presença de FeCl_3 , fornecendo 96% de conversão e 53% de rendimento [29]. Há também

catalisadores do tipo hidrotalcitas imobilizadas com Cu, Ni e Al capazes de promover a conversão de 32% de glicerol em meio alcalino sob fluxo de 60 mL/min de O₂ gerando 30% de oxidação seletiva à ácido fórmico [30]. Recentemente, nosso grupo desenvolveu catalisadores a base de compostos de nióbio, obtendo boa produção de ácido fórmico a partir do glicerol [31].

1.2.2 *Aplicações tecnológicas vinculadas à glicerina*

Através de um levantamento na base de dados de patentes no site do Instituto de Propriedade Intelectual, INPI [32], consegue-se obter um vasto número de processos utilizando a palavra-chave glicerina. A proteção intelectual da glicerina engloba desde o desenvolvimento de catalisadores, reagentes e os processos químicos industriais. O acervo de patentes relacionados à glicerina merece destaque no processo de produção do biodiesel, uma vez que é um subproduto majoritário [33-35]. É relatado na base de dados o *know how* da transformação de glicerina em ácido fórmico a partir da sua oxidação hidrotérmica utilizando quantidades relativas entre 100 a 350% de agentes oxidantes, podendo ser oxigênio molecular ou H₂O₂ em temperaturas na faixa de 150° a 450°C sob sistema com pressão igual ou maior que a pressão de vapor da glicerina. O processo de síntese de glicerol também é relatado utilizando como precursor de partida uma solução de álcool alílico e ácido peracético em solvente orgânico entre 20° a 110°C [36]. A síntese do glicerol se diferencia dos demais, pois a dificuldade maior está em promover a desoxigenação da biomassa para transformá-la em substâncias químicas de mercado e combustíveis verdes (que são combustíveis obtidos por processos ambientalmente seguros e sustentáveis) [34]. É relatado uso de éteres cíclicos como aditivo de biocombustíveis a partir de rotas contendo a glicerina com o auxílio de catalisadores ácidos, por exemplo, catalisadores zeolíticos [37]. O ácido acrílico proveniente da glicerina também possui um grande número de patentes sendo reivindicadas [38-40], elas variam desde os processos e equipamentos industriais até a utilização de diferentes catalisadores [41]. A rota química de obtenção do ácido acrílico necessita passar pela acroleína, utilizando catalisadores ácidos capazes de promover a desidratação da glicerina. Os mais comuns são aluminas que possuem

essas características de acidez ou mesmo o nióbio [42]. Os catalisadores de nióbio são utilizados para desidratar a glicerina e produzir acroleína e ácido acrílico, o que se tem relatado é a variação dos processos de síntese do catalisador. As modificações mais comuns estão nos tratamentos hidrotérmicos empregados, cujas temperaturas variam de 50 a 200°C e tempos de 1 a 300 horas [43].

1.2.3 Catalisadores de Nióbio

Para reações com glicerina observa-se que compostos baseados em Nb_2O_5 têm recebido especial atenção da comunidade científica. Os bons resultados de atividade catalítica dos compostos de nióbio tem sido obtidos, particularmente, devido à elevada acidez e tolerância à água. O óxido Nb_2O_5 tem sido utilizado como catalisador em reações de desidratação, hidratação, esterificação, eterificação, hidrólise, epoxidação, condensação, desidrogenação, alquilação, fotoquímica, eletroquímica, polimerização e reações de oxidação [44-51].

Entre outras propriedades, os compostos de nióbio tem sido empregados como dispositivos para armazenamento de energia [52]. Com a intercalação de íons Li^+ em filmes de nanocristal ortorrômbico ou nos mesoporos do Nb_2O_5 (Fig. 3) causa uma melhora nas propriedades elétricas do material. A eletroquímica está comumente associada às reações redox reversíveis na superfície ou próximas dessa região, um fato interessante no que diz respeito aos fenômenos catalíticos [52].

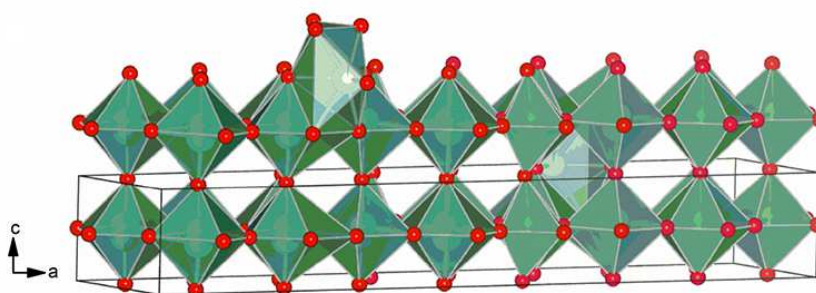


Figura 3. Estrutura do Nb_2O_5 (esferas vermelhas=oxigênio; esferas internas verdes=nióbio).

Os materiais de nióbio exibem propriedades especialmente importantes para uma boa qualidade do catalisador, como estabilidade, forte interação metal suporte (SMSI), que os compostos de elementos vizinhos (V, Zr, Mo) na tabela periódica não

possuem. Além disso, aumentam significativamente a seletividade nas reações e prolongam o tempo de vida do catalisador, mesmo presente em pequenas quantidades nos catalisadores suportados ou mássicos [53]. Estudos de óxidos mistos de Nb-Zr conferem significativa estabilidade ao catalisador, com menor formação de coque e bons valores de conversão e seletividade frente aos materiais do tipo heteropoliácidos ($H_3PW_{12}O_{40}$) e WO_3/ZrO_2 [54,55].

A formação de grupos Nb(O-O) e Ta(O-O) em óxidos e o papel da ativação por peróxidos de hidrogênio é relatado nas reações de oxidação de glicerol [56]. As comprovadas propriedades catalíticas da nióbia e sua dispobilidade tornam justificável o grande interesse no estudo do comportamento desse material nas reações com a glicerina na obtenção de produtos de plataforma como ácido fórmico, álcool alílico e éteres de glicerina.

1.2.4 Catalisadores de Vanádio

A utilização de catalisadores de óxido de vanádio em reações de oxidação é relatada há mais de cem anos. Por exemplo, na oxidação de dióxido de enxofre à trióxido de enxofre para produção de ácido sulfúrico foi descoberto por Meyers em 1899. A mistura de óxidos de vanádio com outros óxidos tem sido estudada na conversão de substratos orgânicos, a fim de se obter maiores rendimentos. Em 1960, os estudos com catalisadores V_2O_5/TiO_2 mostraram que era possível obter anidrido ftálico a partir da oxidação do o-xileno com excelentes resultados. Contemporâneo a essa reação foram feitos estudos com V_2O_5/Al_2O_3 e V_2O_5/TiO_2 para oxidação seletiva de alquil piridinas em ácido nicotínico e derivados para produção de complexos de vitamina B [57].

Diversos estudos de caracterização de catalisadores foram usados para compreender a relação entre estrutura dos materiais e atividade catalítica. A caracterização por espectroscopia Raman revela que uma monocamada de vanádia dispersa na superfície do suporte (Fig. 4) é mais ativa nas reações de oxidação que partículas de V_2O_5 acima dessa monocamada [57].

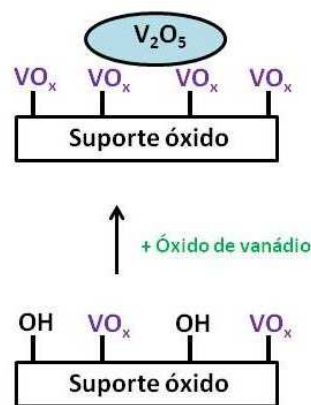


Figura 4. Representação de formação de nanopartículas de V_2O_5 sobre a monocamada de vanádia [57].

A possibilidade de haver estruturas de vanádio em camadas está relacionada com a mobilidade superficial do óxido em virtude do seu baixo ponto de fusão 595 °C e a correspondente temperatura baixa de Tamman ~ 200 °C, momento em que os átomos da superfície começam a se difundir [57].

Um estudo realizado com promotores considerando uma família de catalisadores multifuncionais de antimoniato com vanádio, óxidos de V-Sb, mostrou ser capaz de sintetizar acrilonitrila a partir de propano. A novidade foi a introdução de nióbio em sistemas óxidos V-Sb com objetivo de induzir interações entre Nb e V. As consequências dessa modificação permitiram gerar vacâncias catiônicas fundamentais na catálise de reações com transferência de elétrons. A formação de ligações entre Nb-O-V foi capaz de melhorar a atividade catalítica aumentando a seletividade para acrilonitrila [58,59].

Relatos sobre a utilização de complexos contendo vanádio são interessantes na oxidação de ligações C-H de álcoois e olefinas. É conhecida a habilidade que os compostos de vanádio tem de transferir um oxigênio em reações de epoxidação ou átomo de halogênio para olefinas [60].

Na mesma linha das reações de oxidação, trabalhos mostraram a oxidesidratação de glicerol em fase gasosa catalisada por óxidos mistos de Mo/V ou W/V contendo sítios de acidez em reator de fluxo contínuo de leito fixo. A conversão de glicerol por esse sistema promoveu rendimento de 20% de ácido acrílico e 21%

de ácido acético em temperatura de 300 °C, a acroleína também foi observada entre esses produtos [61].

1.2.6 Ácido fórmico, álcool alílico e acetona

A obtenção de substâncias químicas por novas rotas é assunto de grande interesse econômico e ambiental, com intensa atuação da catálise. A produção de ácido fórmico, acetona e álcool alílico ainda são fortemente dependentes do petróleo e seus derivados, cujos recursos são não renováveis. Com o tratamento adequado da glicerina residual, sub-produto do biodiesel, é possível obter as três substâncias através de reações catalisadas utilizando materiais contendo elementos como nióbio e vanádio em virtude de suas características ácidas e oxidantes.

O álcool alílico se destaca por ser considerado matéria prima base para produção de materiais plásticos e acrilatos. Em 2014, o comércio mundial de polímeros acrilato movimentou uma economia de US\$ 16,4 bilhões de dólares, com a Alemanha liderando as exportações em 17% desse volume e a China foi o maior comprador mundial com 12%. O Brasil importou 2,5% da produção mundial de poliácrlatos, cujo valor foi de US\$ 412 milhões de dólares [62]. Atualmente a produção de álcool alílico apresenta forte dependência do propileno, um insumo abundante nas frações leves do petróleo [63].

A acetona merece destaque por ser considerada uma matéria-prima muito comum na indústria química. O fato é comprovado pelo seu mercado da ordem de US\$ 2,17 bilhões de dólares [62]. No ano de 2014, o Brasil importou US\$ 46,3 milhões de dólares do insumo, que possui principal utilização como solvente e como precursor para gerar o metacrilato de metila e o bisfenol, ambos necessários para a síntese de plásticos policarbonatos. A produção mundial de acetona nos dias de hoje é baseada em derivados do petróleo e é acoplada ao processo de cumeno que consiste na produção de fenol [64,65].

A produção do ácido fórmico a partir do metano (Fig. 5) é relatada tanto pela indústria como na literatura científica [66,67]. Dentre os materiais utilizados na produção desse ácido orgânico é relatado a oxidação de hidrocarbonetos simples através do emprego de compostos de vanádio em presença de H₂O₂ [68]. O ácido

fórmico também pode ser obtido a partir de reações com glicerol utilizando metais nobres, seja por meio da catálise homogênea ou heterogênea.

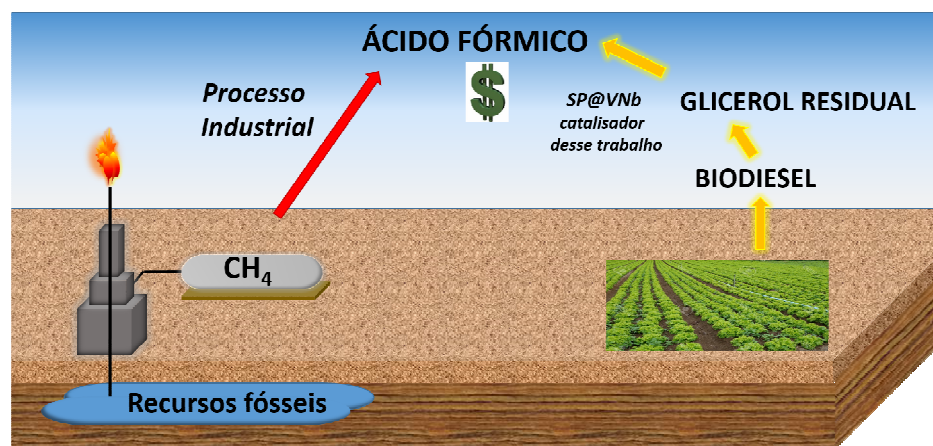


Figura 5. Obtenção sustentável do ácido fórmico a partir da glicerina residual.

O ácido fórmico possui um mercado da ordem de US\$ 303,0 milhões de dólares, menor se comparado ao álcool alílico e acetona, com o preço da tonelada em torno de US\$ 830,0 (90% v/v) [69]. A transformação do glicerol em ácido fórmico pode ser alcançada através da reação de oxidação com o uso de catalisadores de nióbio e vanádio com auxílio de peróxido de hidrogênio. A solução de peróxido de hidrogênio (35% v/v), que atualmente custa cerca de US\$ 360,0/ton [70], é muito útil para ativação do nióbio e vanádio através da formação de grupos oxidantes do tipo MOO* (M=Nb ou V) na superfície dos catalisadores [71]. A reação da glicerina residual catalisada pelos metais de transição como nióbio e vanádio – ambos de características ácidas e levemente ácidas respectivamente – quando ativados com peróxido de hidrogênio são interessantes para oxidação do glicerol, além de ser uma reação interessante do ponto de vista econômico em virtude do custo, apresenta uma solução para redução de um resíduo de origem industrial.

Na Tabela 2 encontram-se alguns valores de produtos que podem ser obtidos a partir das reações com a glicerina residual encontrados em sites globais de venda de produtos químicos [71-73].

Tabela 2. Valores de mercado de algumas substâncias.

Substância	Massa/ton	Preço/US\$*
Glicerina residual#	1,0	144,45
Ácido fórmico (85%)	1,0	770,00
Acroleína (97%)	1,0	1900,00
Ácido Acrílico (99%)	1,0	1800,00

Substância	Volume/L	Preço/US\$#
Acetona (98%)	1,0	8,0
Álcool alílico (98,5%)	1,0	120,00
1,4-Dioxano (99,9%)	1,0	155,00
Glicerol (99,5%)	1,0	7,00

*Valores cotados no site Alibaba [70,71].

Valores cotados no site Sigma-Aldrich [72].

#Cotação do site BiodieselBR [73].

Portanto, novas rotas alternativas para produção de ácido fórmico e álcool alílico reaproveitando a glicerina loira proveniente da transesterificação de óleos vegetais como matéria prima são alternativas interessantes do ponto de vista acadêmico, econômico e ambiental.

1.3 Referências

- [1] Cherubini, F. *Energ. Convers. Manage.* **2010**, 51, p. 1412.
- [2] Sustainable Development – Disponível em: <http://sustainabledevelopment.un.org/csd.html?utm_source=OldRedirect&utm_medium=redirect&utm_content=dsd&utm_campaign>, Acesso em: 27 out. 2014.
- [3] Santos, A. M.; "Análise do Potencial do Biodiesel de Dendê para a Geração Elétrica em Sistemas Isolados da Amazônia. Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2008**, p. 131.
- [4] Governo Federal – Ministério de Minas e Energia - Lei 613/2015, Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/sancionada-lei-que-eleva-percentual-de-biodiesel-ao-oleo-diesel-para-8->, Acessado em: 12 jul. 2016.

- [5] Ministério de Minas e Energia – Secretaria do petróleo, gás natural e combustíveis renováveis - Boletim mensal dos combustíveis renováveis, Ed. 24 – Dez. 2009.
- [6] BIOMERCADO - Centro de Referência da Cadeia de Produção de Biocombustíveis Para Agricultura Familiar – Disponível em : <http://biomercado.com.br/>>, Acessado em: 13 set. 2016.
- [7] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=72237&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebu st=1414178187671>>, Acessado em: 24 out. 2014.
- [8] Norma ASTM - Disponível em: <<http://enterprise2.astm.org/DOWNLOAD/D6751.1207480-1.pdf>>, Acessado em: 24 out. 2014.
- [9] European Committee of Standardization, Disponível em: <http://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0:::FSP_PROJECT,FSP_ORG_ID:40952,6003&cs=10F56DF425566EEE12AA1FF056F880E17>, Acessado em: 24 out. 2014.
- [10] Mah, S. K.; Chang, C. C. H.; Wu, T. Y.; Chai, S. P., *Desalination*, **2014**, 352, p. 66.
- [11] Jenck, J. F.; Agterberg, F.; Droescher, M. J. *Green. Chem.* **2004**, 6, p. 544.
- [12] G. Sánchez , B.Z. Dlugogorski , E.M. Kennedy, M. Stockenhuber, *Appl. Catal. A – Gen.*, **2016**, 509, p. 130.
- [13] M. Kapkowski, W. Ambrozkiewicz, T. Siudyga, R. Sitko, J. Szade, J. Klimontko, K. Balin, J. Lelątko, J. Polanski, *Appl. Catal. B- Environ.*, **2017**, 202, p. 335.
- [14] C. Zhang, T. Wang, X. Liu, Y. Ding, *J. Mol. Catal. A- Chem.*, **2016**, 424, p. 91.
- [15] A. Seretis, P. Tsiakaras, *Fuel Process. Technol.*, **2016**, 142, p. 135.
- [16] Canal Bioenergia, Disponível em: <<http://www.canalbioenergia.com.br/secao.php?idSecao=341>>, Acessado em: 01 dez. 2014.
- [17] The Observatory of Economic Complexity – Disponível em: <http://atlas.media.mit.edu/en/visualize/tree_map/hs92/export/bra/show/152090/2014/>, Acessado em 13 set. 2016.
- [18] Nair, G. S.; Adrijanto, E.; Alsalmé, A.; Kozhevnikov, I.V.; Cooke, D. J.; Brown, D. R.; Shiju, N.R. *Catalysis Science & Technology*, **2012**, 2, p. 1173.

- [19] Garcia, N.; García-García P.; Fernández-Rodríguez, M. A.; Garcia, D.; Pedrosa, M. R.; Arnáiz F. J.; Sanz R., *Green Chemistry*, **2013**, *15*, p. 999.
- [20] Pagliaro, M.; Rossi, M.; **The Future of Glicerol**, 2nd ed. Cambridge, RSC Green Chemistry, 2010.
- [21] E. Gallegos-Suarez, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, A. Arcoya, *Chem. Eng. J.*, **2015**, *262*, p. 326.
- [22] Mota, C. J. A.; Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C., *Quím. Nova*, 2009, *32*, p. 639.
- [23] Zhao, C; Wachs, I. E; *Catalysis Today*, **2006**, *118*, p. 332.
- [24] Schüth, F.; Liu, Y.; Tüysüz, H.; Jia, C. J.; Schwickardi, M.; Rinaldi, R.; Lu, A. H.; Schmidt, W., *Chemical Communication*, **2010**, *46*, p. 1238.
- [25] Nouredini, H. **Process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below 32°F**, Patente: **US6174501**.
- [26] Masuda, T.; Konaka, A.; Tago, T.; Yoshikawa, T.; Nakamura, A., *Applied Catalysis B: Environmental*, **2014**, *146*, p. 267.
- [27] Laurency, G.; Martin Grasemann, M., *Energy Environmental Science*, **2012**, *5*, p. 8171.
- [28] Pullanikat, P.; Lee, J. H.; Yoo, K. S.; Jung, K. W., *Tetrahedron Letters*, **2013**, *54*, p. 4463.
- [29] Xu, J.; Zhao, Y.; Xu, H.; Zhang, H.; Yu, B.; Hao, L.; Liu, Z., *Applied Catalysis B: Environmental*, **2014**, *154–155*, p. 267.
- [30] Wang, X.; Wu, G.; Huang, Y.; Liu, X.; Zhang, F.; Ding, K.; Yang X., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2013**, *379*, p. 185.
- [31] Oliveira, H. S.; Souza, P. P.; Oliveira, L. C. A.; *Catal. Today*, 2016, *XX*, p. 1 (*In press*).
- [32] Governo Federal - Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços – Disponível em: <<http://www.inpi.gov.br/>>, Acessado em: 12 jul. 2016.
- [33] Nicolosi, G.; Drago, C.; Liotta, L. F.; La Parola, V.; Testa, M. L., *One-pot process for the production of biodiesel and glycerol ether mixtures useful as biofuels*. **2014**, Patente: n°. WO 2014122579.
- [34] Bergman, R.G.; Ellman, J. A.; Rebollo, E. A.; Marsden, P. C.; *Method of converting a polyol to an olefin*. **2012**, Patente: US 8273926 B2.

- [35] Zhang, Y.; Zheng, S.; Zhou, X.; Zhang, M.; Zhou, J.; *Process for producing formic acid by hydrothermal oxidation reaction with glycerol and their equipment*, **2013** - Patente: US 2013/0035507 A1.
- [36] Liao, H. P.; Smith, L. A.; Tuemmler, W. B.; *Conversion of allyl alcohol to glycerol*. **1969**, Patente: US3454655.
- [37] Truitt, M. J.; *Condensation of glycols to produce biofuels*, **2012** - Patente: US2012/0144733.
- [38] Dubois, J. L.; *Method for synthesizing acrolein from glycerol*, **2012** - Patente: US2012/0283479 A1.
- [39] Dubois, J. L.; Patience, G.; *Method for preparing acrylic acid from glycerol*, **2007**, Patente: n°. US 8212070 B2.
- [40] Dubois, J. L.; Magatani, Y.; Okumura, K.; *Process for manufacturing acrolein or acrylic acid from glycerin*, **2009**, Patente: n°. WO 2009128555 A3.
- [41] Chapman, J.; Locke, A.; Nagaki, D.; Peterson, C.; Scates, M.; Weiner, H.; *Catalysts for producing acrylic acids and acrylates*, **2012** - Patente: WO 2012/154396 A1.
- [42] T. Kitano, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, *Chemphyschem*, **2013**, 14, p. 2560.
- [43] Ueda, W.; Magatani, Y.; Okumura, K.; Kawaguchi, T.; *Novel Glycerol Dehydration Catalyst and Production Method Therefor*, **2013** - Patente: US2013/0303801 A1.
- [44] Gallo, A.; Tiozzo, C.; Psaro, R.; Carniato, F.; Guidotti, M.; *Journal of Catalysis* **2013**, 298, p. 77.
- [45] Trejda, M.; Strawicka, K.; Dubinska, A.; Ziolk, M.; *Catalysis Today* **2012**, 187, p. 129.
- [46] Nowak, I., Ziolk, M., *Chemical Reviews* **1999**, 99, p. 3603.
- [47] Chagas, P.; Oliveira, H. S.; Mambrini, R.; Le Hyaric, M.; Almeida, M. V.; Oliveira, L. C. A.; *Applied Catalysis A: General* **2013**, 454, p. 82.
- [48] Tanabe, K.; Okazaki, S.; *Applied Catalysis A: General* **1995**, 133, p. 191.
- [49] Abdel-Rehim, M. A.; Santos, A. C. B.; Camorim, V. L. L.; Faro JR, A. C. *Applied Catalysis A: General*, **2006**, 305, p. 112.

- [50] Prado, A. G. S.; Bolzon, L. B.; Pedroso, C. P.; Moura, A. O.; Costa, L. L. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2008**, *82*, p. 219.
- [51] Silva, A. C.; Carvalho, K. T.; Gonçalves, M.; Oliveira, L.C.A., . *Química Nova*, **2007**, *32*, p. 1373.
- [52] Augustyn, V.; Come, J.; Lowe, M. A.; Kim, J. W.; Taberna, P. L.; Tolbert, S. H.; Abruña, H. D.; Simon, P.; Dunn, B. *Nature Materials*, **2013**, *12*, p. 518.
- [53] C. Tiozzo, C. Palumbo, R. Psaro, C. Bisio, F. Carniato, A. Gervasini, P. Carniti, M. Guidotti, *Inor. Chim. Acta*, **2015**, 431, p. 190.
- [54] B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, F. Dumeignil, *Chemsuschem*, **2009**, *2*, p. 719.
- [55] Massa, M.; Andersson, A.; Finocchio, E.; Busca, G.; Lenrick, F.; Wallenberg, L. R., *Journal of Catalysis*, **2013**, *297*, p. 93.
- [56] Ziolk, M.; Sobczak, I.; Decyk, P.; Wolski, L., *Catalysis Communications*, **2013**, *37*, p. 85.
- [57] Wachs, I. E. *Dalton Transactions*, **2013**, *42*, p. 11762.
- [58] Guerrero-Peres, M. O.; Banares, M. A., *Catalysis Today*, **2009**, *142*, p. 245.
- [59] Guerrero-Peres, M. O.; Fierro, J. L. G.; Banares, M. A., *Catalysis Today*, **2003**, *78*, p. 387.
- [60] Xia, J.B.; Cormier, K. W.; Chen, C.; *Chemical Science*, **2012**, *3*, p. 2240.
- [61] Shen, L.; Yin, H.; Wang, A.; Lu, X.; Zhang, C., *Chemical Engineering Journal*, **2014**, *244*, p. 168.
- [62] The Observatory of Economic Complexity – Disponível em: <http://atlas.media.mit.edu/en/profile/hs92/3906/>>, Acessado em 16 set. 2016.
- [63] He, J.; Zhai, Q.; Zhang, Q.; Deng, W.; Wang, Y., *Journal of Catalysis*, **2013**, *299*, p. 53.
- [64] Hoffmeister, S.; Gerdorf, M.; Bengelsdorf, F. R.; Linder, S.; Flüchter, S. Öztürk, H.; Blümke, W.; May, A.; Fischer, R.-J.; Bahl, H. Dürre, P.; *Metab. Eng.* **2016**, *36* p. 37.
- [65] The Observatory of Economic Complexity – Disponível em: <<http://atlas.media.mit.edu/en/profile/hs92/291411/>>, Acessado em 16 set. 2016.
- [66] ARUTYUNOV, Vladimir. **Direct Methane to Methanol – Foundations and Prospects of the Process**. 1 ed. Amsterdam: Editora Elsevier, 2014. p. 303.

