

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
WELLINA MISSASSI FANTIM

**APLICAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS DE MOLIBDÊNIO, VANÁDIO, TUNGSTÊNIO
E COBRE COMO CATALISADORES NA PRODUÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO**

São Bernardo do Campo

2020

WELLINA MISSASSI FANTIM

**APLICAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS DE MOLIBDÊNIO, VANÁDIO, TUNGSTÊNIO
E COBRE COMO CATALISADORES NA PRODUÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO**

Dissertação apresentada ao Centro
Universitário FEI, como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química. Orientado pelo Prof.
Dr. João Guilherme Rocha Poço.

São Bernardo do Campo

2020

Missassi Fantim, Wellina.

Aplicação de óxidos mistos de molibdênio, vanádio, tungstênio e cobre como catalisadores na produção do ácido acrílico / Wellina Missassi Fantim. São Bernardo do Campo, 2020.

119 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço.

1. Ácido Acrílico. 2. Catalisadores. 3. Tratamento Hidrotérmico. I. Rocha Poço, João Guilherme, orient. II. Título.

Aluno: Wellina Missassi Fantim

Matrícula: 418114-5

Título do Trabalho: Aplicação de óxidos mistos de molibdênio, vanádio, tungstênio e cobre como catalisadores na produção de ácido acrílico.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço

Data da realização da defesa: 18/02/2020

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço Ass.: _____

Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos Ass.: _____

Prof. Dr. Reinaldo Giudici Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO

REPROVADO

**VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO**

**APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE
FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA
EXAMINADORA**

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Dedico este trabalho aos meus pais, irmãs e toda a minha família que me deram todo o apoio e não mediram esforços para que chegasse até esta etapa da minha vida

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, irmãs e a toda a minha família que me deram todo o apoio nos momentos em que mais precisei;

Ao meu orientador, Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço, que esteve ao meu lado durante todo o desenvolvimento do projeto e não mediu esforços para que pudéssemos concluir essa etapa juntos;

Aos meus amigos que me apoiaram na realização dessa etapa da minha vida;

Ao Centro Universitário da FEI pela oportunidade de participar do programa de mestrado em Engenharia Química e todos os professores e técnicos de laboratório que me deram toda a ajuda necessária para que eu pudesse concluir esse projeto;

Ao IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo) e todos os seus funcionários que me deram todo o suporte para a realização dos testes catalíticos;

Ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura de alta resolução utilizado no presente trabalho;

À CAPES pela concessão da bolsa que tornou possível meu ingresso ao programa de mestrado da FEI – O presente trabalho foi realizado com o apoio do Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes”. (Marthin Luther King).

RESUMO

O ácido acrílico é um produto com diversas aplicações na indústria química, sendo uma das principais a produção do poliacrilato de sódio, um material superabsorvente utilizado na fabricação de artigos de higiene pessoal. Atualmente o ácido acrílico é obtido a partir da oxidação do propeno empregando catalisadores heterogêneos baseados em óxidos de Mo/Bi e Mo/V. Nesse processo, primeiramente o propeno é oxidado a acroleína, que em seguida é oxidada formando o ácido acrílico. Apesar deste já ser um processo consolidado, o propeno é proveniente de fontes petroquímicas e assim há a preocupação em se buscar por rotas alternativas ao uso desta matéria-prima e uma das possibilidades é sintetizar a acroleína a partir da desidratação do glicerol utilizando catalisadores específicos. Durante o desenvolvimento do projeto foram preparados catalisadores heterogêneos para a obtenção do ácido acrílico, primeiramente avaliados na oxidação da acroleína e posteriormente na oxidesidratação do glicerol. Foram sintetizados três tipos de amostras com composições diferentes (B1-Mo₁₂V_{4,8}W_{2,4}Cu_{2,2}Si_{8,4}; B2-Mo₁₂V₂W_{0,5}Si_{6,2} e B3-Mo₁₂V_{2,7}Si_{6,2}) por quatro métodos de preparo, sendo eles por evaporação, evaporação seguido de tratamento hidrotérmico, tratamento hidrotérmico (TH) e utilizando um copolímero de blocos. Para os dois últimos métodos foi realizado um estudo mais detalhado para a determinação das melhores condições de síntese (Etapa I), e foi verificado que a dissolução total dos reagentes na mistura antes do TH resultou em amostras com maior cristalinidade e menor perda de fase ativa no líquido mãe e a utilização de um copolímero de blocos dissolvido a frio contribuiu para um aumento no volume de poros. Na segunda etapa, os materiais sintetizados pelos quatro métodos propostos foram caracterizados e avaliados em reator na produção do ácido acrílico. As amostras B1 apresentaram formação de fases cristalinas diferentes dependendo do método de preparo utilizado, e nas amostras B2 e B3 foi identificada como fase principal o α -MoO₃, independentemente do método utilizado. As amostras sintetizadas por evaporação seguida por TH foram as que apresentaram maiores seletividades para a formação do ácido acrílico a partir da acroleína para uma mesma composição de catalisador, o que pode estar relacionada ao maior teor de óxido de vanádio presente nas amostras identificadas por FRX e a formação da fase cristalina V_{0,35}Mo_{4,65}O₁₄. O melhor desempenho foi observado na amostra B1-EV+TH com seletividade de 50,59% e 3,61% para o ácido acrílico nos processos a partir da acroleína e glicerol, respectivamente.

Palavras-chave: Ácido acrílico. Catalisadores heterogêneos. Tratamento hidrotérmico.

ABSTRACT

Acrylic acid is a product with several applications in the chemical industry, the main one is the production of sodium polyacrylate, a superabsorbent material used in the toiletries manufacture. Currently acrylic acid is obtained from propene oxidation using heterogeneous Mo/Bi and Mo/V oxide-based catalysts. In this process, propene is first oxidized to acrolein, which is then oxidized to acrylic acid. Although this is already a consolidated process, propylene comes from petrochemical sources and thus there is a concern to search for alternative routes to the use of this raw material and one of the possibilities is to synthesize acrolein from glycerol dehydration using specific catalysts. For the project, heterogeneous catalysts were prepared to obtain the acrylic acid, first evaluated in the oxidation of acrolein and later in the glycerol oxideshydration. Three types of samples were synthesized with different compositions B1- $\text{Mo}_{12}\text{V}_{4,8}\text{W}_{2,4}\text{Cu}_{2,2}\text{Si}_{8,4}$; B2- $\text{Mo}_{12}\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{Si}_{6,2}$ and B3- $\text{Mo}_{12}\text{V}_{2,7}\text{Si}_{6,2}$) by four preparation methods, namely by evaporation, evaporation followed by hydrothermal treatment, hydrothermal treatment (TH) and using a block copolymer. For the last two methods a more detailed study was performed to determine the best synthesis conditions (Phase I), and it was found that the total dissolution of the reagents in the mixture before TH resulted in samples with higher crystallinity and less active phase loss in the liquid and the use of a cold dissolved block copolymer contributed to an increase in pore volume. In the second stage, the materials synthesized by the four proposed methods were characterized and evaluated in reactor in acrylic acid production. The samples B1 showed different crystalline phase formation depending on the preparation method used, and in samples B2 and B3 the main phase was identified as $\alpha\text{-MoO}_3$, regardless of the method used. The samples synthesized by evaporation followed by TH showed the highest selectivity for acrylic acid formation from acrolein for the same catalyst composition, which may be related to the higher vanadium oxide content present in samples identified by FRX and the formation of the crystalline phase $\text{V}_{0,35}\text{Mo}_{4,65}\text{O}_{14}$. The best performance was observed in sample B1-EV+TH with selectivity of 50.59% and 3.61% for acrylic acid in the processes from acrolein and glycerol, respectively.

Keywords: Acrylic Acid. Heterogeneous catalysts. Hydrothermal treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fórmula estrutural do ácido acrílico	21
Figura 2 - Principais países consumidores de ácido acrílico em 2016	22
Figura 3 - Representação do processo de obtenção de ácido acrílico da Sohio (hoje BP America) -Nippon-Kayaku	24
Figura 4 - Esquematização da reação de oxidação seletiva da acroleína e a reoxidação do catalisador	28
Figura 5 - Esquema da migração de oxigênio ativo num catalisador multicomponente	30
Figura 6 - Mecanismo de oxidação de propeno a acroleína sobre catalisadores baseados em óxidos de Bi e Mo	31
Figura 7 - Mecanismo de oxidação de acroleína a ácido acrílico sobre catalisadores baseados em óxidos de V, Mo e P	32
Figura 8 - Modelo de célula unitária na projeção [001] de $\text{Mo}_{7.5}\text{V}_{2.2}\text{Nb}_{1.5}\text{Te}_{0.9}\text{O}_x$ mostrando quatro sítios catalíticos em isolamento	33
Figura 9 - Mistura obrigatória de biodiesel de 2005 a 2019.....	35
Figura 10 - Cronograma do aumento da mistura de biodiesel nos próximos anos.....	36
Figura 11 - Reação de transesterificação	36
Figura 12 - Fórmula estrutural do glicerol.....	37
Figura 13 - Síntese do glicerol a partir do propeno	37
Figura 14 - Aplicações do glicerol e seus derivados	38
Figura 15 - Reação de eterificação entre o glicerol e o etanol.....	39
Figura 16 - Representação da reação do glicerol com ácido graxo para a síntese do monoacilglicerol	39
Figura 17 - Produtos de oxidação do glicerol.....	40
Figura 18 - Reações de desidratação do glicerol	41
Figura 19 - Processo em uma e duas etapas para obtenção do ácido acrílico a partir do glicerol	42
Figura 20 - Fórmula estrutural do copolímero blocos Pluronic® P123	44
Figura 21 - Amostras B sintetizadas para caracterizações preliminares	45
Figura 22 - Fluxograma base para a preparação da amostra B1	46
Figura 23 - Fluxograma base para a preparação da amostra B2.....	47
Figura 24 - Fluxograma base para a preparação da amostra B3.....	48
Figura 25 - Autoclave de Teflon para a realização do TH	50

Figura 26 - Resumo das amostras testadas em reator	51
Figura 27 - Processo catalítico para a obtenção do ácido acrílico	54
Figura 28 - Esquematização do reator utilizado no processo e corte lateral	56
Figura 29 - Esquematização do tubo do reator onde é inserido o catalisador	56
Figura 30 - Misturas iniciais antes de seguir para o tratamento hidrotérmico. A figura (a.) corresponde a amostra B1, (b.) a amostra B2 e (c.) a amostra B3.....	61
Figura 31 - Espectrogramas na região do infravermelho das amostras B1 (a.), B2 (b.) e B3 (c.) das amostras preparadas na etapa 1	63
Figura 32 - Comparação dos espectrogramas obtidos para as amostras B1 e B2 da etapa 1 com padrões de MoO ₃ , V ₂ O ₅ e WO ₃ na faixa espectral de 400-4000 cm ⁻¹ (a) e de 400- 1900 cm ⁻¹ (b).....	63
Figura 33 - Difração de raios-X das amostras B1 (a.), B2 (b.) e B3 (c.) preparadas na etapa 1 e comparação com padrões (d.)	66
Figura 34 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras B2. (●)-Curva obtida durante a adsorção do N ₂ e (▲)-Curva obtida durante a dessorção	69
Figura 35 - Imagens obtidas por MEV das amostras (a.) B2 preparadas por TH-ET, (b.) com polímero a frio e (c.) polímero a quente com ampliação de x15.000 e x50.000 ...	70
Figura 36 - Espectrogramas na região do infravermelho das amostras B1 (a.), B2 (b.) e B3 (c.) e variações da amostra B1 (d.) testadas em reator.....	77
Figura 37 - Análise de difração de raios-X das amostras B1 (a.), B2 (b.) e B3 (c.) e variações da amostra B1 (d.) testadas em reator.....	79
Figura 38 - Comportamento da reação de oxidação da acroleína em função do tempo acompanhando parâmetros de temperatura, conversão de O ₂ e massa de produto recolhido	82
Figura 39 - Resultados de conversão e seletividade para as amostras B1 preparadas por EV, TH e EV+TH avaliadas na oxidação da acroleína	83
Figura 40 - Resultados de conversão e seletividade para as amostras B2 preparadas TH e EV+TH avaliadas na oxidação da acroleína	84
Figura 41 - Resultados de conversão e seletividade para as amostras B3 preparadas TH e EV+TH avaliadas na oxidação da acroleína	85
Figura 42 - Resultados catalíticos para as variações do catalisador B1 (B1.2 e B1.3) avaliados na oxidação da acroleína em fase gasosa.....	86
Figura 43 - Resultados Catalíticos para a amostra sintetizada na presença de Pluronic P123 .	87