- [67] Rahman, A. K. M. L.; Kumashiro, M.; Ishihara, T., *Catal. Comm.*, **2011**, *12*, p. 1198.
- [68] Wei, X.; Ye, L.; Yuan, Y., *Journal of Natural Gas Chemistry*, **2009**, *18*, p. 295.
- [69] Souza, J. P.; Melo, T.; Oliveira, M. A. L.; Paniago, R. M.; Souza, P. P.; Oliveira, L. C. A., *Applied Catalysis A – General*, **2012**, *443-444*, p. 153.
- [70] Alibaba Global Trade Website – Disponível em: <<http://portuguese.alibaba.com/trade/search?SearchText=%C3%A1cido+f%C3%B3rmico&selectedTab=products>>, Acessado em: 12 jul. 2016.
- [71] Alibaba Global Trade Website – Disponível em: <<http://portuguese.alibaba.com/trade/search?SearchText=peroxido+de+hidrog%C3%AAnio&selectedTab=products>>, Acessado em: 12 jul. 2016.
- [72] Sigma Aldrich – Estados Unidos da América, Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?interface=All&term=acrolein&N=0&mode=match%20partialmax&focus=product&lang=en®ion=US>>, Acessado em: 15 set. 2016.
- [73] Revista Biodiesel Br – Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/agostomaiorvolumeexportadoglicerinaano130916.Html>>, Acessado em 10 out. 2016.

CAPÍTULO 2. Parte experimental

2.1 Preparação dos catalisadores

Foram realizadas diferentes formas de preparo para obtenção dos catalisadores de nióbio e vanádio, com o objetivo de melhorar as propriedades texturais e, principalmente, expor as fases ativas desses elementos e ao mesmo tempo evitar a lixiviação dos mesmos. Os catalisadores foram divididos em três principais grupos. Na primeira parte, os centros ativos foram obtidos por precipitação quase simultânea dos elementos, na segunda parte foi utilizado um suporte misto de sílica e óxido de nióbio e por último os centros ativos foram depositados sobre um suporte de alumina.

2.1.1 Catalisadores de nióbio, vanádio e sílica

- Síntese do catalisadores Nb, Nb-Si e Nb-Si-V

Para a síntese de catalisador Nb foi pesado 9,8 g de surfactante, brometo de cetiltrimetilamônio, $C_{19}H_{42}BrN$, (27.0mmol; Vetec) que foi dissolvido em 100 mL de água destilada. 2,9 g de cloreto de nióbio, $NbCl_5$ (11,0 mmol; Sigma-Aldrich) foi dissolvido em 8,0 mL de etanol em um balão diferente, após a dissolução do conteúdo de nióbio foi adicionado na solução contendo o surfactante e foi agitado durante 20 min. 2,4 g de micro-peletes de hidróxido de sódio (60.0mmol; VETEC) foram adicionadas completamente à solução até valor de pH de 7,0. O balão ficou em agitação e aquecimento a 70 °C durante 30 min. O sólido foi lavado com água destilada, centrifugado, seco em forno a 120 °C durante a noite, macerado em almofariz e calcinado a 550 °C a uma rampa de 10 °C/min durante 5 horas sob ar. O mesmo procedimento foi utilizado na preparação dos catalisadores Nb-Si e Nb-Si-V, incluindo a mesma quantidade de sal de nióbio. No caso do catalisador Nb-Si foi utilizado 3,7 ml de ortossilicato de tetraetila, $Si(OC_2H_5)_4$ (17,0 mmol; Sigma-Aldrich) foi gotejado num balão contendo Nb e o surfactante. Para a preparação do catalisador Nb-Si-V foi utilizado 1,5 g de sulfato de vanadila hidratado, $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ (9,2 mmol; Sigma-Aldrich), que foi dissolvido em 4,0 mL de água destilada e em seguida foi transferido para um frasco com nióbio, o surfactante e o ortossilicato de tetraetila.

2.1.2 Catalisador de vanádio e nióbio suportados em sílica (SiO_2)

- Síntese do catalisador NbSi1:1

Foram adicionados 0,100 mol de NaOH e 0,450 mol de (CTAB) Brometo de cetiltrimetilamônio (364,46 g/mol) simultaneamente em 300 mL de água destilada em um béquer de teflon de 600 mL que foram dissolvidos sob agitação magnética. Após a dissolução do surfactante foi adicionado lentamente 0,166 mol de (TEOS) Ortosilicato de tetraetila (208,33 g/mol) por aproximadamente 9 min com o auxílio de uma bureta. O sistema ficou sob agitação magnética por 24 horas sem aquecimento. O sólido branco obtido foi lavado com 10,0 L de água destilada [1], seco a 60°C por 5h. Em seguida foi separado 10,00 g do precursor que foi disperso em 100 mL de água sob agitação magnética num béquer de 500 mL por 30 min. Em um segundo béquer de 50 mL foram adicionados 20,0 mL de etanol PA, em seguida foi adicionado lentamente 0,054 mol de NbCl_5 (270,50 g/mol) até a completa solubilização do sal. A solução contendo o sal de nióbio foi vertida na solução contendo a dispersão do precursor. Então o sistema ficou sob agitação e aquecimento a 65°C até a evaporação completa da água. Por último o sólido obtido foi submetido a um tratamento térmico de ar sob rampa de aquecimento de 10 °C/min à 550°C por 5 horas.

- Síntese do NbSi1:1@V

Foram utilizados 4,00 g do suporte NbSi1:1 que foram dispersos, sob agitação mecânica com barra magnética, em 15,0 mL de água por 15 min em béquer de 100,0 mL. Num segundo béquer de 25 mL foi adicionado 4,15 mmol de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (253,0 g/mol) em 3,0 mL de água. Em seguida as soluções foram vertidas simultaneamente sobre a dispersão contendo o suporte NbSi1:1. O sistema ficou em agitação magnética e aquecimento por 70°C até a completa evaporação do solvente. O sólido obtido foi macerado com almofariz e pistilo e submetido à tratamento térmico de ar sob rampa de aquecimento de 10 °C/min à 550°C por 5 horas.

2.1.3 Catalisadores de vanádio e nióbio suportados em alumina (Al₂O₃)

- Catalisador SP

A alumina, um suporte comercial de óxido de alumínio hidratado PURAL® (Sasol North American) foi fornecido pela Petrobrás e nesse trabalho foi nomeado por SP. O suporte SP foi tratado termicamente em atmosfera de ar sob rampa de aquecimento de 10 °C/min à 300 °C/3h

- Preparo do SP@V

Foi pesado 3,00 g de SP, em seguida foram dispersos em 6,0 mL de água sob agitação magnética e sem aquecimento em béquer de 100 mL por 10 min. Em um segundo béquer foi adicionado 1,55 mmol de VOSO₄.5H₂O (253,0 g/mol) em 3,0 mL de água. Após a dissolução do sal de vanádio, o segundo béquer foi vertido no primeiro, nesse instante o aquecimento foi ligado e a temperatura ajustada para 70°C até a completa evaporação da solução, sob agitação magnética. Em seguida o material foi submetido à calcinação em 550°C/5h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

- Preparo do SP@VNb

Foram pesados 4,00 g de SP, que em seguida foi disperso em 8,0 mL de água sob agitação magnética e sem aquecimento em béquer de 100 mL por 10 min. Em um segundo béquer foi adicionado 2,08 mmol de VOSO₄.5H₂O (253,0 g/mol) em 4,0 mL de água. Em outro quarto béquer foi dissolvido 0,23 mmol de oxalato amoniacal de nióbio NH₄NbO(C₂H₄)₂(H₂O) (321,0 g/mol) em 1,5 mL de água. Após a dissolução dos sais os béqueres foram vertidos ao mesmo tempo no primeiro contendo a dispersão com SP, nesse instante o aquecimento foi ligado e a temperatura ajustada

para 70°C até a completa evaporação da solução, sob agitação magnética. Em seguida o material foi submetido à calcinação em 550°C/5h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

2.2 Análise físico-química dos catalisadores

As análises foram realizadas em grande parte no Departamento de Química (UFMG), algumas foram realizadas em outros institutos, conforme indicado a seguir.

2.2.1 Difração de raios X (DRX)

Os catalisadores foram analisados pela técnica de difração de raios X de pó (DRX). As medições das amostras foram efetuadas utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e velocidade de varredura de 4° min^{-1} na região de 2Θ entre $10-70^\circ$ em difratômetro Shimadzu, modelo XRD-7000 X-Ray. Para o estudo de identificação das fases cristalinas foi utilizado o programa Crystallographica Search-Match, versão 2.0.2.0, desenvolvido pelo Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD).

2.2.2 Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 à 77 K

As caracterizações texturais foram realizadas em um equipamento Autosorb IQ2 Quantachrome com obtenção de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 à 77 K; as amostras foram previamente desgaseificadas a 200° C por 8 horas; o volume total dos poros foi determinado em $P/P_0 = 0,95$; a distribuição do tamanho dos poros foi determinada pelo modelo DFT (*density functional theory*).

2.2.3 Determinação de acidez dos catalisadores

As análises de TPD- NH_3 foram realizadas em um equipamento PAEA 2910 Quimissorção (Micromeritics) equipado com um detector TCD; 0,05 g de catalisador foi pré-tratado por aquecimento a 400° C , a $10^\circ \text{ C min}^{-1}$ durante 120 min sob fluxo de hélio (50 ml min^{-1}), e, em seguida, a amostra foi exposta a 5 vol% de NH_3 -He (50 mL min^{-1}) durante 40 min a 60° C . Depois, os perfis de dessorção NH_3 foram obtidos

a uma taxa de aquecimento de $6\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. A quantificação dos sítios ácidos foi possível através da utilização de zeólita HMFI como material de referência.

2.2.4 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

As análises de espectroscopia de fotoeletrônica de raios X (XPS) foram realizadas no grupo do Prof. Emiel Hensen (Eindhoven-Holanda). Foi utilizado um espectrômetro de Thermo Scientific K-alfa, equipado com uma fonte monocromática de raios X e um ângulo de 180° de focagem dupla com analisador hemisférico e com um detector de 128 canais. Os espectros foram obtidos usando um ânodo de alumínio ($\text{Al K}\alpha = 1486,6\text{ eV}$) operando a 72 W e um tamanho de spot de $400\text{ }\mu\text{m}$. Durante a análise foram realizadas varreduras com energia constante de 200 eV . A pressão de fundo foi de $2 \times 10^{-9}\text{ mbar}$ e durante a medição $3 \times 10^{-7}\text{ mbar}$ Argônio por causa da fonte de feixe duplo de compensação de carga. A análise dos dados foi realizada utilizando software CasaXPS. A energia de ligação foi corrigida devido ao carregamento de superfície, tomando o pico de carbono C 1s contaminante como uma referência em $284,5\text{ eV}$.

2.2.5 Análise termogravimétrica (TG)

As medições para as análises térmicas foram realizadas em um equipamento Shimadzu termobalança-TGA50H a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de ar e fluxo de 50 ml min^{-1} , com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C .min}^{-1}$.

2.2.6 Microscopia eletrônica

As análises foram realizadas no Centro de Microscopia (UFMG). As partículas e morfologia foram investigados por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em microscópio modelo Tecnai G2-20 Super Twin FEI 200 kV e microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio modelo FEG – Quanta 200 FEI.

2.2.7 Análise elementar

Para a determinação de metais foi utilizado um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado Mass Spectrometer (ICP-MS nexion 300D,

PerkinElmer). As análises foram realizadas na UFVJM (Teófilo Otoni) pelo grupo dos professores Marcio Cesar e Jairo Lisboa. O equipamento foi instalado em uma sala limpa classe 1000. O ICP-MS foi operado com amostrador de Pt, ambos adquiridos da Perkin Elmer. Argônio 99,999% (White Martins, Brasil) também foi utilizado para a quantificação e foi monitorado os isótopos ^{51}V , ^{93}Nb e ^{28}Si .

2.3 Reações em batelada

Para as reações foram utilizadas glicerol residual e comercial PA, marca Vetec (>98%). O glicerol residual foi doado pela Petrobras - Divisão de Biocombustíveis, que foi obtido como subproduto do processo do biodiesel. As reações de desidratação/oxidação catalítica do glicerol residual foram realizadas em reator autoclave (Fig. 6) de capacidade 190 mL. Nas reações foram utilizadas as respectivas quantidades: 5 e 22% em volume de H_2O_2 (35 % v/v) para 95 e 78% em volume de glicerina loira, respectivamente. Os testes catalíticos foram realizados na faixa de temperatura entre 150, 200 e 250 °C [2].

Foram utilizados 50 e 100 mg de catalisador e as reações ocorreram sob sistema fechado com pressão autógena. A autoclave de 190 mL da marca Berghoff foi purgada com N_2 antes do início das reações.



Figura 6. Reator autoclave utilizado nas reações em batelada.

2.4 Reações em fluxo contínuo

A conversão da glicerina residual foi estudada através do sistema de reação em fluxo contínuo de leito fixo. O reator (Fig. 7) é constituído de aço inox 304, de dimensões 60 x 1,5 cm acoplado a um termopar de três zonas.

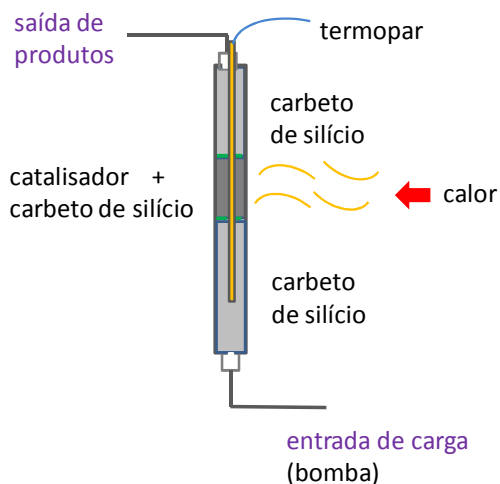


Figura 7. Esquema de reator em fluxo contínuo.

Para o preparo do reator foi utilizado carbeto de silício (espécie inerte para preenchimento do volume morto) de granulometria 46 mesh na porção inferior e superior ao leito catalítico. O leito catalítico foi preenchido com 55 mL (~85 g) de carbeto de silício (na porção superior), e com 30 mL (46 g) do mesmo material na porção inferior. O leito catalítico foi preparado utilizando 1,0 mL ou 0,6 g de catalisador diluído em 9,0 mL de carbeto de silício de granulometria 100 mesh. A velocidade espacial (WHSV) das reações foi estudada em 0,50 e 1,77 h⁻¹ [3]. A solução de carga foi armazenada em vaso de vidro com capacidade de 2,0 L que foi introduzida no reator com auxílio de uma bomba HPLC da marca Shimadzu modelo LC 20AT.

2.5 Análise dos produtos

2.5.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)

Os produtos da reação foram analisados em um equipamento GC-MS (Agilent) lotado no Cefet-MG através do Prof. Patterson Patricio. Os parâmetros para a análise de GC-MS foram: temperatura do injetor 200 °C, volume de injeção de 1,0 mL, o fluxo de 1,3 mL min⁻¹ e coluna HP-5 (5% polimetilfenil-siloxano). A rampa de aquecimento foi de 3 °C min⁻¹, a partir de 90 °C a 150 °C. Foi feita uma curva de calibração após a reação para quantificar o glicerol, ácido fórmico, álcool alílico, e acetona. Os demais produtos foram quantificados via distribuição das espécies que considera 100% todos produtos observados no cromatograma.

- Método para conversão de glicerol

O preparo da amostra para análise consiste em pipetar 0,20 mL da solução reacional, aproximadamente 0,20 g de amostra, em seguida é feito uma diluição em 10,0 mL de metanol grau HPLC. Novamente a amostra é diluída por um fator de 5x diretamente no *vial* do cromatógrafo.

- Método para os produtos da reação

O método consiste em identificar os produtos obtidos na reação. Para análise da amostra o material é analisado sem diluição com transferência direta de 1,0 mL do produto da reação no *vial* do cromatógrafo.

2.5.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ¹H)

Os experimentos de RMN de ¹H foram coletados num espectrômetro Bruker Avance 400MHz com sonda multinuclear inversa de 5mm a 300K com acesso ao software topspin 1.3[®]. Cada espectro foi adquirido utilizando uma programação de

pulso zg30, com duração de 10 min, com ns 32, td 65k, aq 4.1 s, swp20 ppm e d1 28s. Para processamento dos espectros foi aplicada uma linha de alargamento de 0,3 Hz para Transformada de Fourier. A fase e a linha base do espectro foram corrigidas manualmente e o sinal do 3-tetrametisilil-2,2,3,3,-propionato de sódio- d_4 (TSP- d_4) que foi calibrado em δ 0,00 ppm. As amostras foram preparadas da seguinte maneira: pipetou-se 200 microlitros de amostra e 400 microlitros de tampão de KH_2PO_4 em D_2O (pH = 6,0), contendo 0, 1 % do TSP- d_4 em seguida a solução foi transferida para o porta amostra.

2.6 Referências

- [1] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., *Nature*, **1992**, 359, p. 710.
- [2] Souza, J. P.; Melo, T.; Oliveira, M. A. L.; Paniago, R. M.; Souza, P. P.; Oliveira, L. C. A., *Applied Catalysis A – General*, **2012**, 443-444, p. 153.
- [3] Viswanadham, N.; Saxena, S. K., *Fuel*, **2013**, 103, p. 980.

CAPÍTULO 3. –Conversão de glicerina loira empregando catalisadores de nióbio, vanádio sobre sílica

3.1 Catalisadores de sílica dopados com vanádio e nióbio

3.1.1 *Resumo*

Catalisadores à base de sílica e com óxidos de nióbio e vanádio foram obtidos visando a conversão de glicerol comercial e glicerol residual para obter produtos químicos de alto valor agregado. Os catalisadores foram preparados com adição de base seguida de precipitação quase simultânea do nióbio, vanádio e sílica. As sílicas mesoporosas são conhecidas e muito utilizadas como suporte para metais de transição por apresentarem altos valores de área específica, que geralmente os metais não tem. Nessa parte houve a intenção de promover a dispersão dos elementos na estrutura cristalina através das ligações químicas Si-O-Nb ou Si-O-V na rede. Os materiais preparados foram caracterizados por análises físico-químicas como difração de raios X, microscopia eletrônica, análise elementar, área específica BET, espectroscopia de fotoelétrons de raios X, entre outras. Os óxidos dos metais de nióbio e de vanádio apresentam boa atividade catalítica. Entretanto os óxidos desses metais tendem a apresentar baixos valores de área específica, dessa forma, torna-se interessante a dispersão desses metais utilizando agentes direcionadores de síntese como os silicatos. Os silicatos mesoporosos, obtidos nesse capítulo, são conhecidos por apresentarem elevada área específica BET, além de possuírem um material com porosidade uniforme. A presença de Nb e V promoveu uma morfologia de nanobastões, gerando tamanho de partícula pequeno e aumentando a quantidade de nióbio exposto. Os resultados mostram que a presença de vanádio e nióbio melhora a conversão de glicerol (> 95%) com uma boa seletividade para o álcool alílico quando é utilizado glicerol comercial, ou acetona quando se utiliza glicerol residual. Os produtos das reações foram dependentes da origem do glicerol, uma vez que apresentaram seletividades distintas utilizando o mesmo catalisador.

3.1.2 Difração de raios X (DRX)

A estrutura cristalina dos catalisadores pode ser apresentada a partir da análise do padrão de difração de raios X (DRX) de pó conforme figura 8. O catalisador Nb-Si mostrou picos de difração similares aos observados na estrutura cristalina de sistema hexagonal em (2θ) 22,6, 28,4, 36,7, 46,3 e 55,3 °, de acordo com a base de dados (JCPDS 7-61), cujo padrão de difração é referente ao óxido Nb₂O₅. Os outros dois catalisadores Nb e Nb-Si-V apresentaram estruturas policristalinas. O padrão de DRX referente ao catalisador Nb apresentou polimorfismo, um de estrutura monoclinica Na₂Nb₄O₁₁ em (2θ) 22,5; 25,9; 29,8 e 32,3 ° (JCPDS40-60), e outro de fase Na₂Nb₈O₂₁ conforme (2θ) 34,7 e 37,7 ° (JCPDS 13-329). O DRX do catalisador Nb-Si-V mostrou picos de difração semelhantes ao padrão da fase Nb₁₈V₄O₅₅ em (2θ) 22,4; 29,8 e 32,2° (JCPDS 46-87). Através dos dados correlacionados das estruturas dos policristais óxidos, pode haver uma maior proporção de átomos de oxigênio na célula unitária, que tende a contribuir nas reações de oxidação devido à transferência de oxigênio lábil do catalisador para a molécula de glicerol [1]. Embora o preparo dos catalisadores tivesse a intenção de produzir estruturas contendo apenas óxidos puros (Nb₂O₅ ou V₂O₅) foram obtidas estruturas contendo sódio. O sódio presente se deve à etapa insuficiente de lavagem para sua remoção da solução pós etapa de precipitação com hidróxido de sódio.

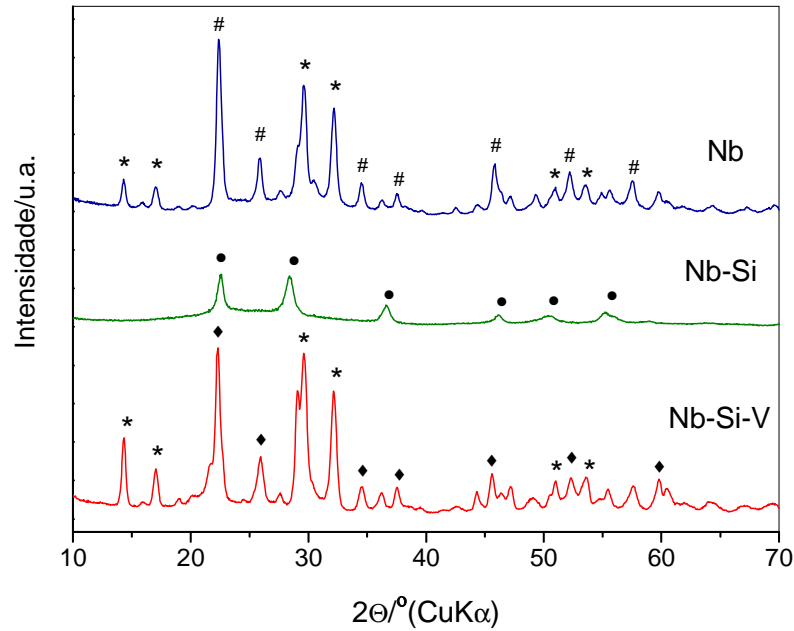


Figura 8. Padrão de DRX dos catalisadores Nb, Nb-Si e Nb-Si-V. (* $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, # $\text{Na}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$, • Nb_2O_5 , ♦ $\text{Nb}_{18}\text{V}_4\text{O}_{55}$)

3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura acoplado à detector de energia dispersiva (MEV-EDS)

A imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) na figura 9-a mostrou a presença de partículas aglomeradas (Nb) com baixa uniformidade. O emprego de ortosilicato de tetraetila promoveu morfologias mais definidas para os outros dois catalisadores. A morfologia esférica (Fig. 9-b) pode ser observada no catalisador (Nb-Si), que apresenta melhor regularidade de forma que o anterior. O catalisador (Nb-Si-V) apresentou morfologia bem diferente do material dos demais, com forma acicular (Fig. 9-c) sobre uma provável fase amorfa de sílica. Embora não apresente a mesma condição de síntese de nanobastões, a literatura relata que a presença de sais fundidos à temperatura de 800 °C contendo sódio ou potássio pode conduzir a formação de morfologias do tipo bastão em materiais de óxido de nióbio [2].

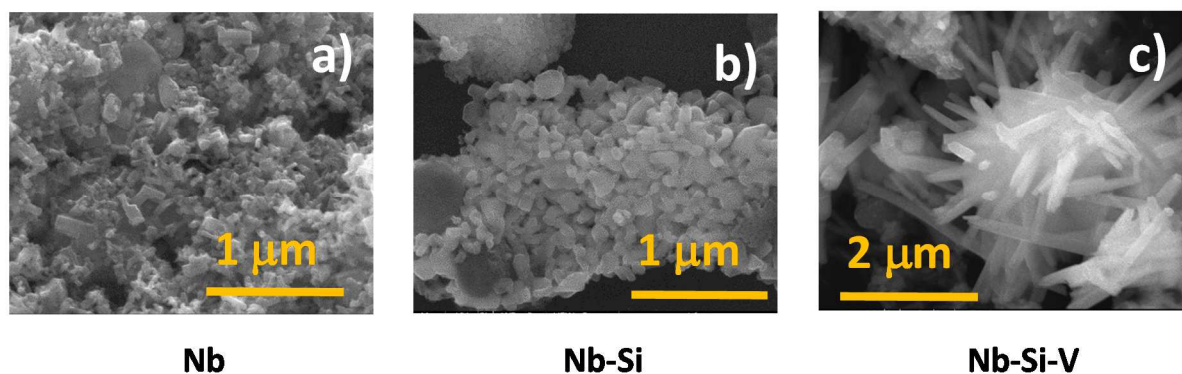


Figura 9. Imagens de MEV dos catalisadores Nb a), Nb-Si b) e Nb-Si-V c).

A microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) permite obter a determinação elementar dos catalisadores como mostrado na Figura 10. A presença dos principais elementos nióbio e oxigênio no catalisador (Nb) é observada (Fig. 10-a) através do espectro. É identificada a presença dos elementos nióbio e silício (Fig. 10-b) no catalisador Nb-Si. Os principais elementos vanádio, nióbio e silício (Fig. 10-c) foram observados pelo espectro de EDS para o catalisador Nb-Si-V.

O tamanho de partículas foi determinado com auxílio do programa de tratamento de imagens ImageJ [3]. Os dados foram obtidos através da contagem de mais de 100 partículas pelas imagens de MEV. O catalisador Nb (Fig. 10-d) apresentou uma distribuição de tamanho de partícula maior que os demais, centrada em 136 nm. A presença do silício ao Nb-Si promoveu numa redução na média de tamanho de partícula (Fig 10-e) comparada ao catalisador (Nb) com uma distribuição de tamanho em 46 nm. A adição simultânea de Nb e V no catalisador (Nb-Si-V) levou não somente a diminuição da dimensão das partículas (Fig. 10-f) como também originou uma distribuição bimodal centrada em 55 e 160 nm em virtude da sua morfologia acicular.

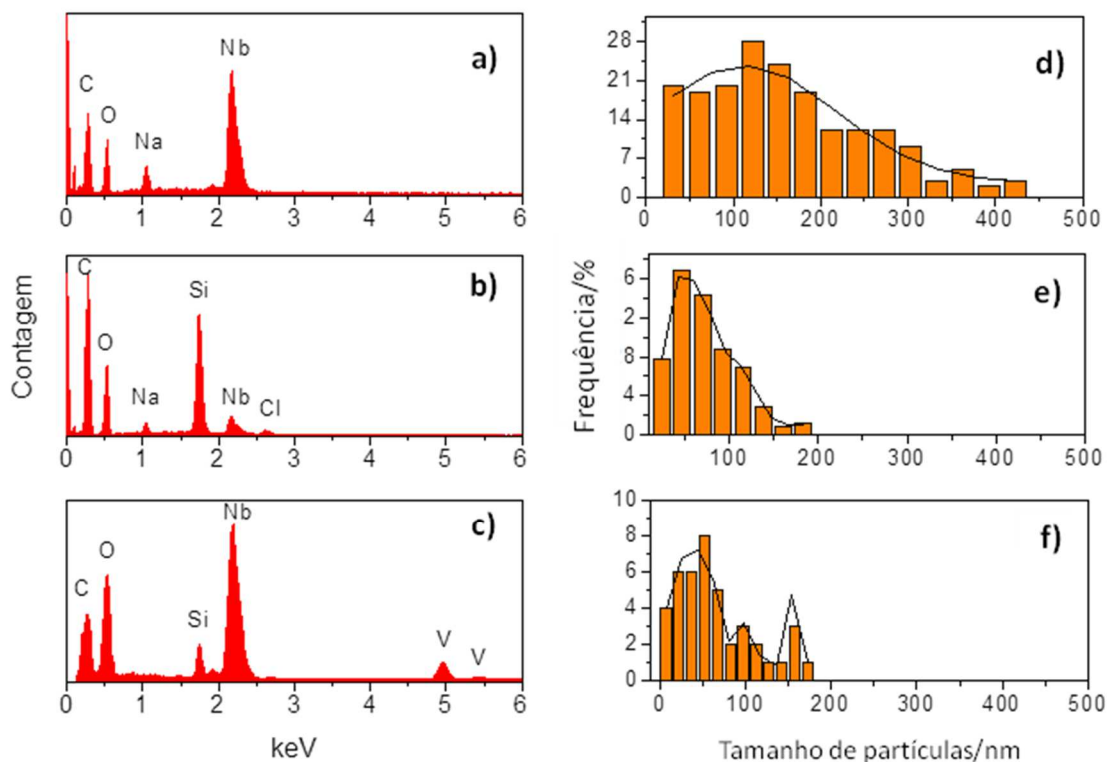


Figura 10. Espectroscopia de energia dispersiva (a), (b) e (c), e distribuição de tamanho de partículas (d), (e) e (f) dos catalisadores Nb, Nb-Si e Nb-Si-V respectivamente.

3.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM)

De maneira a investigar as estruturas em forma de bastão do catalisador Nb-Si-V foi utilizada microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM). A técnica permite identificar o espaçamento de planos periódicos na estrutura cristalina dos materiais. Conforme visto na Figura 11-a é observada a morfologia de bastões isolados das nanopartículas do catalisador contendo vanádio. Através da ampliação (Fig. 11-b) a estrutura do óxido $\text{Nb}_{18}\text{V}_4\text{O}_{55}$ mostrou estar presente, com auxílio do tratamento das imagens por ImageJ®, foram observados os espaçamentos planares $d_{(0\ 5\ 1)} = 0,348\text{ nm}$ e $d_{(2\ 0\ 0)} = 0,395\text{ nm}$ [4]. A estrutura do $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ também pode ser observada pela ampliação da imagem na Figura 11-d, através do espaçamento planar $d_{(0\ 1\ 0)} = 0,612\text{ nm}$ [5]. Os dados de HRTEM estão de acordo com os dados de difração de raios X uma vez que essas mesmas estruturas também foram

observadas pela técnica. Embora não fosse quantificada as fases cristalinas presentes no catalisador com a morfologia em bastonete podemos dizer que o resultado catalítico está fortemente vinculado aos planos aqui identificados.

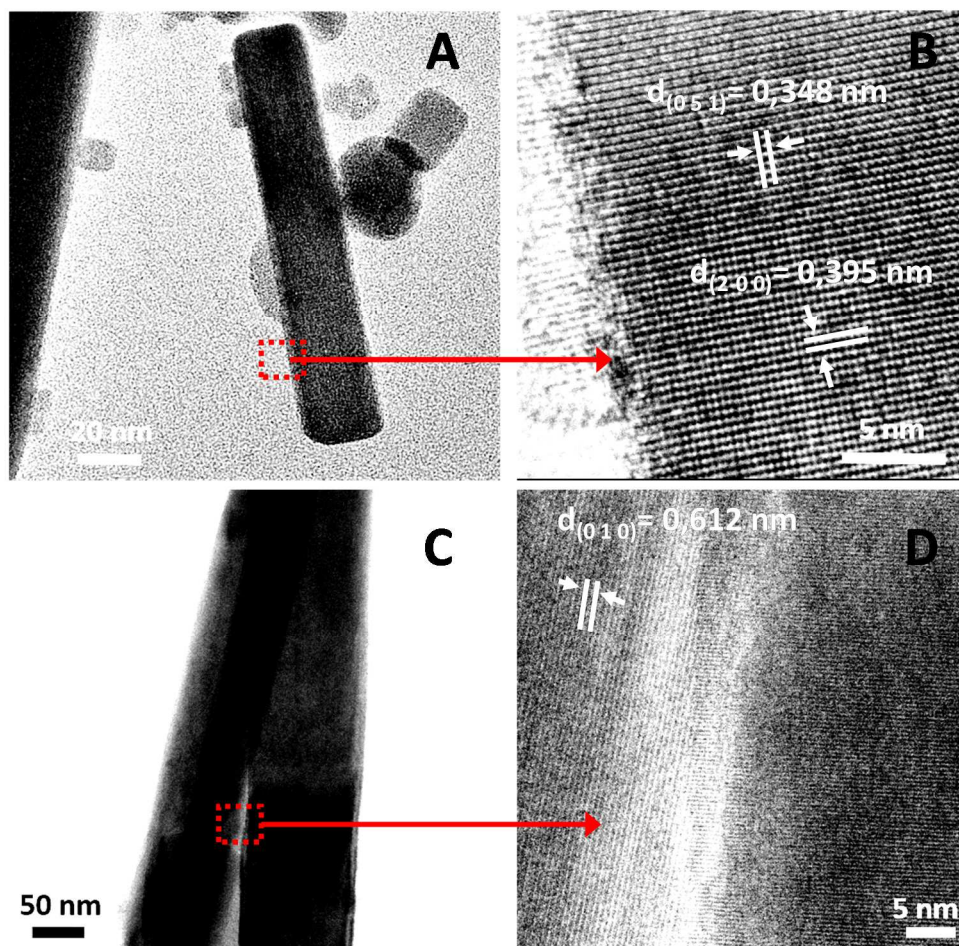


Figura 11. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução do catalisador Nb-Si-V.

3.1.5 Análise elementar de Nb e V

O teor dos metais que apresentam atividade catalítica foram determinados pela técnica de plasma indutivamente acoplado à espectrometria de massas (ICP-MS). Os valores experimentais desses elementos estão dispostos na tabela 3. Pelos dados obtidos experimentalmente encontram-se abaixo do esperado teórico e as possíveis causas podem estar relacionadas a alguns fatores. Dentre eles, podemos mencionar a precipitação incompleta de nióbio em pH 7, uma vez que parte do

nióbio em solução pode estar na forma coloidal e poderia ter ocorrido perda do metal durante o preparo; pode haver também presença de carbono remanescente no catalisador proveniente do surfactante da síntese que não foi completamente removido durante a calcinação. Todas situações citadas contribuem para um menor teor de nióbio e dos demais elementos analisados.

Embora o Nb-Si-V apresente o somatório do teor de metais ativos (nióbio e vanádio) de 10,4% (m/m), ainda é ligeiramente menor que 13,4% (m/m) de nióbio no catalisador Nb-Si. Entretanto o catalisador Nb-Si-V apresentou resultado de área específica BET mais interessante, o que pode ser um indicativo de metais ativos mais bem dispersos na superfície, conforme os dados da análise de adsorção/dessorção de N₂ a seguir.

Tabela 3. Teores de nióbio, silício e vanádio dos catalisadores por análise elementar utilizando ICP-MS.

Catalisadores	Nb		Si		V	
	Teor/% (m/m)					
	Exper.	Teór.	Exper.	Teór.	Exper.	Teór.
Nb	19,5	69,9	-	0	-	0
Nb-Si	13,4	41,1	7,1	24,8	-	0
Nb-Si-V	7,1	31,7	9,3	19,1	3,3	5,0

3.1.6 Adsorção e dessorção de N₂ à 77K

A análise de adsorção/dessorção de gás N₂ à 77K fornece informações de área específica BET e porosidade dos catalisadores. Os materiais apresentaram áreas específicas de 3, 23 e 243 m² g⁻¹ para os catalisadores Nb, Nb-Si e Nb-Si-V, respectivamente. O catalisador (Nb), contendo somente nióbio apresentou baixo valor de área específica, que é comum para este tipo de material [6]. A presença do dióxido de silício alterou o valor de área específica dos materiais, principalmente em Nb-Si-V. As propriedades texturais do catalisador contendo vanádio podem estar associadas à formação de poros interpartículas e também devido à morfologia acicular. Um aumento no valor de área específica torna o material promissor na atividade catalítica em função da maior disponibilidade de sítios ativos para as reações. É importante ressaltar que a área específica contribui, mas a reatividade do

catalisador depende da face cristalina exposta na superfície, e ela pode ser mais ou menos ativa devido a posição que esses átomos ocupam na superfície, a atividade é diferente para os átomos de borda de superfície, topo ou quina devido à diferente densidade eletrônica nessas regiões. O catalisador Nb-Si-V apresenta uma isoterma (Fig. 12-a) com perfil similar à isoterma do tipo IV (IUPAC) que indica presença de mesoporos, ou seja, poros na faixa entre 20 a 500 Å. A distribuição de poros (Fig. 12-b) indicou apenas a região de poros menores em região abaixo de 10 Å, que caracteriza poros do tamanho micro, e uma distribuição entre 20-30 Å mais larga para Nb-Si-V caracterizando presença de mesoporos.

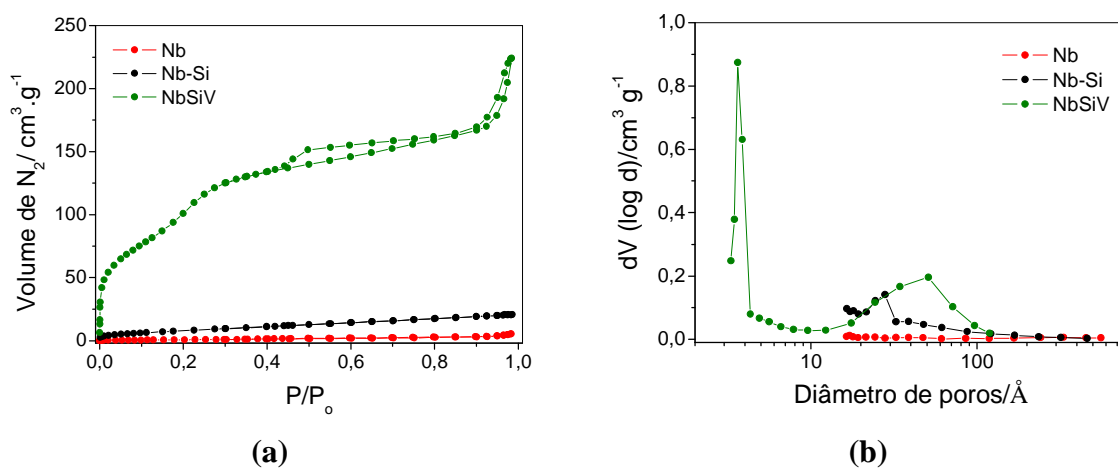


Figura 12. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores Nb, Nb-Si e Nb-Si-V (a) e distribuição de poros (b).

3.1.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A figura 13 mostra o espectro geral dos catalisadores com sinais atribuídos ao nióbio em Nb3d, Nb3p₁, e Nb3p₃, e também com sinais típicos de oxigênio O1s atribuídos ao óxido de nióbio [7] Além disso, pode-se observar o sinal de vanádio V2p (Nb-Si-V) e também de sódio presentes na superfície.

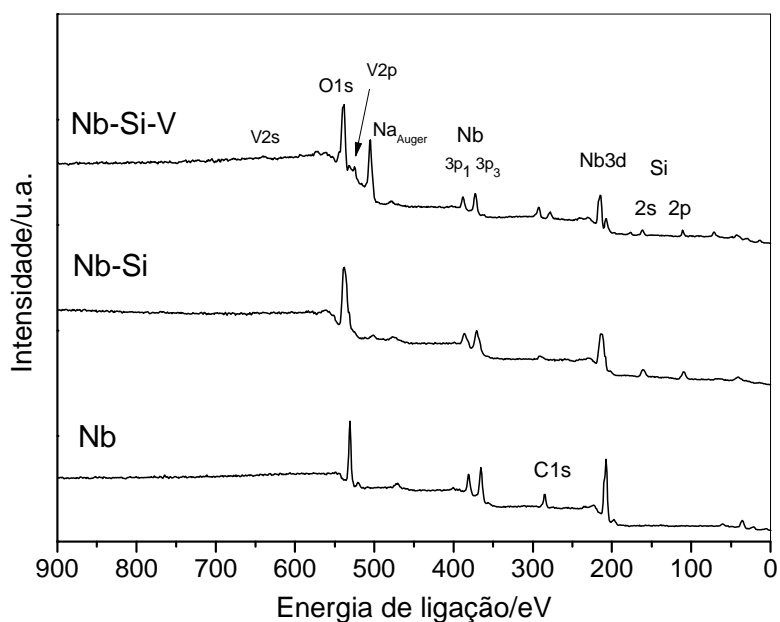


Figura 13. Espectro de fotoelétrons excitados por raios X dos catalisadores.

Na figura 14-a os espectros foram ampliados e tratados matematicamente por função gaussiana de forma a obter melhor resolução na região do Nb3d. O catalisador Nb tem dois sinais em 207,3 e 210,1 eV que foram observados pelo tratamento gráfico, que são relativos à espécie Nb⁵⁺. Há uma pequena variação na energia de ligação do espectro de nióbio que pode estar relacionada à presença de diferentes fases cristalinas no material para os catalisadores Nb-Si e Nb-Si-V [8]. Os sinais sofrem um deslocamento para 208,2 e 211,5 eV no catalisador Nb-Si que foram atribuídos a Nb₂O₅, uma vez que os dados de difração caracterizam apenas essa fase cristalina. Os sinais de 205,9 e 206,9 eV foram relacionados com a região de Nb3d do catalisador Nb-Si-V. A figura 14-b apresenta a região V2p no espectro. A presença de vanádio foi verificada em 516,2 eV, que pode ser atribuído à V³⁺ de V₂O₃. Pode ocorrer substituição isomórfica em curta extensão na estrutura da superfície, considerando que 5V³⁺ mols podem ser substituídos por 3Nb⁵⁺ para alcançar um equilíbrio de carga [9,10].

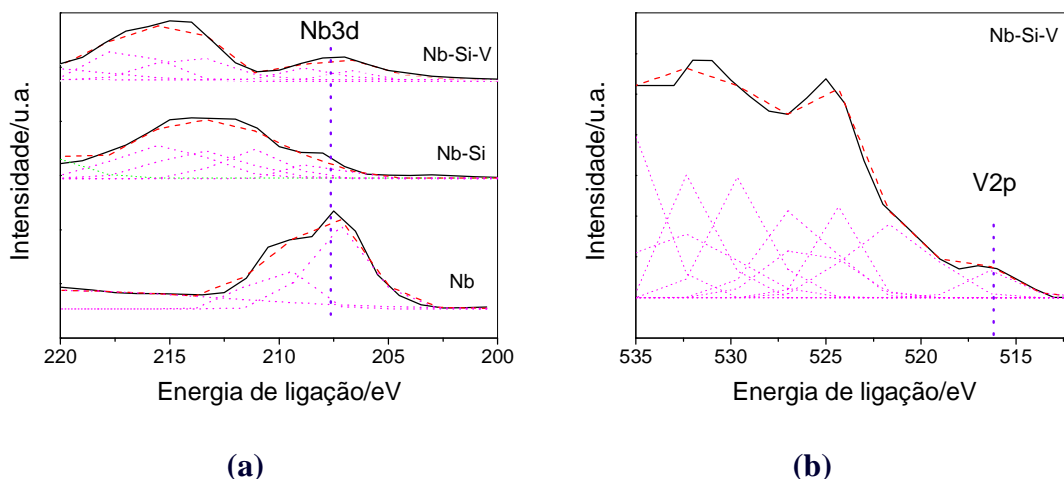


Figura 14. Região ampliada do espectro de XPS: faixa de energia de ligação Nb3d (a) e região de energia de ligação V2p (b).

3.2. Conversão e seletividade de glicerina loira com catalisadores de sílica dopada com nióbio e vanádio: estudo em batelada

3.2.1 Glicerina loira

A fim de saber o teor de água e sais da glicerina loira foi realizada uma análise térmica (TGA) em atmosfera de ar do substrato. A perda de massa através da figura 15 sugere a presença de aproximadamente 19% de água, 75% de glicerol e o 6% restante de sais. A perda de massa mais significativa, em torno de 200 °C, está de acordo com dados da literatura [11].

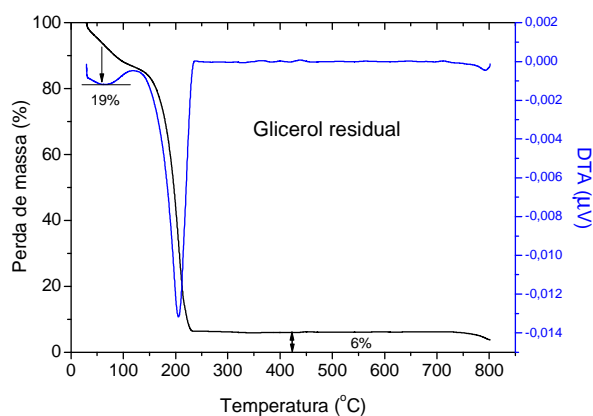


Figura 15. Análise termogravimétrica da glicerina loira.

3.2.2 Conversão e cinética da reação

Estudos cinéticos de conversão do glicerol residual (proveniente da produção do biodiesel) foram realizados usando os catalisadores na presença de H₂O₂. Os perfis das curvas cinéticas estão apresentados na figura 16. O catalisador contendo vanádio, Nb-Si-V, mostrou a melhor conversão de glicerol após 4 h de reação. Os catalisadores apresentaram conversão de 97, 90, e 45% para Nb-Si-V, Nb-Si, e Nb respectivamente. A atividade dos catalisadores foi investigada a partir de dados de *turnover frequency*, (TOF)/h⁻¹, tal como é mostrado na Equação 1.

$$TOF = \frac{\text{mol convertidos}}{\text{mol de centro metálico}} \times \frac{1}{h} \quad (\text{Eq. 1})$$

Os valores TOF foram determinados para 4 h de reação, utilizando glicerol residual. O catalisador Nb apresentou TOF = 298 h⁻¹. A presença de silicato promoveu melhora na atividade catalítica que foi capaz de dobrar os valores de TOF, provavelmente porque promove maior dispersão e exposição das espécies ativas, conforme sugerido pela maior área específica BET. O catalisador Nb-Si apresentou TOF = 848 h⁻¹ e Nb-Si-V, levemente superior, com TOF = 933 h⁻¹. A literatura apresenta poucos trabalhos discutindo a atividade de conversão da glicerina em função do TOF para reações em batelada. Alguns discutem reação em fase líquida empregando catalisadores com 1% de metal nobre sobre carvão como Au, Pd ou Pt, em solução diluída de glicerol (0,3 mol/L) na temperatura de 50 °C com os respectivos valores de TOF 1090, 1151 e 532 h⁻¹ [12].

A reação com glicerol comercial, para fins comparativos, catalisada por Nb-Si-V apresentou valor de TOF de 397 h⁻¹. Esse menor valor de TOF pode ter relação com a ausência de sais e impurezas que estão presentes apenas na glicerina residual, que podem atuar sinergicamente na conversão da mesma pela hidrólises dos sais *in situ*.