Figura 44 - Seletividade da reação de oxirredução do glicerol em fase gasosa na presença dos catalisadores propostos no trabalho	88
Figura 45 - Cromatógrafo utilizado para análise dos produtos formados	99
Figura 46 - Esquematização do Condensador	99
Figura 47 - Curva para calibração do controlador para o ar sintético	100
Figura 48 - Curva para calibração do controlador para o nitrogênio.....	100
Figura 49 - Curva dos padrões para quantificação dos componentes condensáveis na saída do processo por CG no detector FID.	102
Figura 50 - Cromatograma obtido na injeção de uma amostra padrão contendo os principais componentes dos produtos de saída do processo.....	103
Figura 51 - Cromatograma obtido na injeção do gás da saída do processo.....	104
Figura 52 - Curva de calibração para a quantificação da acroleína residual no gás na saída do processo	104
Figura 53 - Curva dos padrões para a quantificação dos gases na saída do processo por CG no detector TCD.	106
Figura 54 - Exemplo de cromatograma obtido nas análises no TCD.....	107
Figura 55 - Bandas características de diferentes molibdatos metálicos	118
Figura 56 - Bandas características de diferentes tungstatos metálicos.....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições de reação nos processos de obtenção de ácido acrílico em uma e duas etapas.....	23
Tabela 2 - Conteúdo dos catalisadores multifásicos baseados em molibdato de bismuto	25
Tabela 3 - Catalisadores para oxidação de acroleína a ácido acrílico	27
Tabela 4 - Volumes de água utilizados nas preparações das variações da amostra B1.....	46
Tabela 5 - Volumes de água utilizados nas preparações das variações da amostra B2.....	47
Tabela 6 - Volumes de água utilizados nas preparações das variações da amostra B3.....	48
Tabela 7 - Condições de alimentação do processo para a obtenção de ácido acrílico	57
Tabela 8 - Rendimentos de sólidos na produção dos catalisadores.....	60
Tabela 9 - Resultados de área específica e porosidade obtidos por fisissorção com N ₂ para as amostras preliminares B1, B2 e B3 sintetizadas por tratamento hidrotérmico	68
Tabela 10 - Composições em %massa das amostras B1	73
Tabela 11 - Composições em %massa para as amostras B2	74
Tabela 12 - Composições em %massa para as amostras B3	74
Tabela 13 - Composições em %massa para as amostras B1.2	75
Tabela 14 - Composições em %massa para as amostras B1.3	75
Tabela 15 - Composições em %massa para a amostra B1 com P123	76
Tabela 16 - Resultados de área específica e porosidade obtidos por fisissorção com N ₂ para as amostras testadas em reator	81
Tabela 17 - Resultados da literatura para a reação de desidratação oxidativa do glicerol	89
Tabela 18 - Resultados de conversão e seletividades para os ensaios sem catalisador.....	90
Tabela 19 - Erros no balanço de carbono (%) para testes com o glicerol	90
Tabela 20 - Dados para a calibração do controlador para o ar sintético.....	100
Tabela 21 - Dados para a calibração do controlador de gás nitrogênio.....	100
Tabela 22 - Fatores de resposta no detector TCD	105
Tabela 23 - Determinação do fator de resposta para análises no TCD.....	106
Tabela 24 - Cálculos de conversão e seletividade amostrar B1-EV e B1-TH.....	108
Tabela 25 - Cálculos de conversão e seletividade para as amostras B2-TH e B3-TH	109
Tabela 26 - Cálculos de conversão e seletividade para as amostras B1-EV+TH e B2-EV+TH	110
Tabela 27 - Cálculos de conversão e seletividade para as amostras B3-EV+TH e B1-P123-F	111

Tabela 28 - Cálculos de conversão e seletividade para as amostras B1.2-EV e B1.2-EV+TH	112
Tabela 29 - Cálculos de conversão e seletividade para as amostras B1.3-EV+TH.....	113
Tabela 30 - Cálculos de conversão e seletividade para as reações com glicerol (1).....	114
Tabela 31 - Cálculos de conversão e seletividade para as reações com glicerol (2).....	115
Tabela 32 - Dados de conversão e seletividade para os testes com acroleína sem catalisador	116
Tabela 33 - Dados de conversão e seletividade para os testes com glicerol sem catalisador.	117

LISTA DE SÍMBOLOS

M ^I	Símbolo genérico que pode representar os Co, Ni, Fe, Mg, Mn na fórmula molecular dos catalisadores
M ^{II}	Símbolo genérico que pode representar os Fe, Cr, Al (especialmente o Fe) na fórmula molecular dos catalisadores
M ^{III}	Símbolo genérico que pode representar os K, Na, Cs, Tl na fórmula molecular dos catalisadores
X	Símbolo genérico que pode representar os Sb, Nb, V, W, Te na fórmula molecular dos catalisadores
Y	Símbolo genérico que pode representar os P, B na fórmula molecular dos catalisadores
B2 – B15	Nomenclatura dada ao teor da mistura de biodiesel ao diesel de petróleo, variando entre 2% e 15%.
B1	Amostra de catalisador sintetizada com composição $\text{Mo}_{12}\text{V}_{4,8}\text{W}_{2,4}\text{Cu}_{2,2}\text{Si}_{8,4}$
B2	Amostra de catalisador sintetizada com composição $\text{Mo}_{12}\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{Si}_{6,2}$
B3	Amostra de catalisador sintetizada com composição $\text{Mo}_{12}\text{V}_{2,7}\text{Si}_{6,2}$
®	Marca registrada
P123	Copolímero blocos <i>poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)</i>
TH	Tratamento hidrotérmico
E0	Nomenclatura da amostra sintetizada com copolímero e evaporação do solvente
EP	Amostra sintetizada com o copolímero e evaporação parcial do solvente
ET	Amostra sintetizada com o copolímero e evaporação total do solvente
X _{reagente}	Conversão do reagente na reação
Si	Seletividade para os produtos da reação
Ri	Rendimento da reação
Z	Representação dos elementos C, O, H, N no balanço da reação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	CATALISADORES	20
3.2	PRODUÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO.....	21
3.3	OBTENÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO A PARTIR DO PROPENO.....	23
3.3.1	Catalisadores para a produção de acroleína a partir do propeno	25
3.3.2	Catalisadores para a produção de ácido acrílico a partir da acroleína	26
3.4	CATALISADORES PARA OXIDAÇÃO SELETIVA	28
3.4.1	Arranjo espacial dos átomos de oxigênio	29
3.4.2	Ligação metal-oxigênio	29
3.4.3	Estrutura hospedeira	29
3.4.4	Ciclo de oxirredução	29
3.4.5	Multifuncionalidade dos sítios ativos	30
3.4.6	Isolamento dos sítios catalíticos	32
3.4.7	Cooperação de fases	33
3.5	PRODUÇÃO DE BIODIESEL E MOTIVAÇÃO PARA O USO DO GLICEROL	34
3.5.1	A produção de biodiesel	34
3.5.2	O glicerol	37
3.5.2.1	<i>Esterificação do glicerol</i>	38
3.5.2.2	<i>Esterificação do glicerol</i>	39
3.5.2.3	<i>Oxidação do glicerol</i>	40
3.5.2.4	<i>Desidratação do glicerol</i>	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	43