Além disso, outros autores já observaram que compostos de vanádio reagem mais rapidamente com H₂O₂ para formar espécies reativas que podem facilitar a transferência de oxigênio da estrutura do óxido para substratos orgânicos nas

reações de oxidação [13,14]. Diante desses resultados e testes preliminares que indicaram que o catalisador contendo vanádio apresentava melhor seletividade para produtos desejados, o estudo a seguir foi realizado apenas com o catalisador Nb-Si-V

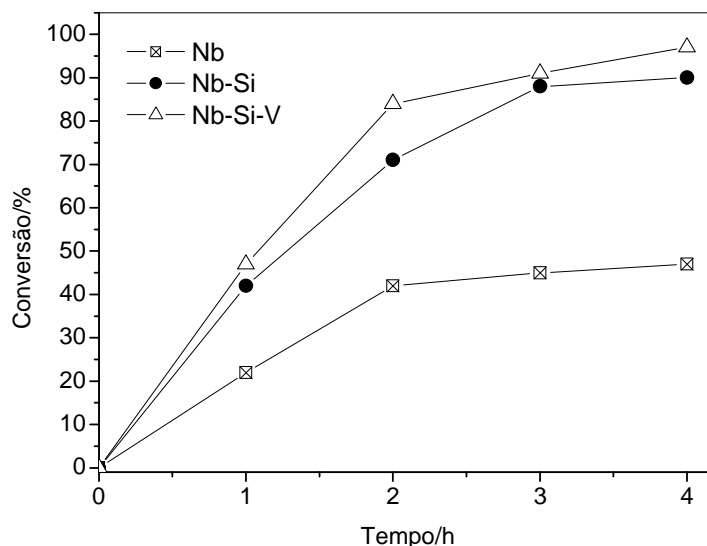


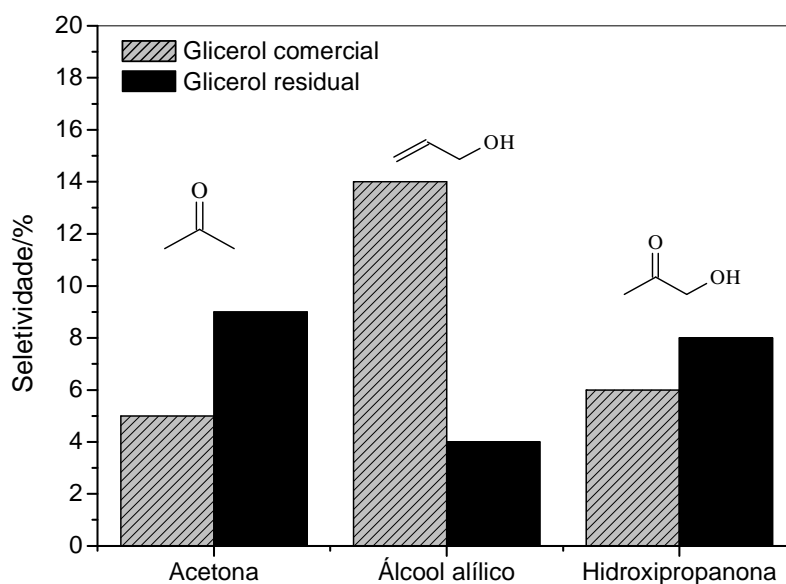
Figura 16. Cinética de conversão de glicerina residual com catalisadores dopados. (Condição de reação – glicerol residual: 20,0 mL; H₂O₂: 1,0 mL, 50% v/v; massa de catalisador: 50 mg; temperatura: 250 °C)

3.2.3 Estudo da seletividade catalisada por Nb-Si-V

Espécies de vanádio e nióbio, na presença de peróxido de hidrogênio, desempenham um papel importante como os centros ativos de oxidação da reação em fase líquida. Nesse caso, espécies de nióbio e vanádio do tipo MOO* (M = Nb ou V) produzidas na superfície pela reação com H₂O₂ são altamente ativas para a oxidação de moléculas orgânicas [15,16]. Além disso, os grupos ácidos que tornaram oxidantes pela reação com peróxido de hidrogênio podem ser regenerados novamente sobre a superfície, podendo atuar como sítios de conversão da glicerina via desidratação do substrato orgânico [17]. Ambas as propriedades, ácida e oxidante, trabalham sinergicamente para produção dos compostos observados através da conversão catalítica.

O tempo de reação de 4 h foi escolhido para realizar os estudos com a glicerina comercial para comparação com o glicerol residual. A análise GC-MS mostrou que os principais produtos formados foram acetona, hidroxipropanona e álcool alílico para ambos os tipos de glicerol (Fig. 17-a). Mais importante, os resultados indicam que a diferente fonte de glicerol direciona a formação dos produtos na presença do catalisador Nb-Si-V. Foi evidente que a reação com o glicerol residual produziu acetona como produto principal. O emprego do glicerol residual também favorece a formação de hidroxipropanona, esse produto é proveniente das características ácidas do catalisador via desidratação do glicerol. Estudos mostram que a hidroxipropanona pode atuar como provável precursor de acetona [18], evidenciando a ação bifuncional do catalisador que atua com sua propriedade ácida para formar a hidroxipropanona que então é oxidada a acetona.

Já a reação com glicerol comercial, com Nb-Si-V, favorece a formação de álcool alílico (Fig. 17-b), que é dependente da ação oxidante do catalisador, gerando ácido fórmico como intermediário pela clivagem oxidativa do glicerol [18]. Em relação aos intermediários existe uma rota que, após a etapa da clivagem, o ácido fórmico reage com o glicerol não convertido produzindo o intermediário éter, 4-hidroximetil-1,3-dioxolano, que finalmente, origina o álcool alílico [19].



(a)

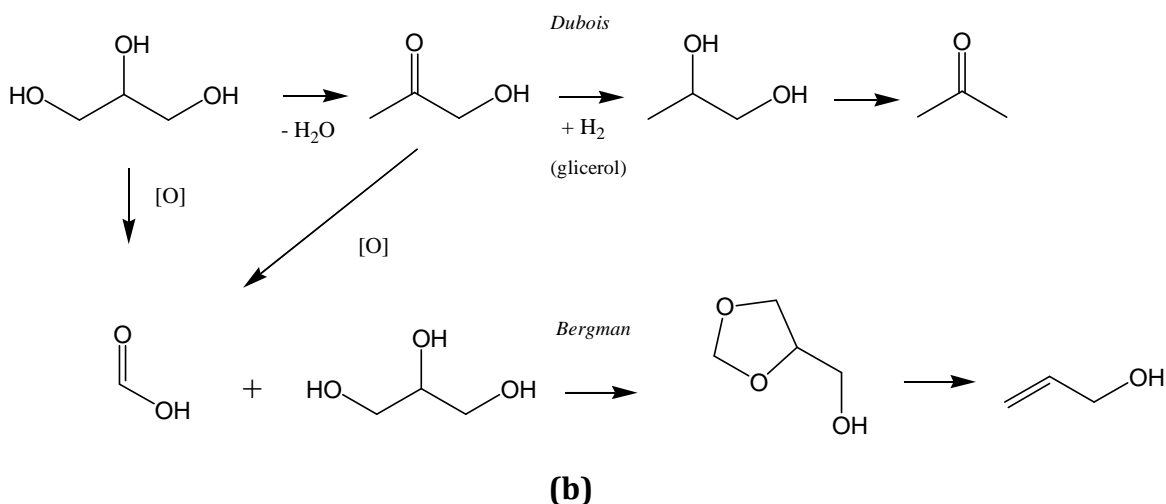


Figura 17. Dados de seletividade para os produtos após 4 h de reação com catalisador Nb-Si-V (a). Rota esquemática de formação de acetona e álcool alílico a partir do glicerol(b).

3.3 Considerações parciais

Os catalisadores baseados em óxidos de nióbio e vanádio foram sintetizados em única etapa, visando incorporação dos elementos na rede estrutural da sílica. Dentre eles, o Nb-Si-V mostrou ser o mais promissor na conversão de glicerina loira devido às suas características físico-químicas, tais como alta área específica e morfologia acicular. A técnica de difração de raios X mostrou dopagem estrutural pela presença de vanádio na célula unitária de óxido de nióbio em Nb-Si-V. As reações catalíticas foram realizadas utilizando dois tipos de glicerol, um de origem comercial, e outro residual proveniente da produção de biodiesel. O valor mais alto de TOF=933 h⁻¹ foi obtido com o catalisador Nb-Si-V utilizando glicerol residual, e TOF=397 h⁻¹ para glicerol comercial, ambos em 4h de reação. Os resultados indicaram que a fonte de glicerol utilizada é capaz de modificar a seletividade da reação. A reação catalisada com Nb-Si-V utilizando o glicerol comercial favoreceu a formação de álcool alílico, enquanto as reações realizadas com glicerol residual os produtos formados foram de preferência hidroxipropanona e acetona. Nas condições empregadas, a seletividade em todos os casos foram baixas, menores que 14%.

3.4 Catalisador de vanádio suportado em óxido de nióbio e sílica

3.4.1 *Resumo*

Os estudos realizados nessa etapa do trabalho consistem em promover uma alteração no preparo do catalisador de forma a tornar o vanádio e o nióbio mais exposto para melhora da atividade catalítica de conversão do glicerol residual. Ao invés de introduzir o vanádio/nióbio diretamente na estrutura da sílica, foi feita a deposição dos elementos utilizando sais precursores via impregnação úmida sobre uma matriz de sílica. Os catalisadores dessa parte além de melhorarem os valores de área específica foram superiores tanto na conversão como para seletividade de produtos que os catalisadores discutidos anteriormente. Os catalisadores foram testados na conversão de glicerina loira nas reações em batelada e também foram realizadas reações em fluxo contínuo. As reações em fluxo contínuo processam maiores volumes de reagente por unidade de tempo e essa característica se assemelha aos processos realizados na indústria catalítica.

3.4.2 *Difração de raios X (DRX)*

Através do padrão de DRX do catalisador NbSi1:1 (Fig. 18) foi observado reflexões típicas de óxido de nióbio em (2θ) 22,5, 28,3, 36,5, 46,1, 51,0, 55,2 e 63,8° característico de Nb₂O₅, cujo sistema ortorrômbico é similar ao padrão da base de dados (JCPDS 27-1313).

A difração do catalisador NbSi1:1@V, obtido a partir da impregnação do NbSi1:1 com 5% m/m do sal de vanádio, apresentou reflexões em (2θ) 24,6, 29,7, 31,9, 34,6, 37,4, 45,7 e 48,8° referente a Nb₁₈V₄O₅₅, com o vanádio evidente na estrutura do óxido em sistema ortorrômbico (JCPDS 46-87). O catalisador também apresentou outra estrutura polimórfica de vanádio e nióbio através das reflexões em (2θ) 23,8, 26,0 e 31,3° referente à V₃Nb₉O₂₉, cujo sistema monoclinico é semelhante à base de dados (JCPDS 38-959).

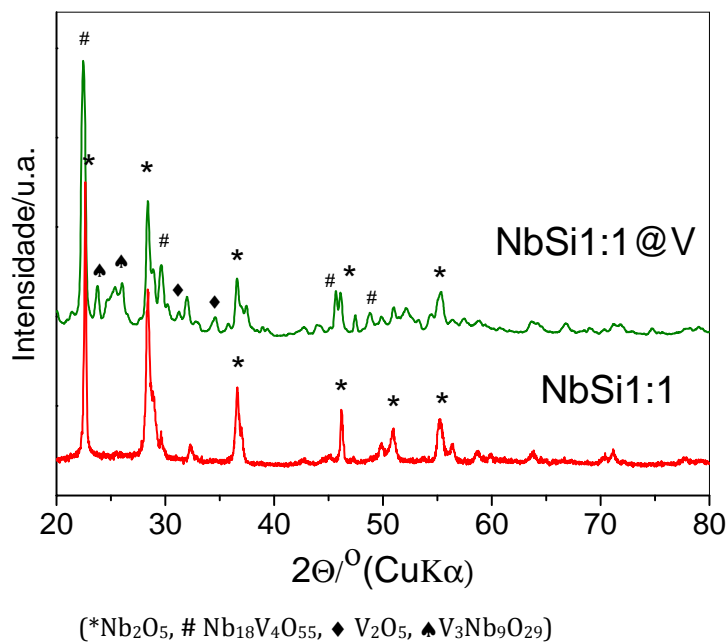


Figura 18. Padrão de difração de raios X dos catalisadores de nióbio estruturados com sílica.

O catalisador comercial de óxido de nióbio (HY340), doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), foi utilizado neste capítulo a efeito de comparação. O HY340 foi submetido a tratamento térmico de 500 °C/3h e em seguida foi analisado pela técnica de DRX. O difratograma do óxido (Fig. 19) não apresentou reflexões de estrutura cristalina, o que indica ausência de organização estrutural [20].

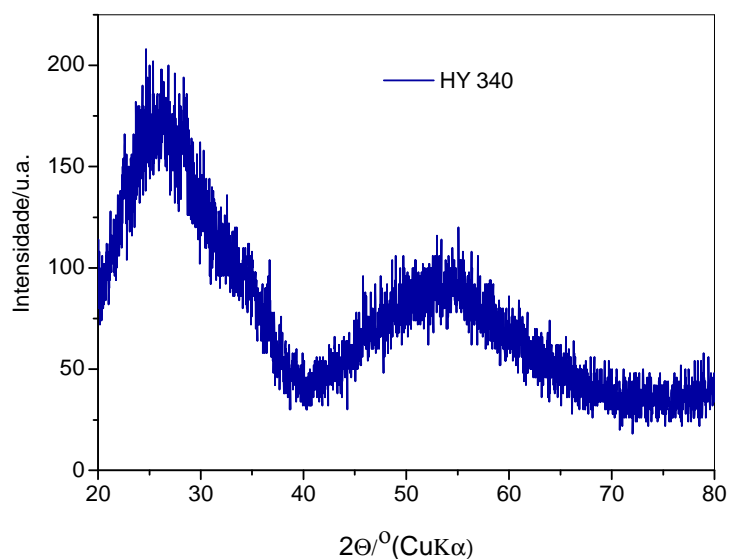


Figura 19. Padrão de difração de raios X do óxido de nióbio comercial HY340.

3.4.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi empregada para entendimento das espécies superficiais dos catalisadores. Pela figura 20 é notável a presença dos elementos Si, Nb, V e O na superfície dos materiais. O sinal referente ao silício presente no suporte (Fig. 20) é evidente pelos picos Si 2s e Si 2p no espectro com valores de energia próximo a 160,9 e 110,4 eV, respectivamente.

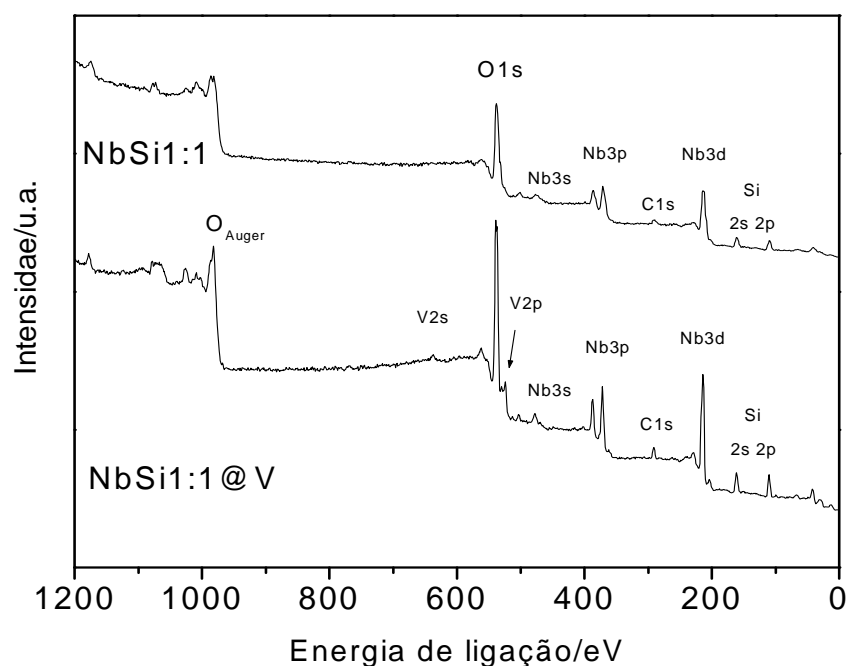


Figura 20. Espectro de XPS dos catalisadores contendo a fase ativa de Nb e V na superfície.

A absorção da radiação para o Nb 3d (Fig. 21-a) é observada para os dois catalisadores sintetizados, com energia de ligação na região de 210,7 eV referente à Nb^{5+} [21,22]. A presença de vanádio (Fig. 21-b) foi detectada em 516,9 eV, característico de V^{5+} na superfície, referente à V_2O_5 . Os sinais de oxigênio foram observados em duas sub-bandas, uma próxima a 530,0 eV, foi atribuída a oxigênio na rede e outra em 532,7 eV, referente a oxigênio superficial.

Os resultados mostrados por XPS mostram que as espécies ativas cataliticamente encontram-se expostos na superfície do catalisador, sem serem obstruídos pelas espécies de Si, indicando eficiência no método de obtenção dos catalisadores.

Os sinais dos elementos encontrados por XPS nesta etapa do trabalho são equivalentes aos mesmos elementos do capítulo anterior.

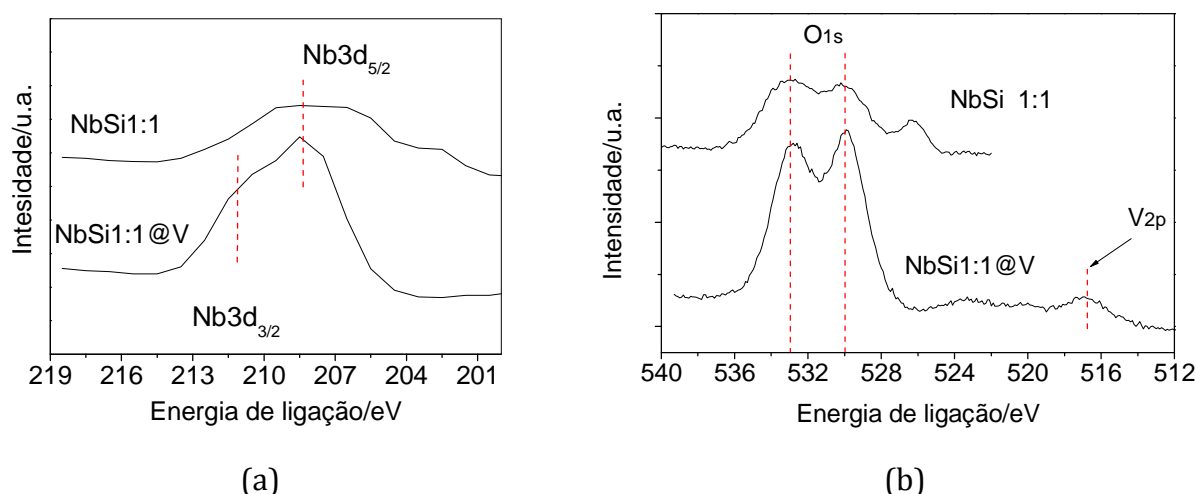


Figura 21. Região ampliada do espectro de XPS: faixa de energia de ligação Nb3d (a) e O1s e V2p (b).

3.4.4 Adsorção e dessorção de N_2 à 77K

Ao analisar as isotermas dos catalisadores de nióbio-silício (Fig. 22) observa-se uma significativa adsorção de gás em baixas pressões relativas. A adsorção gasosa em baixa pressão é uma primeira evidência de materiais que podem haver poros de tamanhos na faixa de micro (<20 Å) ou mesoporos (20-500 Å) que contribuem para maiores valores de área específica BET [23]. Pelo gráfico das isotermas não é

observado a formação de histerese em região acima de 0,3 P/P_0 para nenhum dos três materiais de nióbio-silício. Dentre os três catalisadores, o NbSi1:1 adsorveu maior volume de gás, corroborando os valores de área específica (Tab. 4) pelo modelo de adsorção de gases em multicamadas [23]. A síntese por impregnação de vanádio promoveu pequena redução na quantidade de gás adsorvido, o que implica na redução dos valores de área específica BET. Esse fato pode-se dever à obstrução parcial dos poros nos materiais devido à impregnação do elemento. A dispersão não levou a alterações no tipo de poros, pois manteve semelhante o perfil das isotermas com pequena similaridade do tipo I (IUPAC). A isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para a amostra comercial HY340 pode ser classificada do tipo IV (IUPAC) e apresenta menor adsorção de gás em região abaixo de $P/P_0 = 0,3$ quando comparada aos materiais de nióbio-silício. Outra observação que pode ser feita é a presença de histerese, um forte indicativo de mesoporosidade.

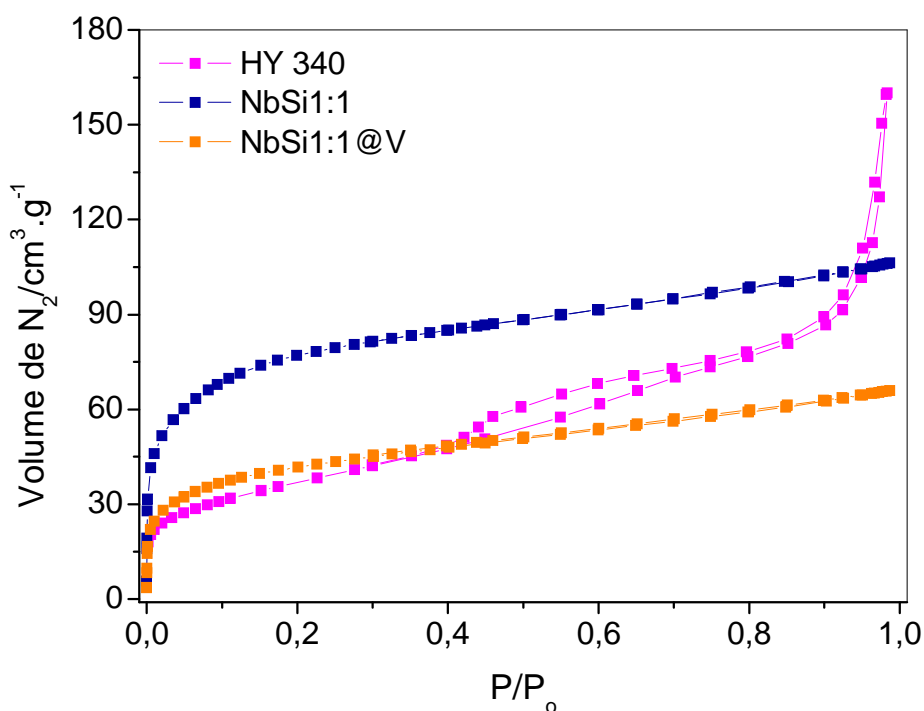


Figura 22. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 à 77K dos catalisadores HY340, NbSi1:1 e NbSi@V.

A impregnação do nióbio na sílica promoveu a dispersão do óxido de nióbio evitando estruturas aglomeradas, o que evita obstrução da porosidade e consequente diminuição de área BET. A etapa inicial de preparação somente da

sílica contribuiu para a formação de uma estrutura mais definida e com porosidade mais homogênea. A obtenção dos catalisadores ocorreu com mais de uma etapa, contrapondo-se ao método de preparo dos catalisadores do capítulo anterior que consistiu na preparação em etapa única. Pela tabela 4 ficou evidente a alteração da porosidade principalmente na faixa dos microporos conforme os parâmetros de área e volume pelo método t-plot. O óxido de nióbio comercial HY340 não apresentou microporosidade, embora seu maior volume total de poros.

Tabela 4. Valores de área específica, raio e volume de poros dos materiais de nióbio e nióbio-silicato.

Catalisadores	Área BET/m² g⁻¹	Área de microporos t-plot/m² g⁻¹	Volume de microporos t-plot/cm³ g⁻¹	Volume total de poros/cm³ g⁻¹
HY340	133	-	-	0,190
NbSi1:1	288	167	0,066	0,164
NbSi1:1@V	183	98	0,039	0,109

O gráfico de distribuição de poros (Fig. 23) foi feito utilizando o método *Density Functional Theory* (DFT) [24], esse modelo fornece um tratamento dos fenômenos de sorção de gás na região dos micro e mesoporos dos materiais. Os microporos de magnitude <20 Å e os mesoporos de tamanho na faixa de 20-500 Å. Observa-se que os materiais da série nióbio-silicato apresentam uma distribuição centrada em 7 Å e uma cauda discreta acima de 20 Å (Fig. 23 detalhe) o que evidencia majoritariamente a distribuição na faixa dos microporos, e em menor extensão os mesoporos.

O catalisador HY340 apresenta predominantemente presença de mesoporos devido a distribuição mais ampla na região acima de 60 Å, além de uma distribuição discreta centrada em 17 Å.

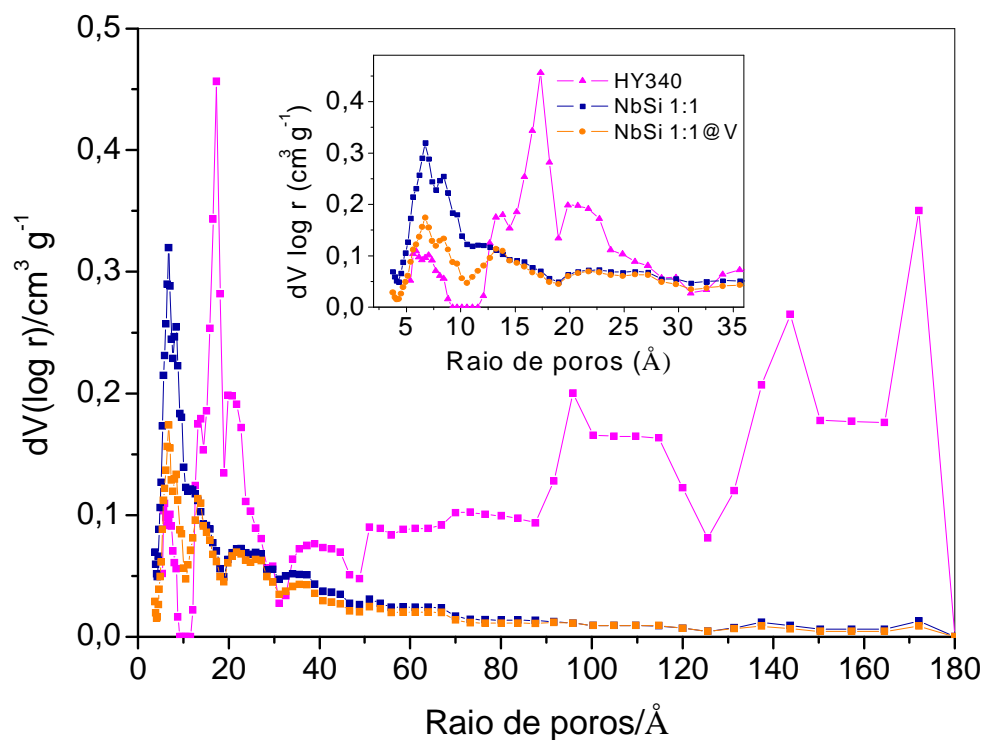


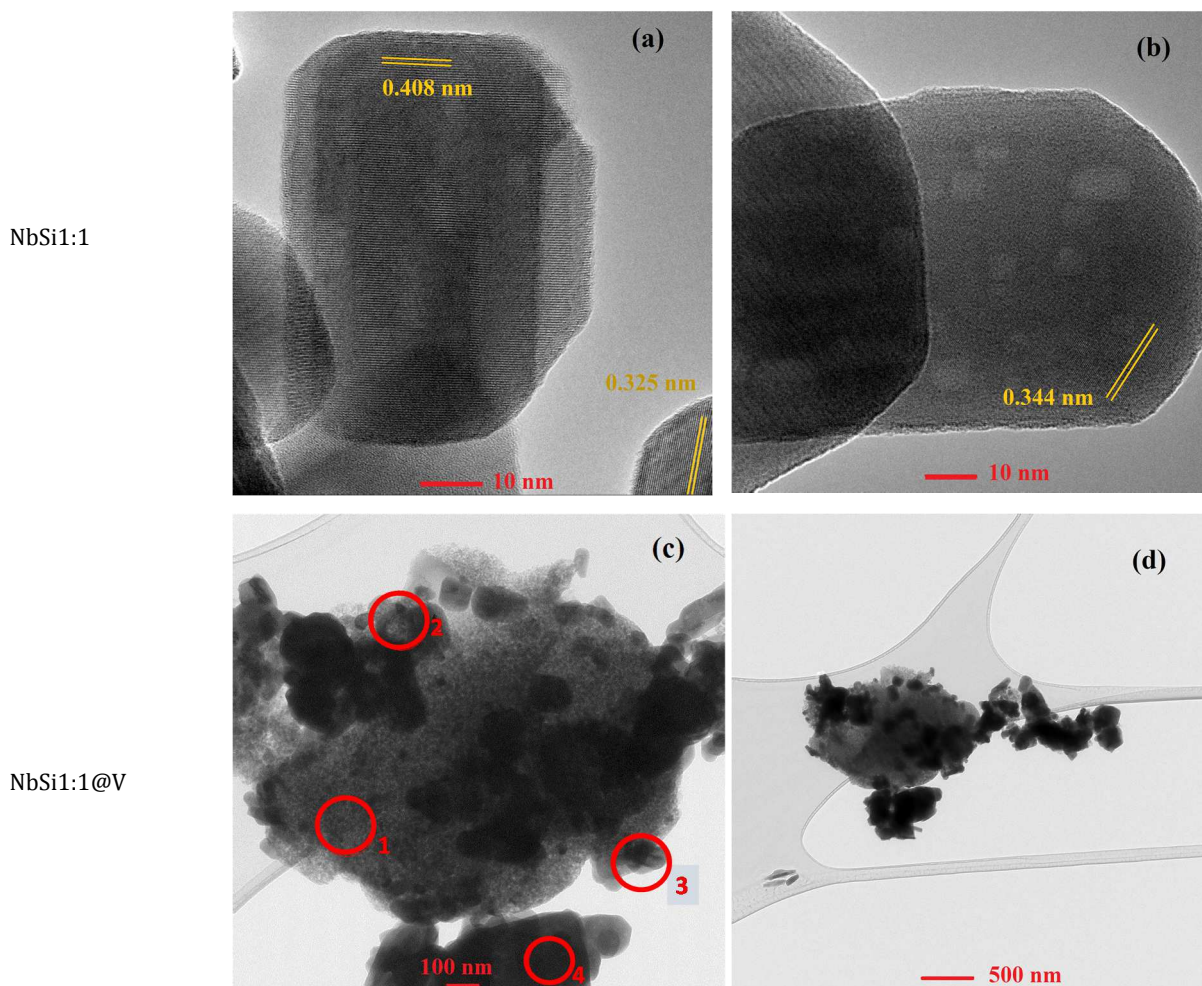
Figura 23. Distribuição de poros DFT para catalisadores -▲-HY340, -■-NbSi 1:1 e -●-NbSi 1:1@V.

3.4.5 Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM)

A morfologia dos materiais foi investigada pela microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM). As imagens de microscopia do catalisador NbSi1:1 (Fig. 24-a), foram tratadas com auxílio do programa ImageJ® [3], que permite identificar com maior precisão o espaçamento interplanar atômico da estrutura cristalina. Pelas imagens foi observado planos atômicos com valores de 0,408 nm e 0,325 nm que não puderam ser comparados com a base de dados dos padrões de difração de raios X por ausência de referência, dessa maneira, não foi atribuída nenhum índice de Miller associada. Da mesma forma, na figura 24-b, não foram identificados os índices de Miller da partícula de contorno esférico com espaçamento 0,344 nm. Esses valores de espaçamento planar diferem um pouco dos valores encontrados através da DRX para o óxido de nióbio encontrado em minerais.

Geralmente, os valores comuns para o composto Nb_2O_5 apresentam valores de $d_{(1\ 0\ 0)} = 0,312\text{ nm}$ ou $d_{(0\ 0\ 1)} = 0,393\text{ nm}$ conforme o padrão (JCPDS 28-317) [25].

As imagens de microscopia referentes ao catalisador $\text{NbSi}1:1@V$ (Fig. 24-c) apresentam regiões mais claras e uma morfologia mais amorfa devido à presença de silicato conforme a correlação com o espectro de EDS na figura 24-e. A figura 24-d ficou com resolução mais baixa, porém é observado aglomerados de cor mais escura dispersos sobre material mais claro. A presença do silício foi obtida a partir de elétrons espalhados na região identificada como círculo 1. Nessa mesma figura, o círculo 4 mostrou que as partículas mais escuras são referentes a elétrons espalhados correspondentes ao nióbio conforme intensidade do elemento no espectro EDS da figura 24-f.



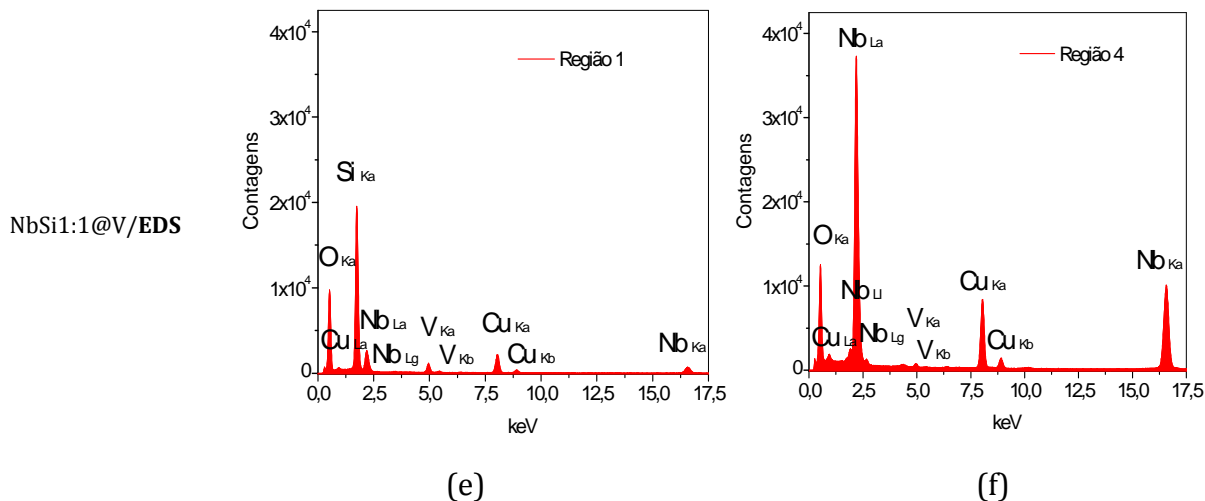
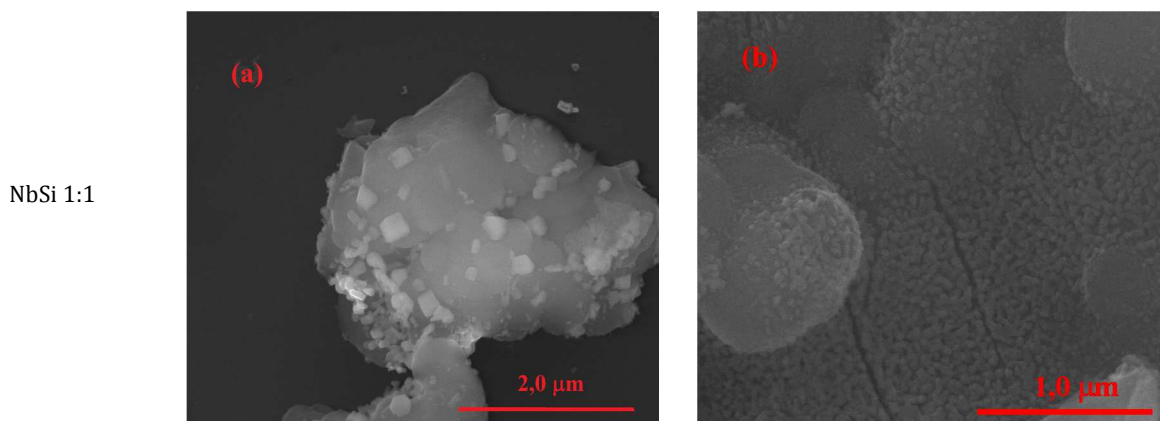


Figura 24. Imagens de HRTEM dos catalisadores NbSi1:1 e NbSi1:1@V; espectros EDS do NbSi1:1@V.

3.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do NbSi1:1, tanto na figura 25-a como na figura 25-b, apresentam uma morfologia retangular e com bordas mais definidas, que são provavelmente de óxido de nióbio disperso no silicato, conforme retratado nas imagens de HRTEM. A imagem da figura 25-c e figura 25-d, referentes ao catalisador NbSi1:1@V permite verificar a presença de um material amorfo, muito provavelmente de sílica recobrindo as supostas partículas de nióbio de morfologia retangular.



NbSi1:1@V

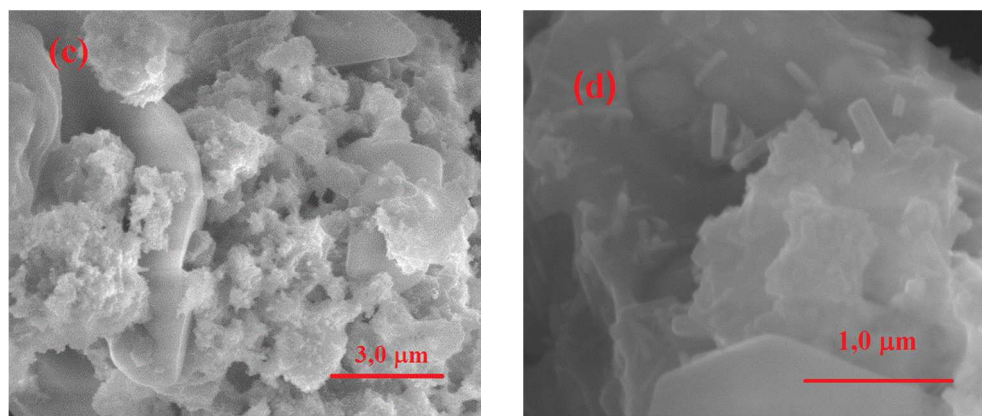


Figura 25. Imagens de MEV dos catalisadores NbSi1:1 e NbSi1:1@V.

3.4.7 Dessorção à temperatura programada de amônia (NH₃-TPD)

A acidez dos catalisadores de nióbio-sílica foram investigadas através da técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (NH₃-TPD). A amônia é capaz de se ligar quimicamente aos sítios ácidos de Brønsted e Lewis dos sólidos. A acidez dos óxidos de nióbio é conhecida devido à presença de grupos (-OH) superficiais e de orbitais 3d vazios que permitem o preenchimento por elétrons [26]. Para os cálculos foi considerado a estequiometria 1:1 de NH₃ por sítio ácido. Os catalisadores NbSi1:1 e NbSi1:1@V praticamente adsorveram a mesma quantidade de amônia (Tab. 5), embora os valores de acidez sejam muito próximos, o tipo de sítio ácido desses dois catalisadores são diferentes um do outro (Fig. 26) devido à diferença na faixa de temperatura de dessorção de NH₃. Essa característica pode permitir uma diferente seletividade de produtos nas reações.

Tabela 5. Valor de acidez dos catalisadores da série NbSi1:1.

Catalisador	Acidez/ $\mu\text{mol mg}^{-1}$
HY 340	0,650*
NbSi1:1	0,309
NbSi1:1@V	0,275

*Dado da literatura [27]

Esses resultados indicam que os materiais podem ser empregados para reações que necessitam sítios ácidos, como por exemplo reações de desidratação do glicerol. Pela figura 26 é observado duas regiões principais de dessorção de amônia em ambos materiais e essa característica é importante na etapa de desidratação do glicerol. As temperaturas de dessorção em ~ 100 °C estão relacionadas com moléculas de amônia fisiossorvidas fracamente sobre a superfície de ambos catalisadores. A dessorção de NH_3 na região entre 500-700 °C podem estar relacionados com os dois tipos de sítios ácidos, tanto com sítios de Bronsted, como sítios de Lewis [28].

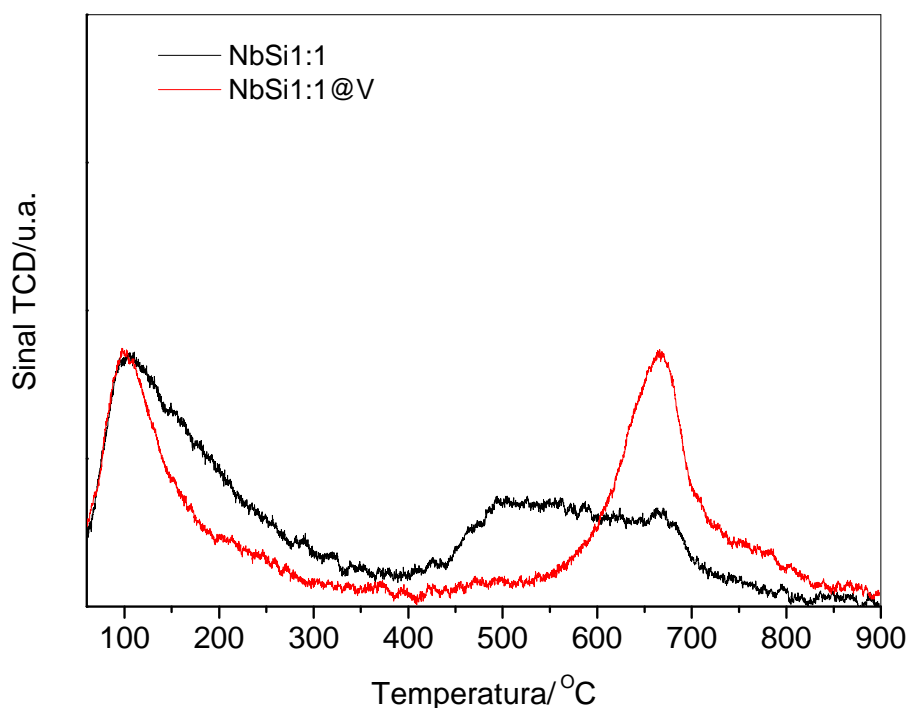


Figura 26. Curva de dessorção de NH_3 à temperatura programada dos catalisadores NbSi1:1 e NbSi1:1@V.

3.5 Conversão e seletividade de glicerina loira com catalisadores de sílica impregnada com nióbio e vanádio

3.5.1 Reação em batelada

A conversão da glicerina residual foi investigada e o mecanismo de reação ocorreu preferencialmente via desidratação e oxidação do substrato devido às características ácidas e oxidantes dos catalisadores. Os produtos da reação foram identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). Entre os produtos foram detectados álcool alílico, acroleína, acetona, ácido fórmico e hidroxipropanona.

Na figura 27 são apresentados os resultados de conversão com os catalisadores impregnados sobre sílica, que foram os melhores no estudo de conversão do glicerol, cujos valores foram acima de 90% em até 4h de reação. Foram feitas algumas reações do tipo controle para comparar a atividade dos catalisadores preparados nessa etapa.

A reação da glicerina loira sem catalisador utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) mostrou-se com atividade até 2 horas de reação, com conversão de 60%. Após esse período a reação cessa, muito provavelmente devido a decomposição completa do peróxido no reator. O catalisador HY340 apresentou boa taxa de conversão de glicerina loira, porém não foi melhor que os catalisadores preparados nessa etapa do trabalho. A literatura apresenta resultados com conversão média de 73% utilizando 50 mL de solução de glicerina comercial na concentração de 0,1 mg/mL com emprego de catalisadores ácidos de zircônio suportados em óxidos de nióbio [29,30]. De modo geral, os catalisadores sintetizados apresentaram performance semelhante de conversão do substrato, porém a seletividade dos compostos foram diferentes.

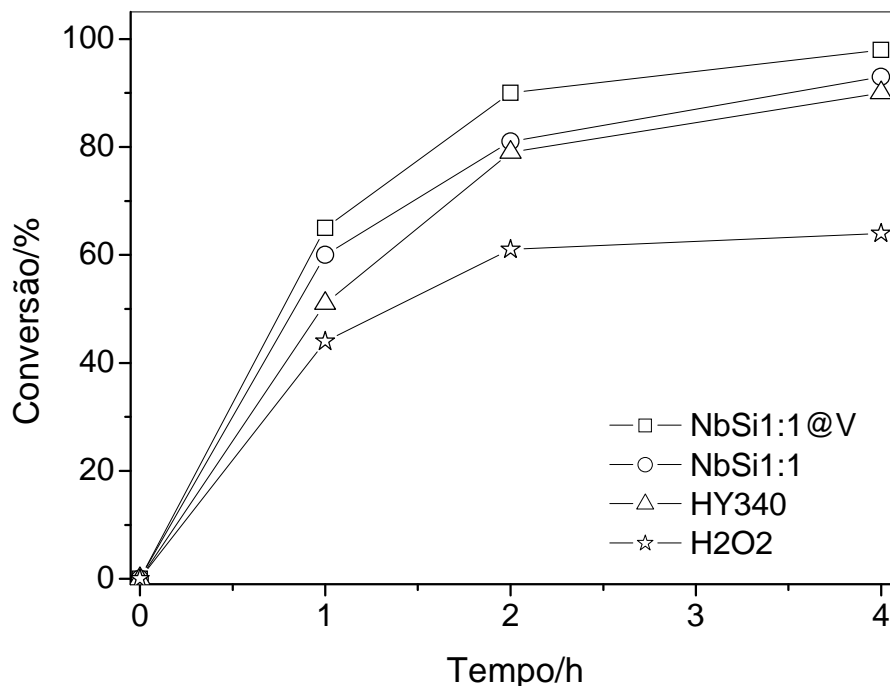


Figura 27. Conversão da glicerina residual a 250 °C. (18,0 mL glicerina loira, 5,0 mL H₂O₂ 50%, 250 °C, 100 mg catalisador)

Como os catalisadores apresentaram praticamente a mesma taxa de reação de glicerina e baixa seletividade para os produtos, então realizou-se reações em diferentes temperaturas com o objetivo de melhorar a seletividade. Para esses testes foi utilizado o catalisador que apresentou melhor atividade, ainda que não muito significativa, na reação de 4h a 250 °C com o NbSi1:1@V, pode-se observar o aumento gradual da conversão (Fig. 28) favorecido pelo aumento de temperatura. É importante ressaltar que a 200 °C obteve-se uma considerável conversão (~80%), o que pode favorecer produtos de interesse, tais como ácido fórmico, evitando reações de polimerização, comuns em temperaturas mais elevadas.

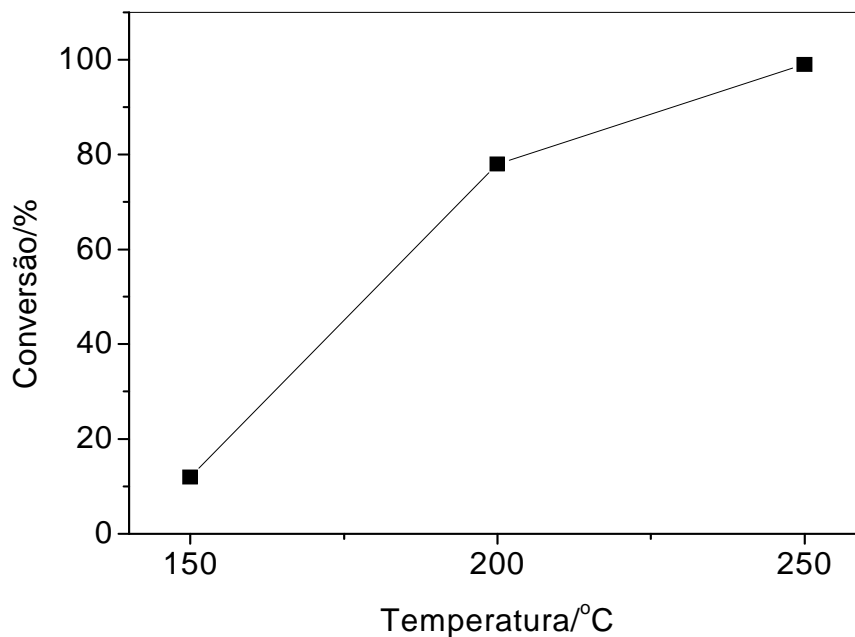


Figura 28. Conversão de glicerol residual em 4h de reação em diferentes temperaturas com catalisador NbSi 1:1@V.

A figura 29 mostra os produtos da reação catalisada por NbSi1:1@V em três diferentes temperaturas. A reação realizada na temperatura de 150 °C apesar de ter apresentado baixa conversão favoreceu a formação de hidroxipropanona que não é um produto de interesse. Análises mostraram que o catalisador NbSi1:1@V (com maior atividade) apresentou melhor seletividade para os produtos álcool alílico e ácido fórmico na reação de 200 °C, sendo observado também a formação de ácido acético e acetona conforme a distribuição de produtos. De fato, como discutido acima, a menor temperatura de reação provavelmente promoveu a seletividade para compostos menores, provenientes da clivagem oxidativa (~25% de ácido fórmico) e não apenas da polimerização.

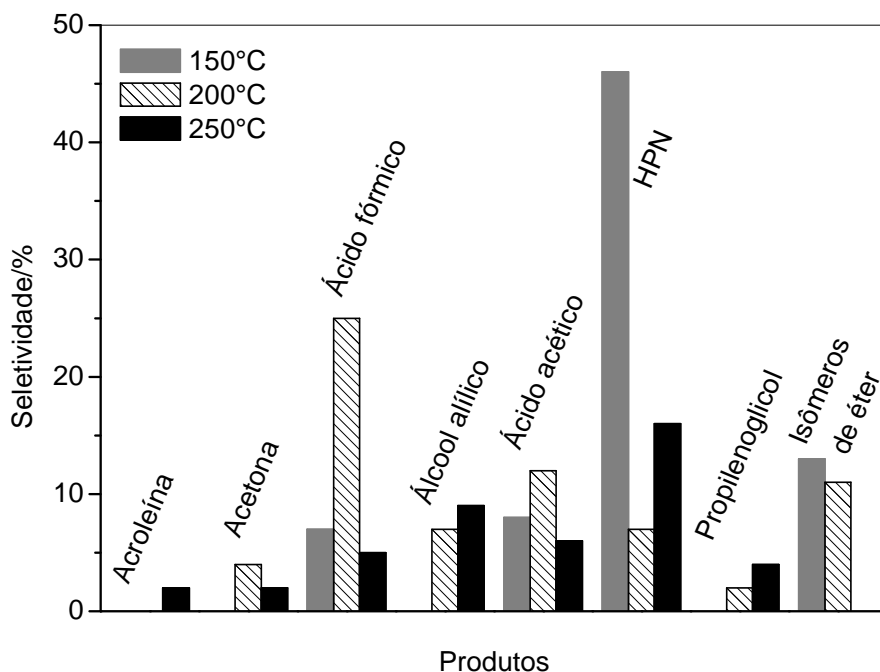


Figura 29. Gráfico de seletividade dos produtos analisados por GC-MS em diferentes temperaturas de reação utilizando NbSi1:1@V. (18,0 mL de glicerina loira, 5,0 mL H₂O₂ 50%, 250 °C, 100 mg catalisador)

A formação de álcool alílico pode ser explicada pela reação entre glicerol não convertido e ácido fórmico produzido (Fig. 30), que necessariamente passa pelo intermediário éter 4-hidroxi-1,3-dioxolano [19].

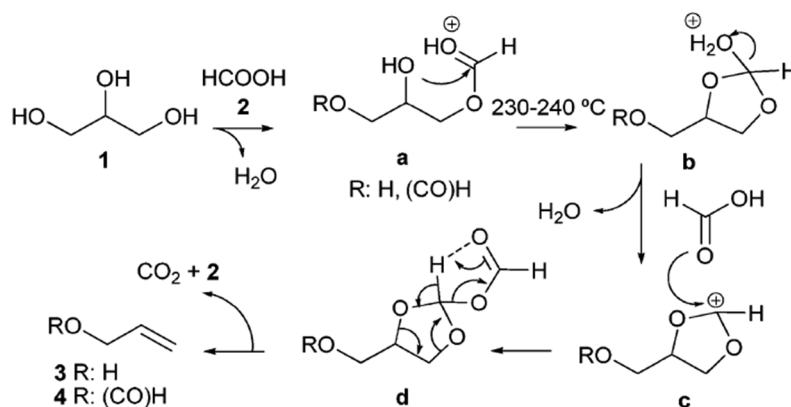


Figura 30. Mecanismo de desidroxilação do glicerol mediado pelo ácido fórmico.