4.1.1	Etapa I – Estudo da metodologia de síntese via tratamento hidrotérmico	44
4.1.2	Etapa II – Preparação das amostras pelos diferentes métodos de síntese para os testes em reator	50
4.2	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS CATALISADORES	52
4.2.1	Difratometria de raios-X (DRX)	52
4.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	52
4.2.3	Adsorção e dessorção de nitrogênio	53
4.2.4	Fluorescência de raios-X (FRX)	53
4.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53
4.3	TESTES CATALÍTICOS	54
4.3.1	Reator	55
4.3.2	Reação Catalítica	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
5.1	ETAPA I – ESTUDO DA METODOLOGIA DE SÍNTESES VIA TRATAMENTO HIDROTÉRMICO	59
5.1.1	Análises por transformada de Fourier na região da infravermelho (FTIR)	62
5.1.2	Análises por difratometria de raios-X (DRX)	65
5.1.3	Análise de fisissorção de N₂ para determinação de área específica e porosidade	67
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	69
5.1.5	Discussão dos resultados da primeira etapa	71
5.2	ETAPA II – AMOSTRAS SINTETIZADAS PELOS DIFERENTES MÉTODOS DE PREPARO PARA A AVALIAÇÃO CATALÍTICA	72
5.2.1	Fluorescência de raios-X (FRX)	72
5.2.2	Análises por transformada de Fourier na região da infravermelho (FTIR)	76
5.2.3	Análises por difratometria de raios-X (DRX)	78
5.2.4	Análise de fisissorção de N₂ para determinação de área específica e porosidade	80
5.2.5	Avaliação catalítica dos materiais na obtenção do ácido acrílico	81

6	CONCLUSÕES	91
	REFERÊNCIAS	93
	APÊNDICE A- EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO TESTE CATALÍTICO	
	99
	APÊNDICE B- DADOS AUXILIARES PARA A CROMATOGRAFIA GASOSA	
	101
	APÊNDICE C- CÁLCULOS DE CONVERSÃO E SELETIVIDADE.....	108
	ANEXO A - REFERÊNCIAS DE APOIO PARA ANÁLISES DE FTIR E DRX	
	118

1 INTRODUÇÃO

O ácido acrílico é um produto com diversas aplicações na indústria química, sendo uma das principais a produção do poliacrilato de sódio, um material superabsorvente utilizado na fabricação de artigos de higiene pessoal, como fraldas e absorventes íntimos (LIN, 2001).

Atualmente, o processo mais viável comercialmente para a produção do ácido acrílico é a partir da oxidação do propeno. Nesse processo, primeiramente o propeno é oxidado a acroleína utilizando catalisadores contendo como fase ativa os óxidos de molibdênio e bismuto. Em seguida a acroleína é oxidada, levando a formação do ácido acrílico, na presença de óxidos de molibdênio e vanádio (GRASSELLI, TRIFIRO, 2017).

Apesar deste já ser um processo consolidado aplicado industrialmente, o propeno é uma matéria-prima proveniente de fontes petroquímicas e, de maneira geral, a sociedade contemporânea ainda é muito dependente dos derivados de origem fóssil. Nesse contexto surge todo o interesse em se buscar por rotas alternativas ao uso de matérias-primas não renováveis, e uma das possibilidades é a utilização da biomassa.

Estudos voltados para a utilização do glicerol como matéria prima para a produção de ácido acrílico tem ganhado atenção nos últimos anos devido a grande disponibilidade do glicerol no mercado mundial, um subproduto gerado durante a produção do biodiesel. Estima-se que 1 kg do produto seja formado a cada 10 kg de biodiesel produzido, e por isso é imprescindível sua utilização para a obtenção de produtos com maior valor agregado (BEZERRA, ALTINO, SPARES, 2019; STOSIC, 2014).

Catalisadores heterogêneos contendo como fase ativa os óxidos de molibdênio e vanádio se mostraram eficientes na conversão do glicerol a ácido acrílico em estudos anteriores. Tais catalisadores apresentam tanto sítios ácidos que permitem a desidratação do glicerol em acroleína, quanto sítios redox nos quais ocorre a oxidação da acroleína a ácido acrílico, o que permite que a reação ocorra em uma única etapa, garantindo uma maior eficiência econômica e energética do processo (POSSATO et al., 2017; FANTIM et al., 2017).

No presente trabalho, foram sintetizados catalisadores baseados em metodologias descritas em patentes em domínio público que mostraram bons resultados de conversão e seletividade para o ácido acrílico em trabalho anterior (FANTIM et al., 2017). Esses catalisadores continham como fase principal os óxidos de molibdênio, vanádio e também outros metais como tungstênio, cobre e estanho adicionados para melhorar o desempenho dos materiais. Os catalisadores contendo molibdênio, vanádio, tungstênio e cobre suportados em sílica foram sintetizados via tratamento hidrotérmico e coprecipitação para avaliar como tais técnicas de

preparo influenciam nas propriedades físico-químicas e morfológicas dos materiais e também na seletividade para a obtenção do ácido acrílico. Por fim, foi utilizado também um copolímero blocos *Pluronic*® P-123 durante a preparação para a obtenção de materiais com poros de maior dimensão.

2 OBJETIVOS

Nos itens 2.1 e 2.2 estão descritos os objetivos gerais e específicos propostos no presente trabalho.

2.1 OBJETIVO GERAL

O projeto de pesquisa tem como objetivo principal a síntese de catalisadores heterogêneos que apresentam como fase ativa compostos como molibdênio, vanádio e outros metais, para reações de oxidação seletiva para obtenção do ácido acrílico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A fim de se atingir o objetivo geral proposto, verifica-se a necessidade de:

- Sintetizar catalisadores que se mostraram promissores na reação de formação do ácido acrílico por três diferentes métodos de preparação, sendo eles por evaporação, via tratamento hidrotérmico e por evaporação seguida por tratamento hidrotérmico;
- Determinar as melhores condições de síntese via tratamento hidrotérmico, na presença ou não de um copolímero blocos;
- Realizar as caracterizações físico-química dos catalisadores produzidos (composição, morfologia, área específica, entre outros);
- Avaliar como os diferentes métodos de preparação influenciam nas propriedades físico-químicas e morfológica dos materiais;
- Avaliar a atividade catalítica dos materiais em reator no processo de obtenção do ácido acrílico a partir da oxidação da acroleína e oxidesidratação do glicerol.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Fundamentos teóricos para o desenvolvimento do trabalho.

3.1 CATALISADORES

Catalisadores são substâncias que possibilitam e facilitam a conversão dos reagentes em produtos desejáveis, e sempre são regenerados ao seu estado inicial ao final de cada ciclo, até a sua desativação. Eles não participam do balanço material de uma reação química, apenas alteram sua cinética, não influenciando em sua termodinâmica e equilíbrio químico (SCHMAL, 2011; DUMESIC, HUBER, BOUDART, 2008).