3.5.3 Conversão e seletividade de glicerina loira com catalisadores de sílica impregnada com nióbio e vanádio: estudo em fluxo contínuo

Sistemas em fluxo contínuo são desejáveis por apresentarem baixo custo operacional, maior produtividade, o que torna recomendado nos processos de escala industrial. Outro fator considerável se deve ao menor risco ao meio ambiente, uma vez que há menor geração de resíduos que os sistemas em batelada [31,32].

As reações em fluxo contínuo (Fig. 31) foram realizadas em reator tubular em aço inox de leito fixo, com alimentação de reagente em fase líquida em sentido *upflow*.



Figura 31. Unidade de reator em fluxo contínuo “home-made”.

As reações em fluxo contínuo foram realizadas somente com os catalisadores NbSi1:1 e NbSi1:1@V na temperatura de 200 °C em virtude dos resultados das reações anteriores que favoreceram a formação, principalmente de ácido fórmico, mas também de outras moléculas de interesse industrial, tais como álcool alílico e

acetona. Os experimentos foram realizados na velocidade espacial WHSV de $0,50 \text{ h}^{-1}$ e foi utilizado uma solução de alimentação do reator contendo glicerina loira e peróxido de hidrogênio durante 25h continuamente. A reação catalisada por NbSi1:1@V (Fig. 32) apresentou melhor taxa de reação, confirmando que a presença do vanádio é fundamental na reação de desidratação/oxidação da glicerina loira. Além da capacidade do nióbio gerar grupos altamente ativos em presença de H_2O_2 , os sítios de vanádio também possuem a mesma característica formando grupos vanádio-peroxo (VOO^*) fundamentais para o processo oxidativo [33]. A reação apenas com H_2O_2 foi realizada e obteve-se baixo valor de conversão.

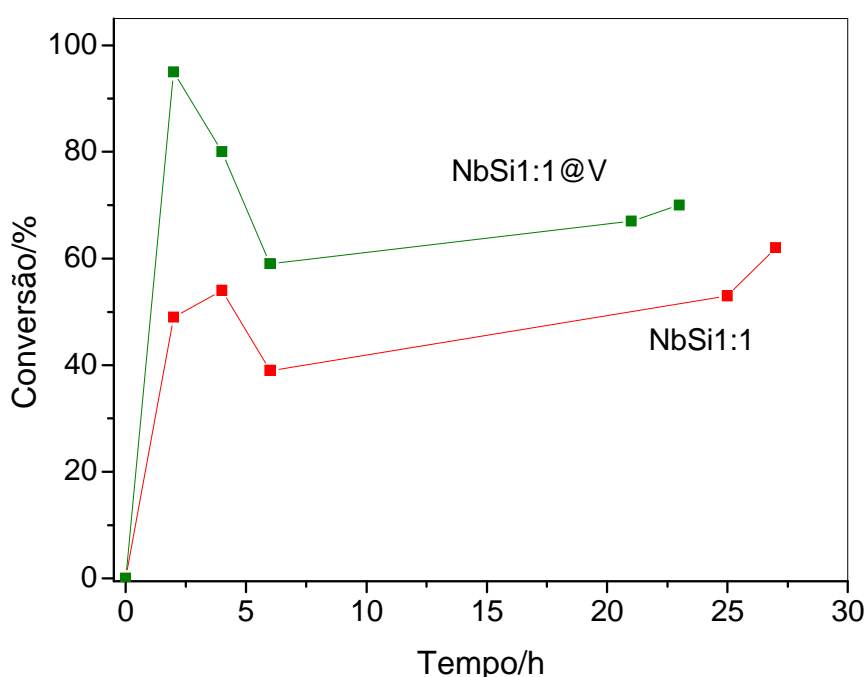


Figura 32. Gráfico de conversão de glicerina com catalisadores NbSi em reator de fluxo contínuo a 200°C . (solução de carga: 37,5% de glicerina loira e 17,5% de H_2O_2 ; 1 mL catalisador em 9 mL carbeto de silício 100 mesh)

A reação catalisada por NbSi1:1 promoveu conversão de glicerina loira em éteres cíclicos de cinco e seis membros (Fig. 33) com 68% de seletividade em 6 h de reação, e em menor proporção o ácido fórmico, que alcançou um máximo de 36% no tempo de 25 h de reação. A formação do ácido fórmico pode ser explicada pelo mecanismo da clivagem oxidativa do glicerol com auxílio do agente oxidante (H_2O_2), que é capaz de ativar o catalisador. A hidroxipropanona (HPN) também é notada e

permaneceu estável em 10% ao longo da reação, cujo produto é proveniente da desidratação do glicerol em detrimento da acidez dos catalisadores [34].

Enquanto a produção de ácido fórmico manteve-se praticamente constante no tempo analisado, os éteres cíclicos de cinco e seis membros (4-hidroximetil-1,3-dioxolano e 5-hidroxi-1,3-dioxano respectivamente) sofreram uma redução na distribuição dos produtos no tempo. É relatado na literatura que compostos com nióbio melhoram a estabilidade de catalisadores, sofrendo menor desativação por formação de coque na superfície, permitindo manter a atividade do catalisador por mais tempo [35].

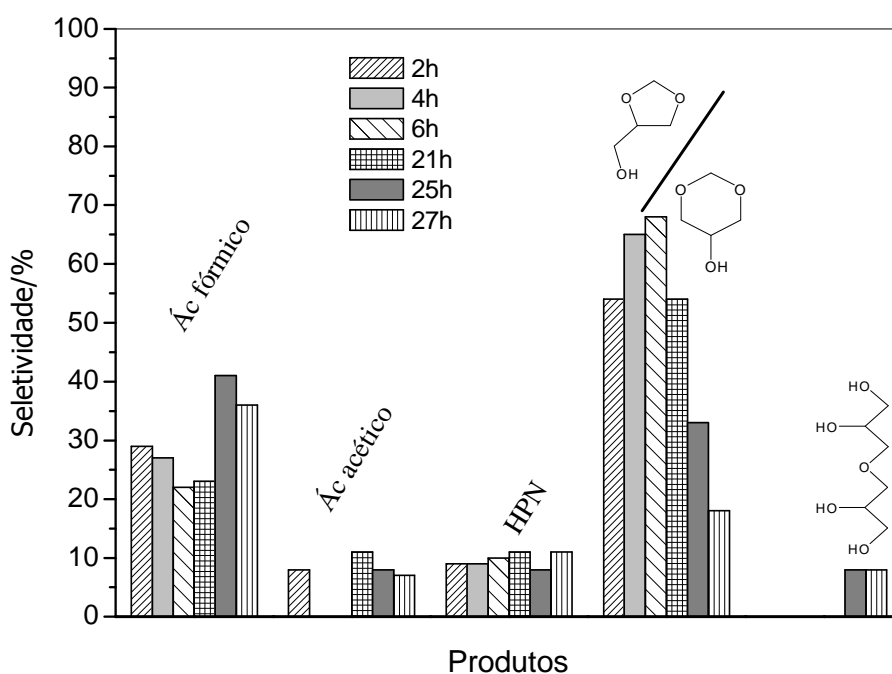


Figura 33. Gráfico seletividade dos produtos da reação com catalisador NbSi 1:1 a 200 °C .

Na reação da glicerina loira catalisada por NbSi1:1@V (Fig. 34) a relação dos produtos foi praticamente a mesma, com boa seletividade para o ácido fórmico (55%) e os isômeros de éter (30%) após 22 h de reação. O álcool alílico surge nas reações em fluxo contínuo, porém em seletividade inferior a 5%. A presença do vanádio no catalisador foi positiva, uma vez que se mostrou mais ativo na conversão de glicerina loira em produtos de maior interesse comercial.

3.6 Considerações parciais

Os catalisadores NbSi1:1 e NbSi1:1@V apresentaram melhores valores de área específica que os catalisadores do capítulo anterior e também forneceram bons resultados de conversão de glicerol residual. Os catalisadores mostraram características ácidas e oxidantes através das análises físico-químicas. Na reação em batelada, os materiais sintetizados foram mais ativos que o catalisador comercial HY340. Dentre os catalisadores sintetizados o catalisador NbSi1:1@V apresentou maior conversão de glicerol e melhor seletividade para produtos com valor agregado. Na reação a 150 °C houve menor conversão de glicerol e a reação foi mais seletiva a hidroxipropanona. As reações feitas a 200 e 250 °C apresentaram bons valores de conversão (80-100%) respectivamente, porém a reação a 200 °C foi mais seletiva ao ácido fórmico.

O catalisador NbSi1:1@V, o mais ativo nas reações em fluxo contínuo a 200 °C, também mostrou boa seletividade para o ácido fórmico com boa estabilidade, mantendo-se ativo continuamente por 25h. Os isômeros 4-hidroximetil-1,3-dioxolano e o 5-hidroxi-1,3-dioxano também foram obtidos, entretanto com redução de formação desses compostos no tempo.

Embora promissores, com boa seletividade para ácido fórmico, as fases ativas de óxidos de Nb e V foram impregnadas em alumina, visando melhorar a atividade e seletividade dos materiais. A literatura relata que a mudança na natureza do suporte pode influenciar de maneira significativa o tipo de produto obtido.

3.7 Referências

- [1] R.K. Grassellia, J.D. Burrington, D.J. Buttrey, P. de Santo Jr., C.G. Lugmair, A.F. Volpe Jr., T. Weingand, *Top. Catal.* **2003**, *23*, p. 5.
- [2] Li, L.; Deng, J.; Chen, J.; Sun, X.; Yu, R.; Liu, G. Xing, X.; *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, p. 1207.
- [3] Programa de computação de edição de imagens ImageJ - Disponível em: <<http://rsb.info.nih.gov/ij/>> , Acessado em: 13/03/2011.

- [4] Yamaguchi, O., Mukaida, Y., Shigeta, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 574, p. 235.
- [5] Irle, E., Blachnik, R., Gather, B. *Thermochim. Acta*, **1991**, 179, p. 157.
- [6] P. Chagas, H.S. Oliveira, R. Mambrini, M. le Hyaric, M.V. de Almeida, L.C.A. Oliveira, *Appl. Catal. A-Gen.* **2013**, 454, p. 88.
- [7] T.C. Ramalho, L.C.A. Oliveira, K.T.G. Carvalho, E.F. Souza, E.F.F. da Cunha, M. Nazzaro, *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, p. 5982.
- [8] Pereira, E. B.; Pereira, M. M.; Lam, Y.L.; Perez, C. A. C.; Schmal, M.; *Appl. Catal. A - Gen.*, **2000** 197, p. 99
- [9] Silversmit, G.; Depla, D.; Poelman, H.; Marin, G. B.; De Gryse, R.; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **2004**, 135, p. 167.
- [10] Demeter, M.; Neumann, M.; Reichelt, W.; *Surf. Sci.*, **2000**, 454–456, p. 41.
- [11] Castelló, M. L.; Dweck, J.; Aranda, D. A. G.; *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2009**, 97, p. 627.
- [12] Bianchi, C. L.; Canton, P.; Dimitratos, N.; Porta, F.; Prati, L.; *Catalysis Today*, 2005, 102-103, p. 203.
- [13] A. Coletti, P. Galloni, A. Sartorel, V. Conte, B. Floris, *Catal. Today* **2012**, 192, p. 44.
- [14] G. Licini, V. Conte, A. Coletti, M. Mba, C. Zonta, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, p. 2345.
- [15] C.A. Ohlin, E.M. Villa, J.C. Fettingner, W.H. Casey, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2008**, 120, p. 8375.
- [16] A.C. Silva, R.M. Cepera, M.C. Pereira, D.Q. Lima, J.D. Fabris, L.C.A. Oliveira, *Appl. Catal. B-Environ.* **2011**, 107, p. 237.
- [17] T.E. Souza, M.F. Portilho, P.M.T.G. Souza, P.P. Souza, L.C.A. Oliveira, *ChemCatChem* **2014**, 6, p. 2961.
- [18] F. Wang, J.L. Dubois, W. Ueda, *J. Catal.* **2009**, 268, p. 260.
- [19] E. Arceo, P. Marsden, R.G. Bergman, J.A. Ellman, *Chem. Commun.* **2009**, 23, p. 3357.
- [20] Paiva Jr, J. B.; Monteiro, W. R.; Zacharias, M. A.; Rodrigues, J. A. J.; Cortez, G. G., *Braz. J. Chem. Eng.*, 2006, 23, p. 517.
- [21] Hryniewicz, T.; Rokosz, K., *Applied Surface Science*, **2013**, 265, p. 931.

- [22] Zhu, H.; Ould-Chikh, S.; Anjum, D. H.; Sun, M.; Biauxque, G.; Basset, J. M.; Caps, V., *Journal of Catalysis*, **2012**, *285*, p. 292.
- [23] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers – Contribution from the Bureau of Chemistry and Soils and George Washington University*, **1938**, *60*, p. 309.
- [24] Jagiello, J.; Thommes, M., *Carbon*, 2004, *42*, p. 1227.
- [25] Frevel, Rinn., *Anal. Chem.* **1955**, *27*, p. 1329.
- [26] M. Anilkumar, M.; Hoelderich, W. F., *Catalysis Today*, **2012**, *198*, p. 289.
- [27] Aranda, Donato A. G. ; Gonçalves, Jussara A. ; Peres, José S. ; Ramos, André L. D.; Melo, Carlos, A. R.; Furtado, Nelson C.; Taft, Carlton A.; *J. Phys. Org. Chem.*, **2009** *22* p. 709.
- [28] Young Yi Lee, Kyu Am Lee, Nam Cook Park, Young Chul Kim, *Catal. Today*, *232*, p. 114.
- [29] Liang, D.; Gao, J.; Wang, J.; Chen, P.; Wei, Y.; Hou, Z., *Catalysis Communications*, **2011**, *12*, p. 1059.
- [30] Possato, L. G.; Diniz, R. N.; Garetto, T.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Martins, L., *Journal of Catalysis* **2013**, *300*, p. 102.
- [31] Ötvös, S. B.; Mándity, I. M.; Fülöp, F., *Journal of Catalysis*, **2012**, *295*, p. 179.
- [32] Liguori, F.; Barbaroa, P.; Sawa, H., *Applied Catalysis A – General*, **2014**, *488*, p. 58.
- [33] Souza, J. P.; Melo, T.; Oliveira, M. A. L.; Paniago, R. M.; Souza, P. P.; Oliveira, L. C. A., *Applied Catalysis A – General*, **2012**, *443-444*, p. 153.
- [34] Chai, S. H.; Wang, H. P.; Liang, Y.; Xu, B. Q.; *Green Chem.*, **2007**, *9*, p. 1130.
- [35] Massa, M.; Andersson, A.; Finocchio, E.; Busca, G.; Lenrick, F.; Wallenberg, L. R., *Journal of Catalysis*, **2013**, *297*, p. 93.
- [36] Arellano, C. G.; Aranconb, R. A. D.; Luque, R., *Green Chemistry*, **2014**, *16*, p. 4985.

CAPÍTULO 4. Catalisadores de nióbio e vanádio suportados em alumina

4.1.2 Difração de raios X (DRX)

A análise de DRX permitiu conhecer sobre a estrutura cristalina (Fig. 37) dos catalisadores. O suporte de alumina (SP) apresentou picos de reflexões típicos da fase cristalográfica bohemita ($\text{AlO}(\text{OH})$) $2\Theta = 13,8, 28,1, 38,2, 49,1, 55,1$ e $64,8^\circ$ [2]. As reflexões mais significativas em $2\Theta = 45,8$ e $66,7^\circ$ são características de Al_2O_3 , conforme base de dados (JCPDS 4-875). Pelo padrão de difração não foi possível observar fases cristalinas de vanádio ou nióbio na alumina. A ausência de picos referentes às espécies de nióbio e vanádio também pode estar relacionada a boa dispersão desses elementos sobre a superfície do suporte. É notada que houve redução da fase cristalina bohemita devido ao recobrimento da superfície e uma possível desidroxilação dos sítios de Bronsted, o que causa transformações na rede cristalina.

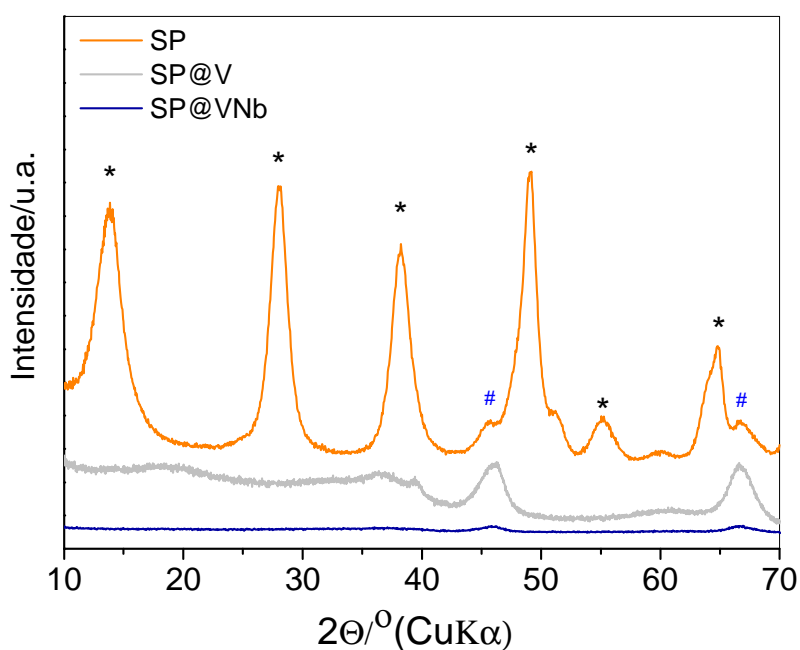


Figura 37. Padrão de difração de raios X dos catalisadores SP, SP@V e SP@VNb. (* γ - $\text{AlO}(\text{OH})$); # Al_2O_3)

4.1.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foi utilizada para estudar a composição química da superfície dos catalisadores suportados. As curvas obtidas foram ajustadas para elementos como o alumínio, oxigênio, nióbio e vanádio. Os espectros de XPS mostraram um singlete de Al 2p (Fig. 38-a) relacionada a espécie Al^{3+} com picos centrados em 74,5 eV referentes aos catalisadores SP@V e SP@VNb. Os espectros de XPS de oxigênio O1s referente aos materiais SP@V e SP@VNb (Fig. 38-b) foram deconvoluídos em duas sub-bandas por função gaussiana em 531,0-531,1 eV que foram atribuídos a oxigênio de *bulk* (denotado como O_β) e em 532,5-532,6 eV atribuídos ao átomo de oxigênio da superfície (marcado por O_α). Os espectros XPS referentes a V2p (Fig. 38-c) estão relacionados com V^{5+} com pico na região 517,0 eV que foram designados como V_2O_5 em ambos catalisadores. A presença de nióbio pode ser determinada pelo pico centrado na região 207,0 e 210,2 eV, o qual foi atribuído à espécie Nb^{5+} (Fig. 38-d) para o catalisador SP@VNb [3].

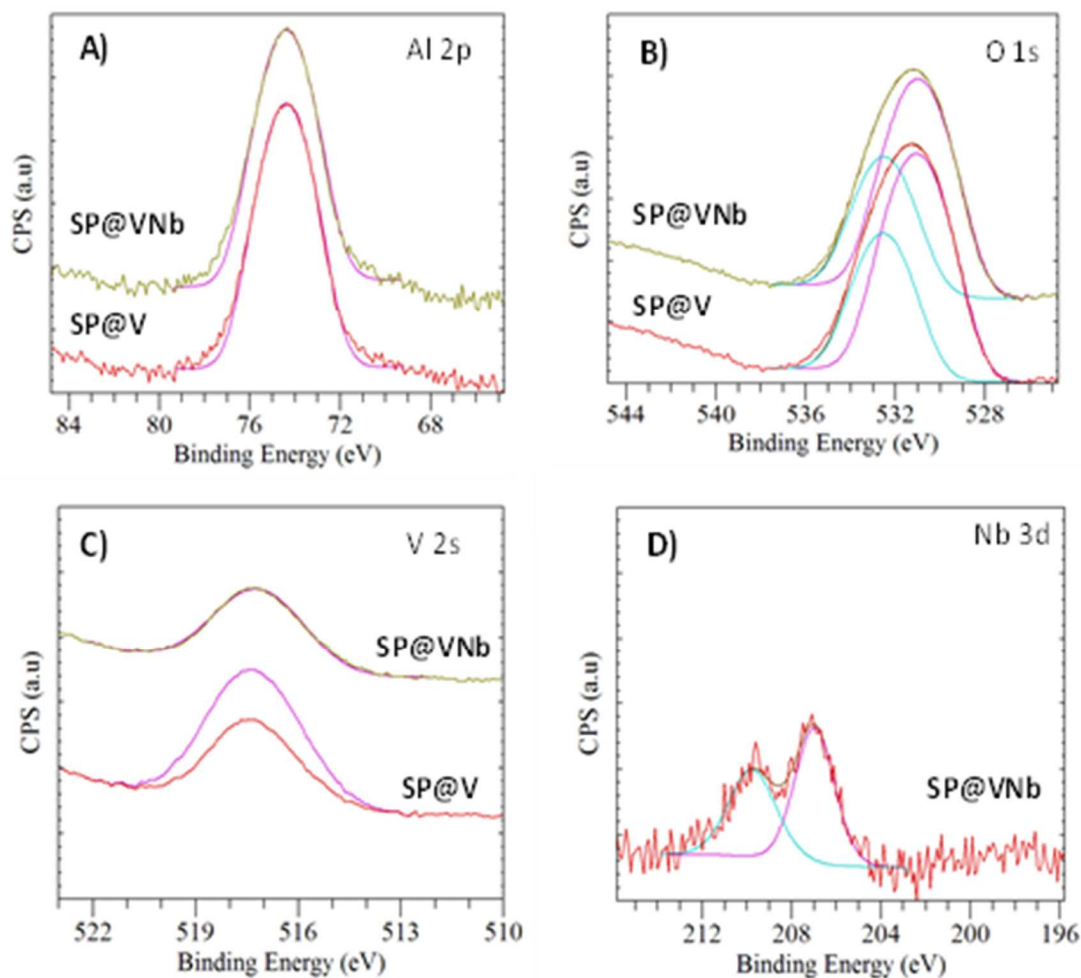


Figura 38. Espectros de XPS dos catalisadores SP@V, SP@VNb sobre as regiões nos níveis de energia (a) Al2p, (b) O1s, (c) V2p e (d) Nb3d respectivamente.

Os dados de concentração atômica relativa obtida a partir da análise XPS são mostrados na tabela 6. A concentração relativa de O_{α} pode ser diretamente relacionada com o desempenho catalítico de catalisadores. O oxigênio exposto na superfície é considerado mais reativo devido a maior mobilidade nas reações de oxidação, com maior atividade que o oxigênio de rede. Vários investigadores têm insistido em que uma proporção O_{α} elevada é benéfica para as reações de oxidação. Em alguns catalisadores podem existir os valores O_{α} na gama de 16-59% [4,5].

Tabela 6. Dados de XPS para os catalisadores de alumina e concentração relativa de oxigênio adsorvido na superfície $O_{\alpha}/(O_{\alpha}+O_{\beta})$.

Catalisador	(c.at/%)				
	Al 2p	V 2p	O 1s	Nb 3d	$O_{\alpha}/(O_{\alpha}+O_{\beta})$
SP@V	9.4	1.2	87.5	-	24.5
SP@VNb	10.7	2.7	83.3	0.5	24.6

4.1.4 Adsorção/dessorção de N_2 à 77K e adsorção de NH_3 à 333K

As características texturais dos catalisadores de nióbio e vanádio suportados em alumina foram determinados pela adsorção/dessorção de N_2 a 77K. As isotermas de adsorção de gás (Fig. 39) se assemelham com as isotermas do tipo IV (IUPAC), devido à histerese, indicando a presença de mesoporos que são da ordem de 20-500 Å. Esses poros maiores podem facilitar a entrada das moléculas reagentes e favorecer o processo catalítico.