A principal função dos catalisadores é a diminuição da energia de ativação de uma reação. Para que uma reação ocorra, é necessário que o sistema chegue a um alto estado de energia capaz de quebrar as ligações químicas do reagente, permitindo assim a formação dos produtos. Os catalisadores facilitam essas quebras de ligações devido a sua interação com as moléculas de reagente, e assim é necessário o fornecimento de uma menor quantidade de energia para a ocorrência da reação (FOGLER, 2009).

Os catalisadores podem ser classificados como homogêneos, quando estão no mesmo estado físico que os reagentes e produtos, ou heterogêneos, quando em fases diferentes. Nesse caso, a separação e reutilização do catalisador são facilitadas. Os catalisadores heterogêneos geralmente são sólidos porosos que possuem elevada área superficial, na qual estão distribuídos seus centros ativos, locais onde ocorrem as reações químicas (SCHMAL, 2011; DUMESIC, HUBER, BOUDART, 2008).

Os catalisadores heterogêneos mais comuns são os suportados, que apresentam uma fase ativa suportada em um material inerte utilizado para aumentar a área superficial do catalisador e distanciar os sítios ativos. As fases ativas geralmente são formadas por óxidos metálicos ou sítios ácidos, e os suportes mais empregados são carvão ativado, alumina ou óxido de silício (SiO_2). As principais variáveis que influenciam no desempenho de um catalisador são o tamanho de poro e área superficial, interação da fase ativa com o suporte, a localização dos sítios ativos, o tamanho das partículas e suas propriedades mecânicas e estabilidade térmica (SCHMAL, 2011).

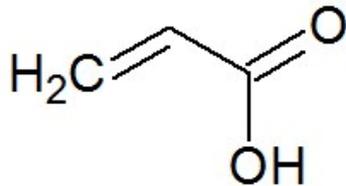
Um bom catalisador deve ter alta seletividade para os produtos desejados e baixa para os subprodutos, deve atingir taxas de reações adequadas para as condições desejadas, ter um desempenho estável por longos períodos de tempo, e ter boa acessibilidade dos reagentes e

produtos para os locais ativos de tal modo a se obter altas taxas por volume do reator. E o mais importante, devem ter uma boa interação entre sua superfície catalítica e os reagentes, intermediários e produtos. Se a interação for fraca, há a necessidade de uma energia de ativação maior, o que leva a uma baixa atividade catalítica. E se for muito forte, há um bloqueio excessivo o que novamente leva a baixa atividade catalítica (DUMESIC, HUBER, BOUDART, 2008).

3.2 A PRODUÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO

O ácido acrílico ou ácido 2-propanóico é um composto pertencente à família dos ácidos carboxílicos α - β insaturados, formado por um grupo vinílico ligado a uma carboxila, cuja estrutura está representada na Figura 1. A temperatura ambiente o ácido acrílico é líquido e incolor, apresenta odor irritante e é solúvel em água, álcool, ésteres e outros solventes orgânicos. Em contato com ácidos, sais de ferro ou exposto a altas temperaturas, o ácido acrílico pode polimerizar liberando grande quantidade de energia (CETESB, 2018).

Figura 1 - Fórmula estrutural do ácido acrílico



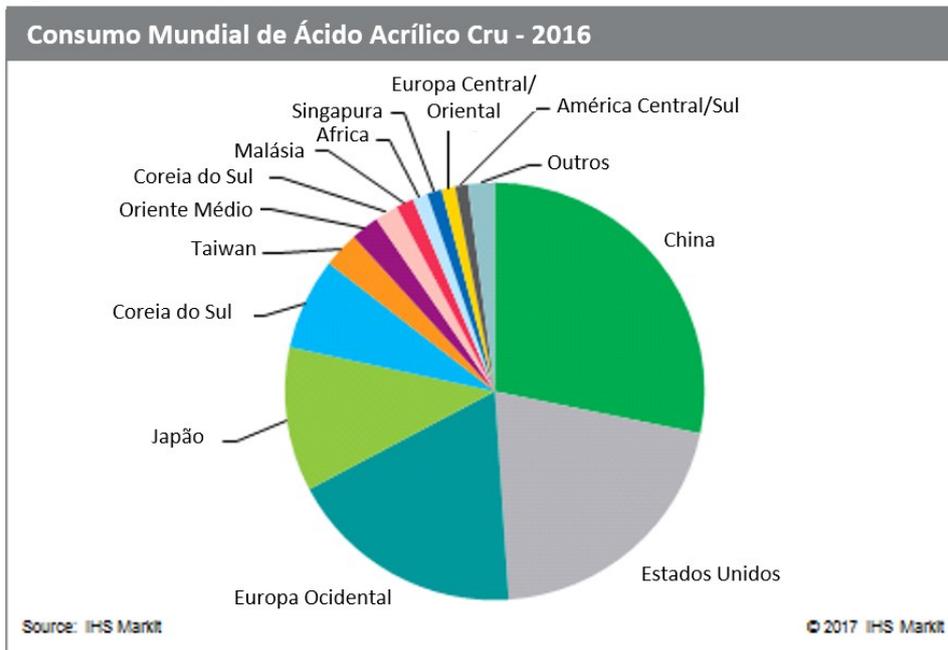
Fonte: Autor

O ácido acrílico é um precursor para diversos produtos nas indústrias químicas devido as características de sua estrutura molecular. Elas permitem que o ácido acrílico se comporte e reaja tanto como um composto insaturado, quanto como um ácido carboxílico. Uma de suas principais aplicações é na produção de polímeros, dentre eles o poliacrilato de sódio, um material superabsorvente utilizado na fabricação de artigos de higiene pessoal. Mas também existem outras aplicações importantes como a produção de ésteres que são utilizados como matérias-primas para a fabricação de resinas diversas utilizadas como tintas e adesivos (MOTA, PINTO, 2017; POSSATO et al., 2017).

Do ácido acrílico bruto total produzido no mundo, 55% é destinado para a fabricação dos ésteres de acrilato e os 45% restantes para a produção de polímeros superabsorventes. Até o ano de 2021 preve-se um aumento de produção de 4,5% ao ano, estimulado pelo aumento de

demanda ao uso de fraldas descartáveis pela população mundial. Atualmente, os principais consumidores de ácido acrílico são a China, Estados Unidos e Europa, conforme mostrado na Figura 2. E os principais produtores de ácido acrílico mundiais são a BASF SE, China Petroleum&Chemical Corporation, Arkema, Mitsubishi Chemical Corporation e a Dow (IHS MARKIT, 2017).

Figura 2 - Principais países consumidores de ácido acrílico em 2016



Fonte: Autor "adaptado de" IHS MARKIT, 2017

Atualmente o principal processo empregado industrialmente para a produção do ácido acrílico é a partir da oxidação do propeno. Primeiramente o propeno é oxidado a acroleína utilizando catalisadores contendo como fase ativa os óxidos de molibdênio e bismuto. Em seguida, a acroleína é oxidada, formando o ácido acrílico na presença de óxidos de molibdênio e vanádio como catalisadores. Nesse caso as reações ocorrem em reatores e condições reacionais distintas (GRASSELLI, BURRINGTON, 2008).