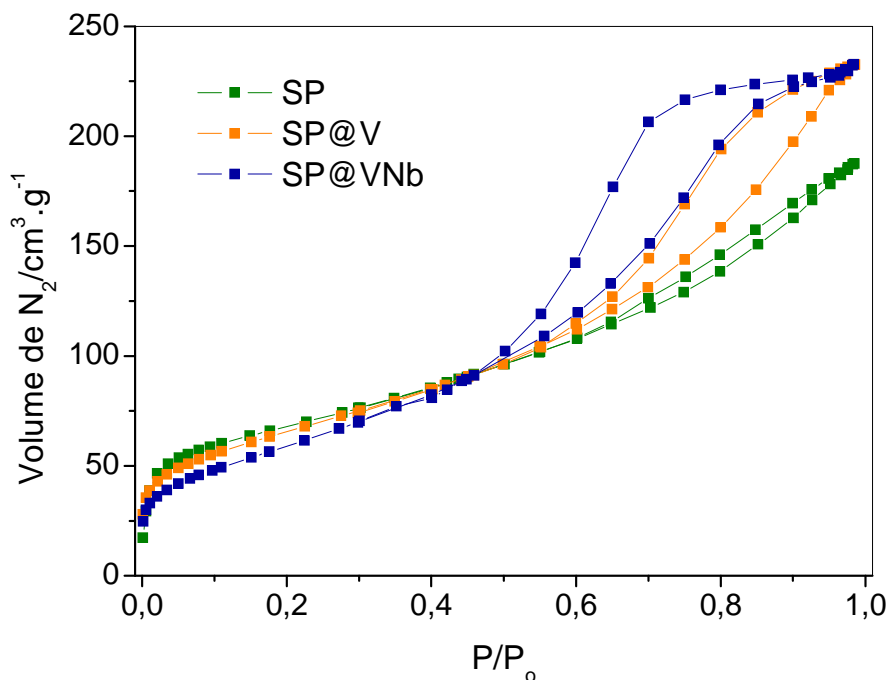


Figura 39. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores suportados em alumina.

Os parâmetros texturais, área específica e volume total de poros se encontram na tabela 7. A impregnação apenas de vanádio provocou uma pequena

redução no valor de área específica, porém ocorreu um aumento no volume total de poros, o que pode ter ocorrido formação de poros interpartículas no catalisador SP@V. O catalisador SP@VNb também sofreu pequena redução no valor de área específica, entretanto apresentou maior volume total de poros, o que torna interessante nas reações de clivagem oxidativa da glicerina loira. Foi realizada adsorção de NH₃ para investigar a acidez dos catalisadores. A amônia atua como molécula sonda com capacidade de se ligar aos sítios ácidos de Bronsted e de Lewis do catalisador. O catalisador SP foi o material que apresentou maior valor de acidez, os demais sofreram redução dessa propriedade devido ao recobrimento da superfície pelos elementos óxidos.

Tabela 7. Valor de área específica, raio e volume total de poros dos catalisadores suportados em alumina.

Catalisadores	Área específica (BET)/m² g⁻¹	Volume total de poros/cm³ g⁻¹	Sítios ácidos/mmol g⁻¹
SP	243	0,29	1,30
SP@V	152	0,31	0,75
SP@VNb	212	0,36	0,89

A porosidade dos materiais foi determinada pela distribuição de poros (Fig. 40) utilizando o modelo DFT, que permite obter uma distribuição mais consistente na região dos micro e mesoporos [6]. Os materiais impregnados em alumina apresentaram uma distribuição de poros centrada na faixa dos mesoporos. Pela distribuição na figura percebe-se que a impregnação deixou a porosidade mais definida nos materiais, principalmente com a presença de nióbio a distribuição na faixa entre 19-32 Å ficou mais estreita.

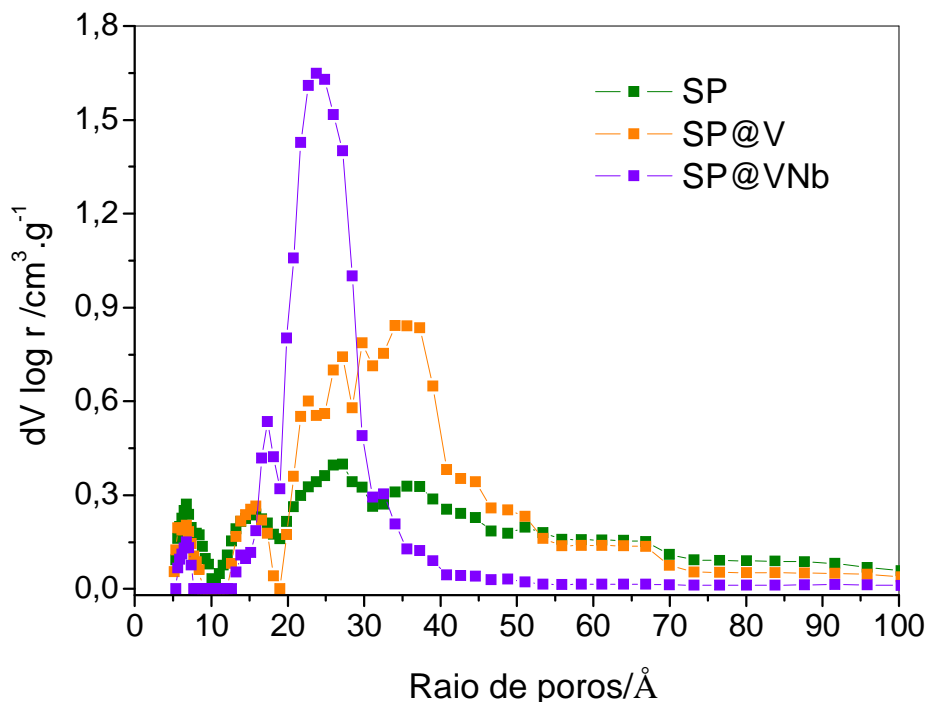


Figura 40. Gráfico de distribuição de poros DFT dos catalisadores suportados em alumina.

4.2 Conversão e seletividade de glicerina loira com catalisadores de alumina impregnada com nióbio e vanádio: estudo em batelada e fluxo contínuo

4.2.1 Reações em batelada

Uma reação em batelada foi realizada com o catalisador SP@VNb. Os produtos foram identificados por GC-MS. A conversão da glicerina loira (Fig. 41) foi de 94% utilizando esse tipo de catalisador. O valor de conversão é superior quando comparado ao catalisador NbSi1:1@V (2h de reação) nas mesmas condições de reação, conforme discutido no capítulo 3.

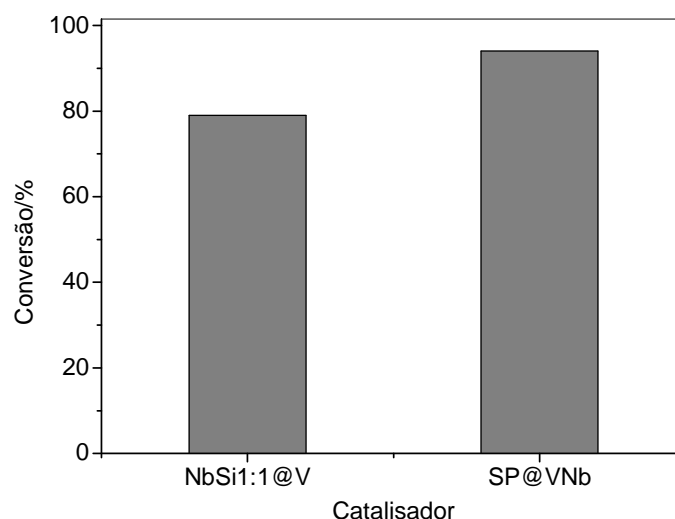


Figura 41. Gráfico comparativo entre catalisadores em suporte de nióbio-sílica e em alumina para conversão de glicerina loira. (*temperatura: 200°C; tempo: 2h; 100 mg catalisador; 18,0 mL glicerina loira; 5,0 mL H₂O₂ 50% v/v*)

A alumina, sem os metais ativos, embora apresente boa atividade de conversão, não foi capaz de produzir ácido fórmico nas condições utilizadas. A seletividade para os produtos (Tab. 8) ácido fórmico e álcool alílico foram similares utilizando o catalisador SP@VNb quando comparado ao NbSi1:1@V. O ácido fórmico é o produto que exibe maior seletividade para os dois catalisadores seguido da hidroxipropanona. É observado a presença levemente maior de álcool alílico e propilenoglicol na reação com SP@VNb.

Tabela 8. Seletividade para os produtos obtidos da reação em batelada a partir da glicerina residual.

Tempo de reação	NbSi1:1@V*	SP@VNb
	2h	2h
Distribuição de produtos/%		
Acroleína	0	0
Acetona	1	1
Ácido Fórmico	25	23
Álcool Alílico	3	6
Hidroxipropanona	22	19
Ácido acético	7	7
Propilenoglicol	4	7

*NbSi1:1@V catalisador do capítulo anterior.

4.2.2 Reações em fluxo contínuo para o catalisador impregnado em alumina

As reações em fluxo contínuo foram realizadas à temperatura de 200 °C e WHSV de 0,50 h⁻¹ e também foi observada maior seletividade para o ácido fórmico, conforme observações do capítulo anterior. A reação catalisada por SP apresentou conversão de glicerol próxima a 90% em 5 h de reação (Fig. 42) e se manteve constante durante 20 h. Porém, a reação não apresentou seletividade a nenhum produto, com formação de diversos compostos. As reações catalisadas por SP@V e SP@VNb apresentaram taxa de reação de glicerina loira semelhante.

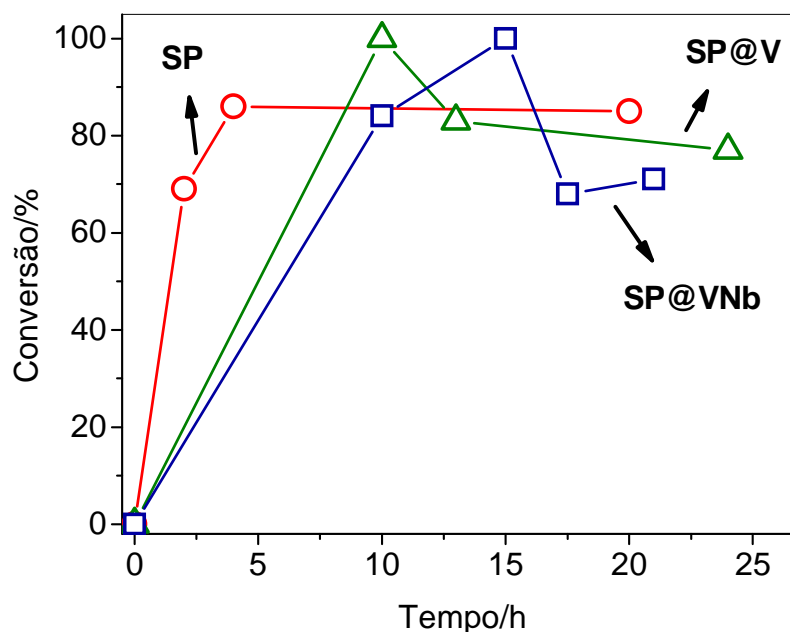


Figura 42. Gráfico conversão de glicerina loira em reator de fluxo contínuo a 200°C com catalisadores. (catalisador: 1,0 mL, (0,6 g) diluído em 9,0 mL de carvão de silício # 100 mesh; WHSV=0,5 h⁻¹)

Os produtos obtidos das reações são provenientes da clivagem oxidativa e de desidratação do glicerol, devido às características ácidas e oxidantes dos catalisadores. As reações catalisadas com SP@V (realizada para verificar efeito na ausência do Nb) e SP@VNb merecem destaque devido à elevada seletividade para a formação de ácido fórmico. Além disso, éteres de cinco e seis membros, tais como 4-

hidroximetil-1,3-dioxolano (DIOXO) e o 5-hidroxi-1,3-dioxano (DIOXA) também foram obtidos. Na reação com SP@V (Fig. 43) é observada a redução da formação de ácido fórmico ao longo do tempo. O ácido acético (AC) segue essa mesma tendência, reforçando a idéia de clivagem da ligação C-C do glicerol. Em caminho inverso é observado na mesma reação que há aumento na formação dos éteres. Conforme discussão do capítulo anterior, a formação de éteres é proveniente da reação entre formaldeído e glicerol não convertido. Embora a reação diminua a formação de ácido fórmico (produto da clivagem oxidativa), a reação continuaria ocorrendo com seletividade para o aldeído simples. Foi observado a formação de hidroxipropanona (HPN), que é produto de desidratação do glicerol pela acidez do catalisador.

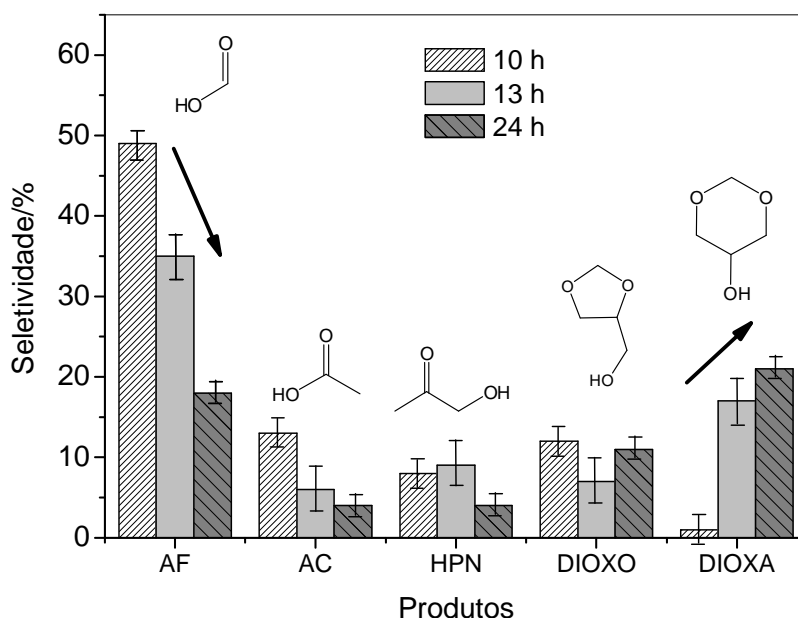


Figura 43. Gráfico seletividade dos produtos obtidos da reação catalisada com SP@V à 200 °C.

As reações da glicerina loira catalisadas por SP@VNb apresentaram o mesmo perfil de produtos (Fig. 44), porém produziu mais ácido fórmico na presença de nióbio e menor formação de éteres. A presença dos sítios ácidos e oxidantes provenientes tanto do nióbio quanto do vanádio contribuíram para a seletividade do catalisador. A produção de ácido fórmico correspondeu a 55% de seletividade obtidos durante 21 h de reação contínua.

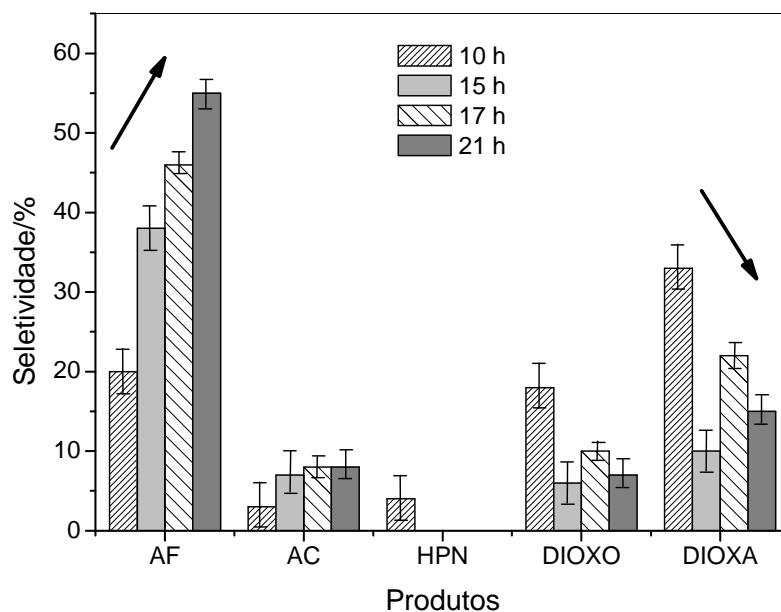


Figura 44. Gráfico seletividade dos produtos obtidos da reação catalisada com SP@VNb à 200 °C.

Uma reação em fluxo contínuo ininterrupto foi realizada em tempo mais prolongado utilizando o catalisador mais ativo (SP@VNb). A conversão de glicerol residual (Fig. 45) foi estudada por 74 h, para isso foi necessário aumentar a velocidade espacial WHSV para $1,77 \text{ h}^{-1}$ de forma a obter boa estabilidade no sistema em virtude da alta viscosidade da glicerina loira. O aumento necessário de WHSV no estudo reduziu a taxa de conversão do glicerol em virtude do menor tempo de contato entre catalisador e substrato, isso é observado quando é comparada à reação de $\text{WHSV} = 0,50 \text{ h}^{-1}$.

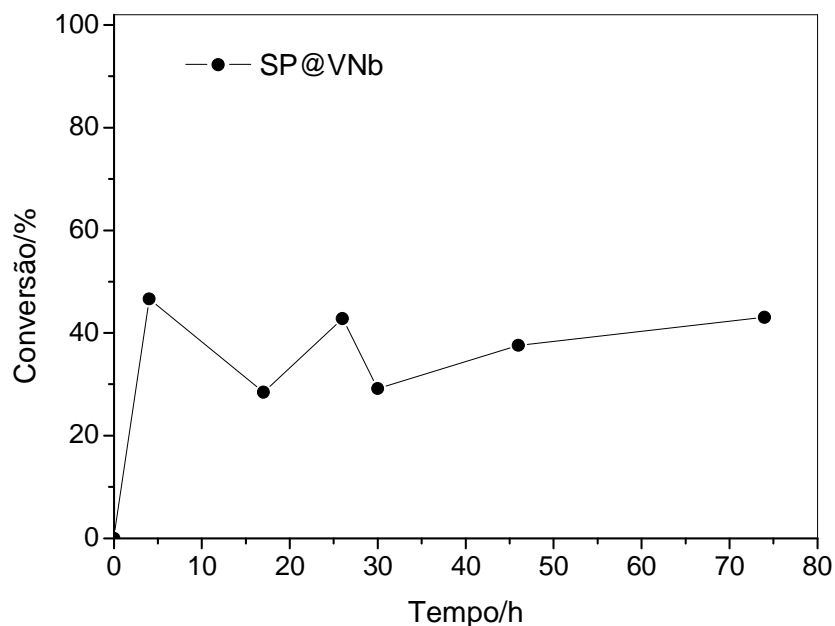


Figura 45. Gráfico conversão de glicerina loira em fluxo contínuo à 200 °C com SP@VNb por 74 horas.

A seletividade de produtos da figura 46 mostrou um gráfico com menor variação de valores. A reação apresentou uma taxa de conversão de glicerina residual menor, porém teve boa formação de ácido fórmico que atingiu 60% e de forma inversa uma ligeira redução na formação de éteres cíclicos. Os demais produtos se mantiveram constante no tempo. A maior velocidade espacial contribuiu uma melhor remoção dos produtos formados em menor tempo, evitando que os produtos formados pudessem sofrer reação entre si. O catalisador se mostrou estável por várias horas (74 h) de reação contínua, indicando ser um material promissor para a obtenção de ácido fórmico a partir da glicerina residual do biodiesel e uso em fluxo contínuo.

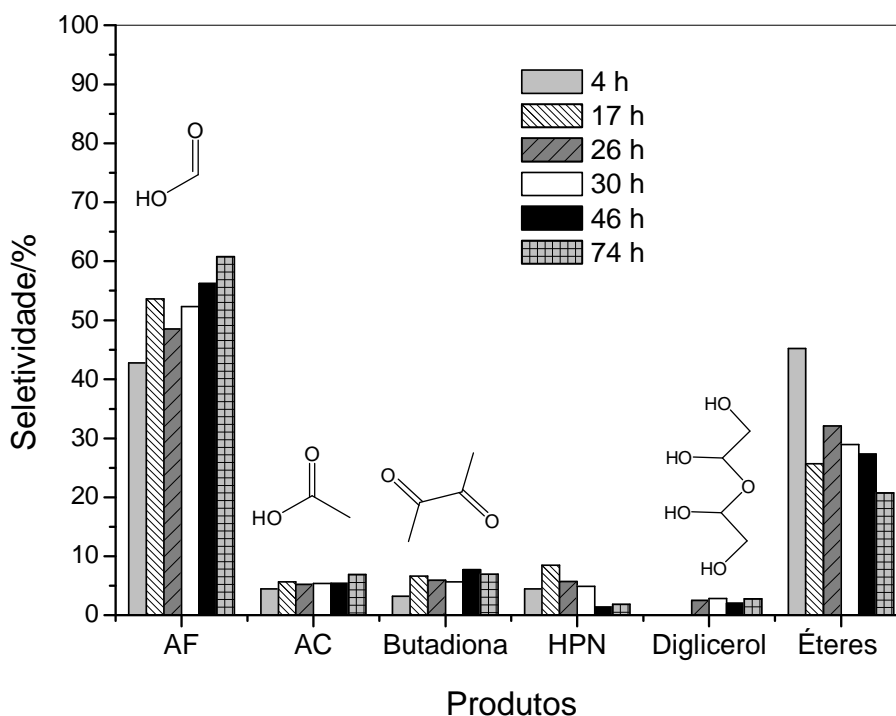


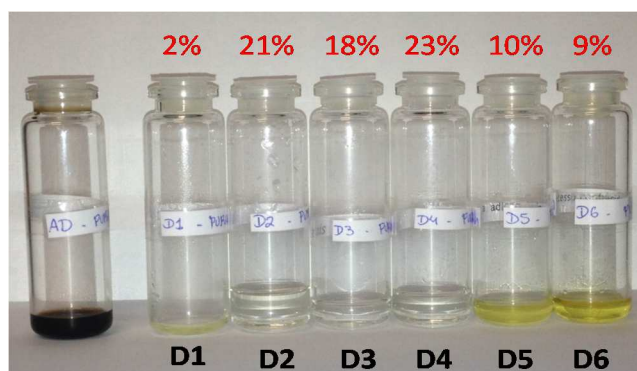
Figura 46. Gráfico seletividade dos produtos da reação catalisada com SP@VNb à 200 °C por 74 horas.

4.3.1 Purificação dos produtos por destilação

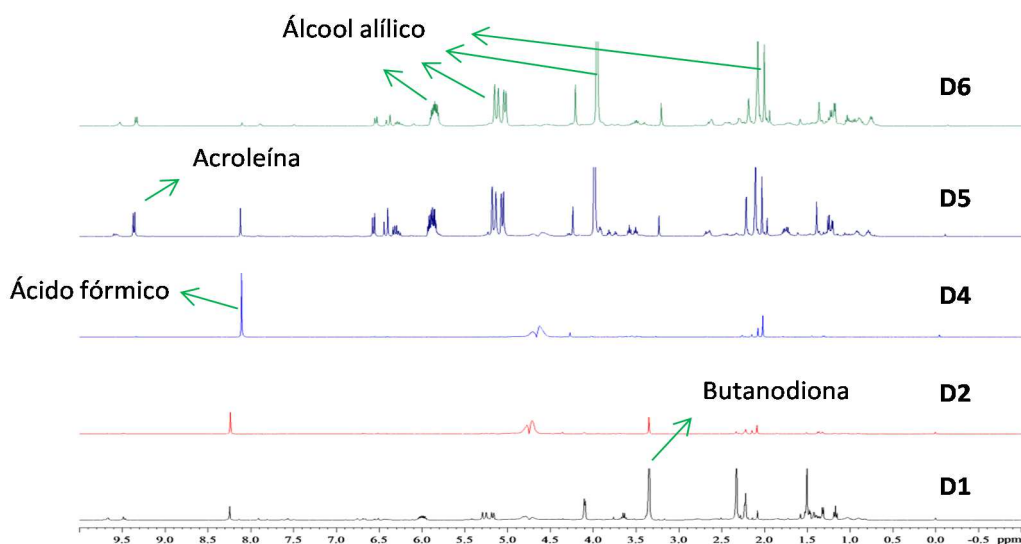
As amostras coletadas na reação em fluxo contínuo por 74 horas foram transferidas para um recipiente único somando um volume total de 61 mL que foi reservado para posterior purificação utilizando método de destilação simples. As alíquotas destiladas foram coletadas e distintas umas das outras pela temperatura medida. As frações foram rotuladas e nomeadas por D1 sequenciamente até D6, em seguida foram analisadas por RMN- H^1 e GC-MS. Na figura 47-a estão dispostas as frações coletadas em diferentes temperaturas de destilação com os referidos volumes recuperados em relação ao volume inicial. Na figura 47-b estão dispostos os espectros de ressonância nuclear de hidrogênio que mostraram uma boa separação de ácido fórmico na alíquota D4 e maior concentração de álcool alílico nas frações D5 e D6. O álcool alílico anteriormente não havia sido detectado nas amostras coletadas de forma individual previamente à destilação. O método de destilação, possivelmente promoveu reação entre glicerol não convertido e ácido fórmico produzindo então o álcool alílico conforme mecanismo relatado por Arceo

et al [8]. Os dados de GC-MS (Fig. 47-c) corroboram os dados obtidos por RMN-H¹ das frações destiladas.