Apesar desse já ser um processo consolidado aplicado industrialmente, o propeno é uma matéria-prima proveniente de fontes petroquímicas e por isso surge o interesse em se buscar por rotas alternativas e uma das possibilidades é a utilização do glicerol, que é um subproduto na produção do biodiesel e aparecesse em excesso no mercado global (BEATRIZ, ARAUJO, LIMA, 2011).

3.3 OBTENÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO A PARTIR DO PROPENO

A principal rota utilizada industrialmente para a produção do ácido acrílico é pela oxidação do propeno obtido durante o craqueamento do petróleo. Nesse caso, primeiramente o propeno é oxidado formando a acroleína, que em seguida é oxidada formando o ácido acrílico. Esse processo pode ocorrer em um ou dois estágios, a Tabela 1 apresenta uma comparação entre as condições reacionais utilizadas em cada um.

O sucesso da rota de obtenção do ácido acrílico a partir do propeno se deve aos catalisadores de oxidação seletiva, os quais tem sido aperfeiçoado desde o final da década de 50 (OHARA et al., 1998).

No processo em etapa única o propeno é oxidado diretamente a ácido acrílico (“mono-oxidação”), seguindo a reação descrita na Equação 1, utilizando catalisadores contendo os óxidos de molibdênio e telúrio e a uma temperatura entre 280-370 °C. Algumas desvantagens apresentadas nesse caso são os baixos rendimentos obtidos para o ácido acrílico (50 - 60%) e curto tempo de vida do catalisador, por esses motivos os processos com etapa única têm sido substituídos pelos processos com duas etapas (OHARA, 1977; OHARA et al., 1998).

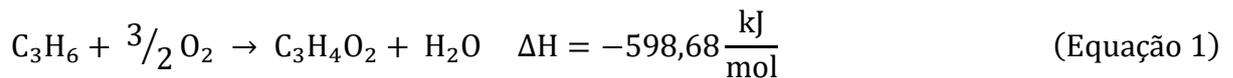


Tabela 1 - Condições de reação nos processos de obtenção de ácido acrílico em uma e duas etapas

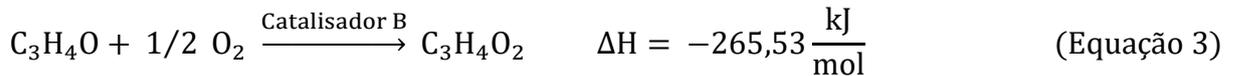
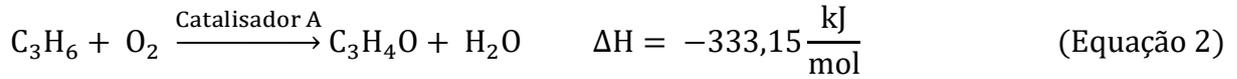
	Processo em uma etapa	Processo em duas etapas	
		Acroleína	Ácido Acrílico
Propeno (%vol.)	5 – 8	6 – 10	n/a
H ₂ O vapor (%vol.)	6 – 10	5 – 40	n/a
O ₂ /Propeno (molar)	1,6 – 2,5	1,2 – 1,8	n/a
Temperatura (°C)	280 – 370	280 – 350	200 – 300
Tempo de contato (s)	1,8 – 3,6	1,8 – 3,6	1,4 – 2,4

Fonte: Ohara, 1977

Legenda: dados da Nippon Shokubai Co. Ltda

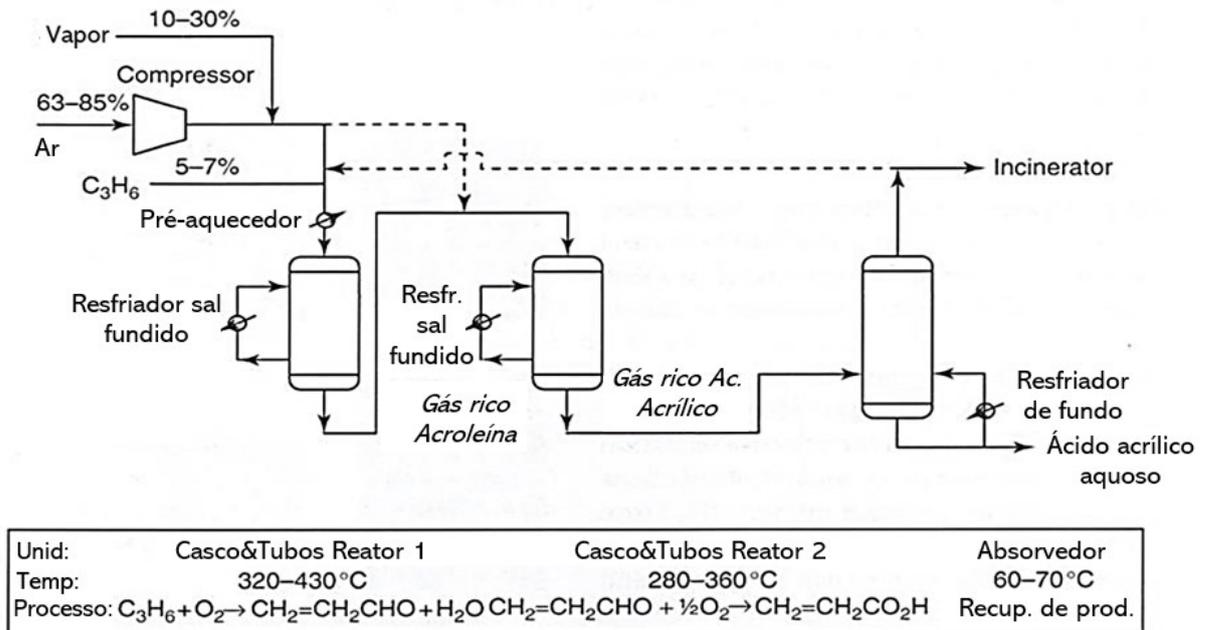
Já no processo em duas etapas ocorre a bi-oxidação do propeno em duas reações sequenciais distintas, que acontecem em reatores com condições diferentes e cada uma utilizando um tipo de catalisador. Isso possibilita uma otimização de cada fase da reação e, assim, o rendimento global do processo é maior. Nesse caso, primeiramente o propeno é oxidado a acroleína utilizando catalisadores do tipo A que são formados principalmente por

óxido de molibdênio e bismuto (Equação 2) a uma temperatura entre 330-370 °C. E, em seguida, a acroleína é oxidada a ácido acrílico na presença de catalisadores do tipo B, que contém como fase ativa os óxidos de molibdênio e vanádio (Equação 3) a uma temperatura entre 200-300 °C (GRASSELLI, TENHOVER, 2008).



Uma representação do processo em duas etapas de obtenção de ácido acrílico a partir de propeno é apresentada na Figura 3. Os reatores são do tipo casco-tubo leito-fixe e contém mais de 10000 tubos por reator com aproximadamente 2 a 2,5 cm de diâmetro e 3 a 5 m de comprimento (GRASSELLI, BURRINGTON, 2008).

Figura 3 - Representação do processo de obtenção de ácido acrílico da Sohio (hoje BP America) -Nippon-Kayaku



Fonte: Autor "adaptado de" Grasselli e Burrington, 2008, pg. 3481

3.3.1 Catalisadores para a produção de acroleína a partir do propeno

O primeiro processo para oxidação de propeno a acroleína utilizava catalisador de óxido e selenito de cobre desenvolvidos na década de 40, porém a conversão era baixa (<15 %) implicando em reciclo do propeno (KAMER, VOGT, THYBAUT, 2017).

No final de década de 50, foi descoberto que o molibdato de bismuto fazia a reação com conversões de propeno superiores a 90 % a baixas pressões. A partir de então, esforços de pesquisa nessa área foram voltados na melhoria desses catalisadores. Os catalisadores atuais são misturas de óxidos de bismuto (Bi), molibdênio (Mo), ferro (Fe), níquel (Ni) e/ou cobre (Cu), entre outros. Uma característica comum aos metais selecionados é a existência de mais de um estado de valência, que permitem a ocorrências das reações de oxirredução (GRASSELLI, TENHOVER, 2008; OHARA, 1977; CALLAHAN et al., 1960).

A Tabela 2 apresenta a composição básica dos catalisadores para a oxidação do propeno. Os quatro primeiros componentes (Mo, Bi, M^I e M^{II}) são os elementos essenciais que fazem parte da estrutura fundamental do catalisador. Os demais componentes (M^{III}, X e Y) são acrescentados para aprimorar a vida do catalisador e a resistência mecânica, melhorar a atividade e aumentar a seletividade à acroleína (MORO-OKA, UEDA 1994; OHARA, 1977).

Tabela 2 - Conteúdo dos catalisadores multifásicos baseados em molibdato de bismuto

Componentes	Composição atômica (%)	Elementos usados
Mo	50-55	Mo
Bi	3-7	Bi
M ^I	30 -35	Co, Ni, Fe, Mg, Mn
M ^{II}	8-15	Fe, Cr, Al (especialmente o Fe)
M ^{III}	pequeno teor	K, Na, Cs, Tl
X		Sb, Nb, V, W, Te
Y		P, B

Fonte: Moro-Oka e Ueda, 1994

A reação de oxidação para a obtenção da acroleína a partir do propeno ocorre em pressões próximas a atmosférica e temperaturas de 350 °C, utilizando ar (mistura O₂/N₂) como oxidante e vapor d'água para controlar a flamabilidade da mistura (OHARA, 1977).

Catalisadores contendo excesso de molibdênio e operando em temperaturas elevadas têm parte do molibdênio sublimado na zona de reação e condensado nas partes frias do reator ocasionando um aumento da perda de carga. Por isso os catalisadores devem ser ativos em

baixas temperaturas. Porém, o excesso de MoO_3 é necessário para a longa duração dos sistemas multicomponentes baseados em molibdatos, funcionando como uma reserva de molibdênio a ser usada para restaurar algum eventual dano à estrutura. Outro parâmetro importante a ser controlado é a acidez do catalisador responsável pela adsorção do propeno (GRASSELLI, TENHOVER, 2008; OHARA, 1977).

Os catalisadores operam com ciclos de redução que dão origem ao produto desejado de maneira seletiva, seguidos de ciclos de reoxidação por oxigênio oriundo da estrutura cristalina do catalisador. Os subprodutos, produzidos pelas principais reações paralelas, são o ácido acrílico, monóxido e dióxido de carbono e componentes em pequena concentração (acetaldeído, ácido acético, formaldeído, etileno, óxido de propeno, propionaldeído, 1,5-hexadiene e poliacroleína (GRASSELLI, TENHOVER, 2008).

3.3.2 Catalisadores para a produção de ácido acrílico a partir da acroleína

Dentre os catalisadores empregados atualmente para a produção de ácido acrílico a partir da acroleína, predominam aqueles que contém os elementos vanádio e molibdênio em sua composição com relação atômica Mo/V elevada. Também podem ser encontrados outros metais, que são adicionados com a função de melhorar o desempenho do catalisador, dentre eles podem ser citados o As, U, Al, W, Ag, Mn, Ge, Au, Ba, Cu, Mg, Ca, Sr, B, Sn, Co, Fe, Ni e Ce. O catalisador é do tipo suportado e a função do suporte é remover calor, aumentar a área específica dos elementos ativos e prevenir a queda de atividade ao longo do tempo (OHARA, 1977). Outro objetivo do suporte é aumentar a resistência mecânica das partículas de catalisador assim como sua área superficial (GRASSELLI, TENHOVER, 2008).

A ativação do catalisador é a principal etapa do processo de produção e é conduzida em temperaturas elevadas ($400\text{ }^\circ\text{C}$), usando um fluxo de gás composto por acroleína, vapor d'água e oxigênio em relações de $\text{O}_2/\text{acroleína} > 2,0$ (ANDRUSHKEVICH, 1993). Dessa maneira a superfície fica parcialmente reduzida e muito mais ativa. Entretanto, durante a operação, esses catalisadores perdem a atividade, sendo necessária a realização da oxidação de propeno ou propano para reativá-los. Dessa forma, uma maneira de manter a atividade e seletividade elevadas seria o estabelecimento de condições nas quais a superfície do catalisador fique com um dado grau de redução. Muitas das patentes existentes descrevem formas de como inibir essa desativação, e uma delas é a adição de promotores ao catalisador, como o Li_2SO_4 , Mn, Cu, W, Cr e um suporte inerte de propriedades especiais (OHARA, 1977).

Na Tabela 3 encontra-se uma relação de patentes contendo a composição atômica aproximada dos catalisadores de oxidação de acroleína a ácido acrílico, dados de conversão e seletividade, bem como o nome da empresa proprietária da tecnologia e o número das patentes depositadas. É possível verificar que a relação atômica Mo/V varia de 2,5 a 6,3, e que uma grande maioria dos catalisadores possui tungstênio e cobre em sua composição.