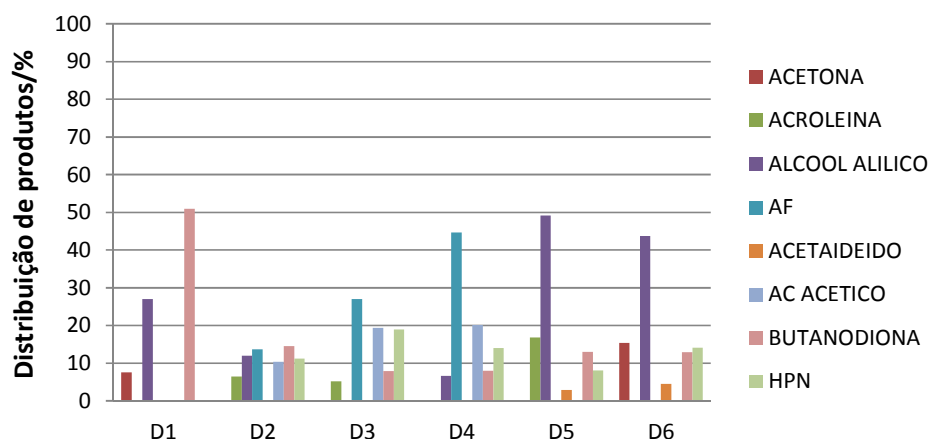
A utilização de dois sistemas de reação para conversão de glicerina residual, seja em batelada ou em fluxo contínuo, foi fundamental para compreensão na dinâmica de formação dos produtos. Uma vez que ocorre a desidratação e/ou clivagem oxidativa pode haver rápida transformação do intermediário se ele não for retirado do reator após formado, uma vez que as espécies apresentam alta reatividade em função dos grupos funcionais orgânicos existentes.



(a)



(b)



(c)

Figura 47. Imagem das frações destiladas da reação de 74 horas (a); análise dos produtos fracionados por de RMN-¹H (b) e por GC-MS (c).

Na tabela 9 estão dispostos os valores observados da temperatura durante a coleta das frações na destilação simples e os respectivos valores de pH. A fração D4 apresentou menor valor de pH, que está de acordo com os dados de identificação do tipo de produto observado por GC-MS e RMN-¹H. Ambas as técnicas mostraram maior abundância de ácido fórmico.

Tabela 9. Frações destiladas da reação em fluxo contínuo e as respectivas temperaturas e valores de pH.

Fração	Temperatura/°C	pH
D1	60-85	3,0
D2	85-101	2,0
D3	101	2,0
D4	101	1,9
D5	88	3,0
D6	91	4,0

4.2 Considerações parciais

Os catalisadores de alumina foram caracterizados por difração de raios X, sendo encontrado estrutura cristalina de bohemita γ -AlO(OH) e Al₂O₃. A presença

dos elementos vanádio e nióbio foram observados por XPS. As isotermas de adsorção de N₂ foram classificadas como curvas do tipo IV característica de materiais mesoporosos, com valores de área BET acima de 200 m² g⁻¹.

O ácido fórmico apresentou melhor seletividade com o emprego do sistema em fluxo contínuo, do que em batelada, o que é desejável pela indústria.

Os testes catalíticos mostraram que as reações em fluxo contínuo (WHSV=0,50 h⁻¹) catalisadas tanto por SP@V, como por SP@VNB tiveram perfil semelhante de conversão de glicerina, entretanto as presenças simultâneas de óxidos de vanádio e nióbio no catalisador promoveram boa seletividade para o ácido fórmico, um produto proveniente da clivagem oxidativa do glicerol.

Além disso, a presença de nióbio promoveu menor formação de hidroxipropanona, um composto proveniente direto da desidratação do glicerol em virtude da acidez dos catalisadores.

A reação em fluxo contínuo (WHSV=1,77 h⁻¹) durante 74 h ininterruptas se mostrou robusta, principalmente, para produção de ácido fórmico e éteres como o 4-hidroximetil-1,3-dioxolano e o 5-hidroxi-1,3-dioxano.

Estudos na tentativa de se purificar os produtos via destilação simples não promoveu de forma eficiente a separação do ácido fórmico. Novos estudos visando melhorar esse processo devem ser estudados com mais detalhes para sua otimização.

4.4 Referências

- [1] Esquema de sítios ácidos em alumina – Disponível em: < <http://www.labcat.org/catalisador.htm> >, Acessado em: 27 jan. 2015.
- [2] Winchell, A., *Elements of Optical Mineralogy*, **1951**, 2, p. 76.
- [3] R. Qua, X. Gaoa, K. Cena, Junhua Li, *Appl. Catal. B – Environ.*, **2013**, 142-143, p. 290.
- [4] D. W. Kwon, S. C. Hong, *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, 356, p. 181.
- [5] Z. Liu, Y. Liu, Y. Li, H. Su, M. Lingling, *Chem. Eng. J.*, **2016**, 283, p. 1044.
- [6] Jagiello, J.; Thommes, M., *Carbon*, **2004**, 42, p. 1227.

[7] Souza, J. P.; Melo, T.; Oliveira, M. A. L.; Paniago, R. M.; Souza, P. P.; Oliveira, L. C. A., *Applied Catalysis A – General*, **2012**, 443-444, p. 153.

[8] Arceo, E.; Marsden, P.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A., *Chemical Communication*, **2009**, 23, p. 3357.

CAPÍTULO 5. Conclusão geral

5.1 Considerações finais

O estudo de conversão de glicerina residual do biodiesel em outros produtos químicos foi realizado. A rota de transformação da glicerina propõe um caminho mais sustentável para obtenção de moléculas de interesse industrial a partir de matéria prima considerada um resíduo. Nos testes de transformação de glicerina foram utilizados catalisadores a base de nióbio e vanádio com o propósito de apresentar propriedades bifuncionais (ácidas e oxidantes). Para isso foram utilizados suportes com propriedades texturais de alta área específica e porosidade uniforme através dos silicatos e alumina. Os catalisadores foram caracterizados por análises físico-químicas que puderam identificar a presença desses elementos, bem como a fase cristalina, morfologia e acidez.

As reações inicialmente foram realizadas em batelada e as condições foram ajustadas de forma a melhorar a seletividade dos produtos. A reação feita a 250 °C utilizando catalisador Nb-Si-V e glicerina residual favorece a formação da acetona, que pode ser obtida através da rota de clivagem da hidroxipropanona. A reação catalisada pelo mesmo catalisador utilizando glicerol comercial favorece a produção de álcool alílico, que pode ser obtido pela reação entre glicerol não convertido e ácido fórmico produzido pela reação. Entretanto, o controle da reação à 200 °C pode favorecer maior seletividade ao ácido fórmico, que é produto de clivagem oxidativa do glicerol e de maior interesse da indústria petroquímica.

Reações em fluxo contínuo à 200 °C com a glicerina residual também foram realizadas utilizando os catalisadores contendo nióbio e vanádio. Foi observado que a dinâmica do sistema em fluxo contínuo favorece a formação para o ácido fórmico e de éteres cíclicos de cinco e seis membros como 4-hidroximetil-1,3-dioxolano e o 5-hidroxi-1,3-dioxano. As espécies éteres cíclicos poderiam ter alguma aplicação industrial, por exemplo aditivo de diesel ou como solvente.

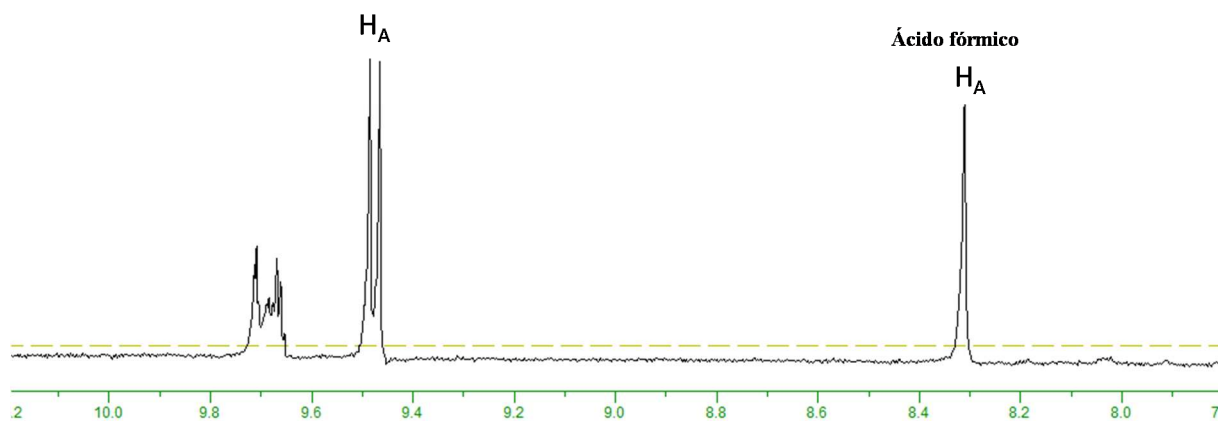
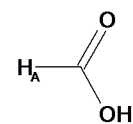
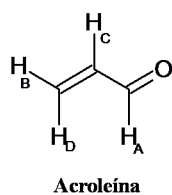
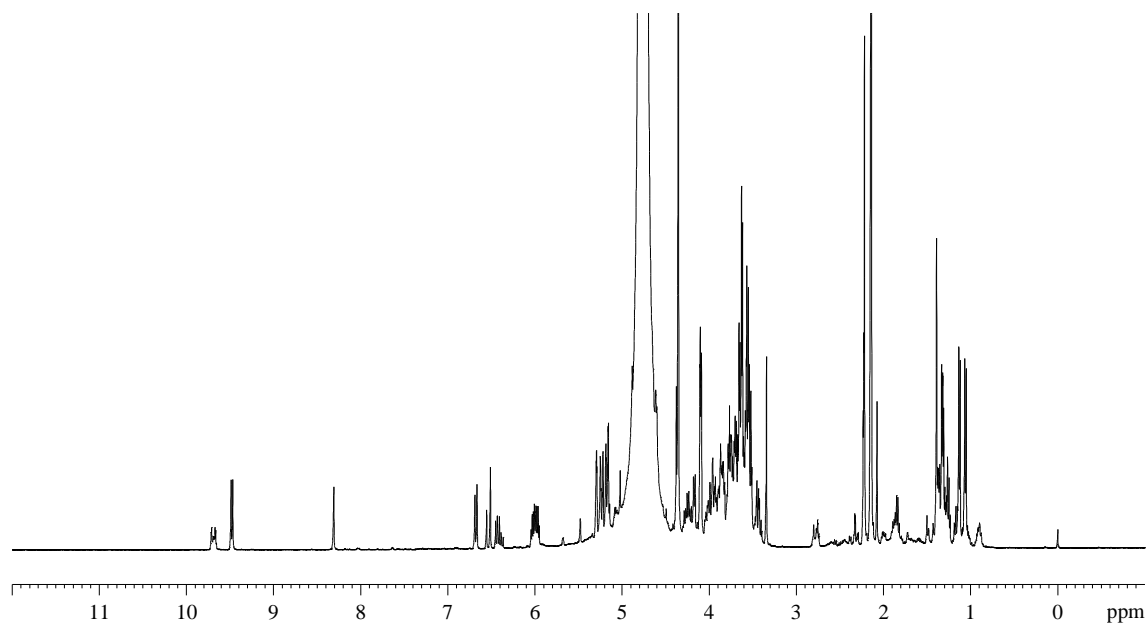
O sistema em fluxo contínuo se mostrou eficaz uma vez que conseguiu, nas condições empregadas, converter a glicerina residual produzindo ácido fórmico e minimizar as reações paralelas. Além disso, sistemas catalíticos em fluxo contínuo simulam mais fielmente processos industriais.

A possibilidade de se usar esse processo de obtenção de ácido fórmico em substituição ao empregado comercialmente (rota via gás natural) carece de mais estudos visando melhorar a seletividade e a estabilidade dos catalisadores. Materiais com maior área superficial e com diferentes porosidades podem indicar caminhos mais promissores e deverão ser estudados na sequência do trabalho.

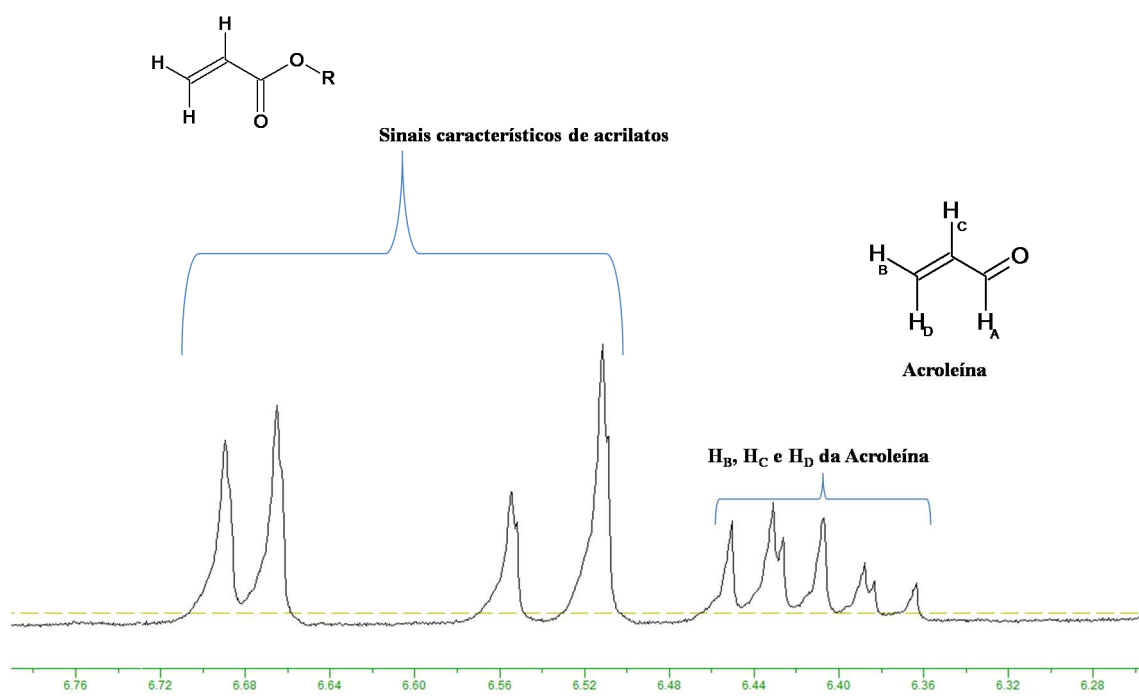
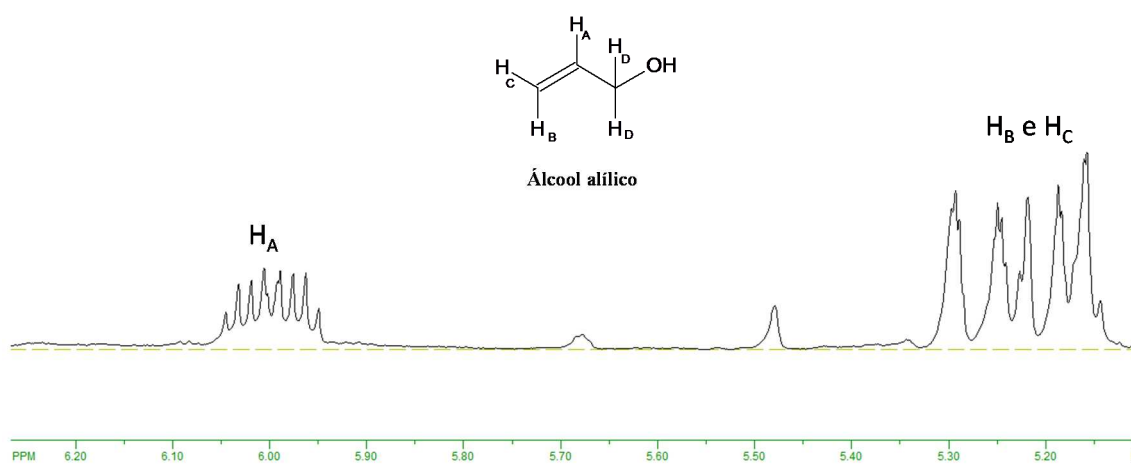
ANEXOS

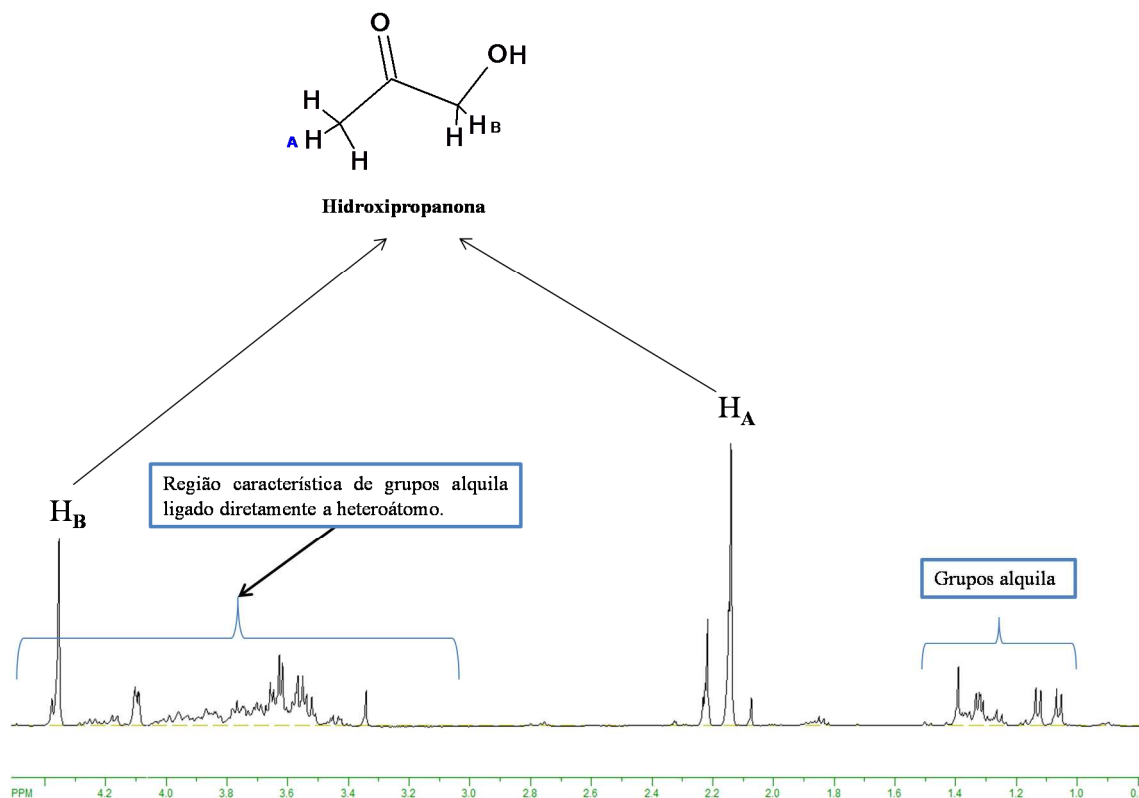
Material suplementar

Espectro de RMN-¹H do produto da reação do glicerol a 200 °C catalisada por HY340 e respectivas ampliações.



O sinal de H_D é observado em 4,05 (d, 2H, $J=5.3$ Hz)





Curriculum vitae

Publicações durante o doutorado

Oliveira, Henrique S.; Souza, Patterson P. ; Oliveira, Luiz C.A.. Nb and V-modified silicate for conversion of glycerol: Comparison between the waste and commercial product. *Catalysis Today* (Print), *In press*, **2016**. DOI: 10.1016/j.cattod 2016.09.012

Oliveira, Henrique S.; Resende, Jarbas M.; P. Souza, Patterson P.; *Patrício*, Patricia S. O. ; Oliveira, Luiz C. A., Synthetic niobium oxyhydroxide as a bifunctional catalyst for production of ethers and allyl alcohol from waste glycerol. *J. Braz. Chem. Soc.*, (*Submetido*)

Oliveira, Henrique dos Santos; Figueiredo, Marcio P.; Souza, Patterson P.; Coelho, Gisella de O.; Hensen, Emiel J. M.; Oliveira, Luiz C. A.; Nb and V oxides supported on γ -Al₂O₃ for oxidative cleavage of yellow glycerol to formic acid: a continuous flow study in liquid phase system. *Journal of Molecular Catalysis A – Chemistry* (*Em preparação*)

1. ARAÚJO, TIAGO CABRAL ; **OLIVEIRA, HENRIQUE DOS S.**; TELES, JOSÉ JOAQUIM SÁ ; FABRIS, JOSE DOMINGOS ; OLIVEIRA, LUIZ C.A. ; DE MESQUITA, JOÃO PAULO . Hybrid heterostructures based on hematite and highly hydrophilic carbon dots with photocatalytic activity. *Applied Catalysis. B, Environmental (Print)*, v. 182, p. 204-212, **2016**.
2. CUNHA, IGOR T. ; TEIXEIRA, IVO F. ; ALBUQUERQUE, ADRIANA S. ; ARDISSON, JOSÉ D. ; MACEDO, WALDEMAR A.A. ; **Oliveira, Henrique S.** ; TRISTÃO, JULIANA C. ; SAPAG, KARIM ; LAGO, ROCHEL M. . Catalytic oxidation of aqueous sulfide in the presence of ferrites (MFe₂O₄, M=Fe, Cu, Co). *Catalysis Today (Print)*, v. 259, p. 222-227, **2016**.
3. **OLIVEIRA, HENRIQUE DOS S.**; OLIVEIRA, L. C. A. ; FREITAS, V. A. A. ; SOUZA, P. P. ; MOURA, FLAVIA C. C. ; ALMEIDA, L. D. . Nb-doped hematite: Highly active catalyst for the oxidation of organic dyes in water. *Catalysis Today (Print)*, v. 240, p. 176-181, **2015**.
4. **Oliveira, Henrique S.**; OLIVEIRA, LUIZ C. A. ; PEREIRA, MÁRCIO C. ; ARDISSON, JOSÉ D. ; SOUZA, PATTERSON P. ; PATRÍCIO, PATRÍCIA O. ; MOURA, FLÁVIA C. C. . Nanostructured vanadium-doped iron oxide: catalytic oxidation of methylene blue dye. *New Journal of Chemistry (1987)*, v. 39, p. 3051-3058, **2015**.
5. NASSOR, EVELISY C. O. ; TRISTÃO, JULIANA C. ; **Oliveira, Henrique S.** ; MOURA, FLÁVIA C. C. ; DOS SANTOS, EDUARDO N. ; LAGO, ROCHEL M. ; ARAUJO, MARIA HELENA . Magnetic Carbon Nanofiber Networks as Support for Ionic Liquid Based Catalyst. *Catalysis Letters*, v. 145, p. 505-510, **2015**.
6. OLIVEIRA, LUIZ C.A. ; **Oliveira, Henrique S.** ; MAYRINK, GIOVANNA ; MANSUR, HERMAN S. ; MANSUR, ALEXANDRA A.P. ; MOREIRA, ROBERTO LUIZ . One-pot synthesis of CdS@Nb₂O₅ core-shell nanostructures with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis. B, Environmental (Print)*, v. 152-153, p. 403-412, **2014**.
7. OLIVEIRA, LUIZ ; VOGA, GEISON ; FREITAS, VICTOR A.A. ; **Oliveira, Henrique** ; BELCHIOR, JADSON . Photocatalytic process for the eradication of dengue through the in situ generation of -OH in the presence of sunlight and iron oxide. *RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences*, v. 4, p. 63650-63654, **2014**.
8. RUBINGER, CARLA ; CALADO, HALLEN ; RUBINGER, RERO ; **Oliveira, Henrique** ; DONNICI, CLAUDIO. Characterization of a Sulfonated Polycarbonate Resistive Humidity Sensor. *Sensors (Basel)*, v. 13, p. 2023-2032, **2013**.

Patentes

1. CALADO, H. D. R. ; Carla Rubinger ; **OLIVEIRA, Henrique dos Santos** ; Donnici, Claudio Luis . Synthesis of sulfonated aromatic polycarbonate, product and uses. 2011, Brasil.

Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI2009005530, título: "Synthesis of sulfonated aromatic polycarbonate, product and uses" , Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 16/08/2011; Depósito PCT: 16/08/2011; Concessão: 16/08/2011.

2. PEREIRA, M. C. ; **Oliveira, Henrique S.** ; SILVA, A. C. ; OLIVEIRA, LUIZ C.A. ; PIFANO, A. R. ; AGUILAR, M. L. . Processo químico de obtenção do grafeno a partir do grafite: uso do sistema Fenton como oxidante. 2013, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020130108049, título: "Processo químico de obtenção do grafeno a partir do grafite: uso do sistema Fenton como oxidante" , Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 02/05/2013; Depósito PCT: 02/05/2013; Concessão: 03/05/2013.

3. **OLIVEIRA, Henrique dos Santos**; OLIVEIRA, L. C. A. ; FREITAS, V. A. A. ; BELCHIOR, J. ; VOGA, G. ; AUGUSTI, R. ; COELHO, M. G. ; ANDRADE, F. V. ; LIMA, G. M. . Uso de catalisador de óxido de ferro suportado em concreto celular autoclavado para erradicação de larvas de mosquito. 2014, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR132014007098, título: "Uso de catalisador de óxido de ferro suportado em concreto celular autoclavado para erradicação de larvas de mosquito" , Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 25/03/2014; Concessão: 25/03/2014.