Tabela 3 - Catalisadores para oxidação de acroleína a ácido acrílico

Catalisador (Referência)	Temp. (°C)	Conv. (%)	Seletividade (mol %) Ac. Acrílico	Rendimento (mol%) Ac. Acrílico
Mo₁₂V_{1,9}Al₁₀Cu_{2,2} (US 3567772, YANAGITA, KITAHARA, 1971)	300	100	97,5	97,5
Mo₁₂V₃W_{1,2}(SiO₂) (US 3567773, YAMAGUCHI, TAKENAKA, 1971)	240	97,8	89	87
Mo₁₂V₃W₁Na₁ (US 3857796, OGAWA, TAKENAKA, SHIMIZU, 1974)	270	96,1	88,4	85
Mo₁₂V₃W_{1,2}Mn₃ (US 3644509, ALLEN, 1972)	255	99	94	93
Mo₁₂V₂W₂Fe₃ (US 3845120, KRABETZ, ENGELBACH, 1974)	230	99	92	91
Mo₁₂V₃W_{1,2}Cu₁Sb₆ (US 3773692, HENSEL et al., 1973)	272	99	91,9	91
Mo₁₂V_{4,8}W_{2,4}Cu_{2,2}Sr_{0,5}(Al₂O₃) (US3954855, WADA et al., 1976)	255	100	97,5	97,5
Mo₁₂V_{4,6}W_{2,4}Cu_{2,2}Cr_{0,6}(Al₂O₃) (US 3833649, WADA et al., 1974)	220	100	98	98
Mo₁₂V_{2,4}Cu_{0,24}(SiC) (US 3773828, KADOWAKI, KOSHIKAWA, 1973)	290	99,5	95,3	94,8
Mo₁₂V₃W_{1,2}Ce₃ (GB 1477029, DOLHYJ, MILBERGER, 1977)	288	100	96,1	96,1
Mo₁₂V₃W_{1,2}Sb₃Sb₃ (US 3840595, GRASSELLI, SURESH, 1974)	330	97,8	86	84
Mo₁₂V₂(Li₂SO₄)₂ (US 3766265, SHIRAIISHI et al. 1973)	300	99,8	92,6	92,4
Mo₁₂V_{4,7}W_{1,1}Cu_{6,3} (US 3997600, FERLAZZO, BUZZI, GHIRGA, 1976)	260	99	97	96

Fonte: Autor

Os catalisadores baseados em óxidos de vanádio e molibdênio podem ser preparados tanto como óxidos mássicos, quanto como óxidos suportados contendo 30% de material ativo. A fase mais ativa e seletiva é o composto VMo₃O₁₁ que possui alta mobilidade para o oxigênio estrutural e são estáveis em relações O₂/acroleína > 2,0. A fase é obtida em catalisadores contendo 7 a 14,5 mol% de V₂O₄ e 85,5 a 93 mol% de MoO₃. Nesse composto, a relação entre as quantidades de acroleína ou ácido acrílico adsorvidos forte ou fracamente é pequena e esta

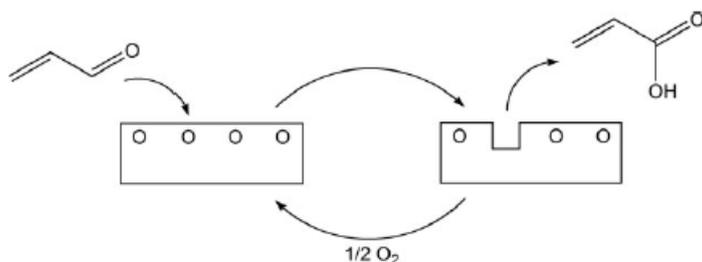
relação foi inversamente correlacionada com a seletividade ao ácido acrílico. Elementos adicionados ao catalisador mudam essas relações de forma positiva ou negativa dependendo da quantidade adicionada. O cobre é um dos poucos elementos que atua positivamente em toda faixa de concentração adicionada em estudos apresentados na literatura (ANDRUSHKEVICH, 1993).

3.4 CATALISADORES PARA OXIDAÇÃO SELETIVA

Uma ampla gama de estudos tem sido voltada para o desenvolvimento de óxidos metálicos para utilização nas reações de oxidação seletiva. A maioria dos casos de oxidação são associadas ao mecanismo de Mars-Van Krevelen, que consiste na oxidação do hidrocarboneto pelo oxigênio superficial do catalisador. Dessa maneira uma vacância de oxigênio é liberada na superfície do material e é necessário a movimentação dos ânions de oxigênio da estrutura do catalisador para preencher novamente o vazio da superfície do catalisador. Uma representação do esquema é mostrada na Figura 4 (VEDRINE, 2017).

Durante seus estudos, Mars e Van Krevelen descobriram que a reação de oxidação é dividida em três etapas. Primeiramente as moléculas dos reagentes são adsorvidas pela superfície do catalisador onde são oxidadas pelos oxigênios ali presentes e em seguida ocorre a dessorção dos produtos formados. Na segunda etapa ocorre a migração das vacâncias de oxigênio para o interior da estrutura do catalisador devido ao preenchimento da vacância da superfície por um oxigênio estrutural e por fim o oxigênio da fase gasosa reoxida o catalisador.

Figura 4 - Esquemática da reação de oxidação seletiva da acroleína e a reoxidação do catalisador



Fonte: Drochner et al., 2014

Segundo Grasselli & Tenhover (2008), os catalisadores de oxidação seletiva são multifuncionais e possuem propriedades que são essenciais para seu bom desempenho. Sete dessas propriedades foram nomeadas como os “princípios fundamentais” ou “sete pilares” que abrangem o funcionamento dos catalisadores heterogêneos seletivos e são elas: Arranjo

espacial dos átomos de oxigênio, força da ligação metal-oxigênio, estrutura do hospedeiro, mecanismo de oxirredução ou redox, multifuncionalidade dos sítios ativos, isolamento dos sítios e cooperação de fases. Esses princípios são úteis no entendimento do comportamento dos catalisadores baseados em óxidos metálicos e são descritos a seguir (GRASSELLI, 2002).

3.4.1 Arranjo espacial dos átomos de oxigênio

Foi postulado na década de 50 que os átomos de oxigênio de óxidos metálicos redutíveis seriam agentes oxidantes mais versáteis e seletivos que oxigênio molecular. As vacâncias criadas pela saída do oxigênio seriam completadas por átomos de oxigênio vindo de átomos estruturais vizinhos criando novas vacâncias que seriam posteriormente preenchidas pelo oxigênio molecular.

3.4.2 Ligação metal-oxigênio

Tendo sido verificado o papel ativo da estrutura de oxigênio, foi postulado posteriormente que a força de ligação entre os átomos de oxigênio ativos e os do metal deveria ser de intermediária nas condições de reação. A explicação é que se a ligação for muito forte, nenhuma reação ocorreria, ou seja o rendimento seria muito baixo, ao passo que se a ligação for muito fraca, poderia ocorrer superoxidação levando a produtos indesejados. Essa suposição levou a definição do uso de óxidos metálicos que são covalentes e de caráter anfótero tais como molibdatos, antimoniatos e vanadatos.

3.4.3 Estrutura hospedeira

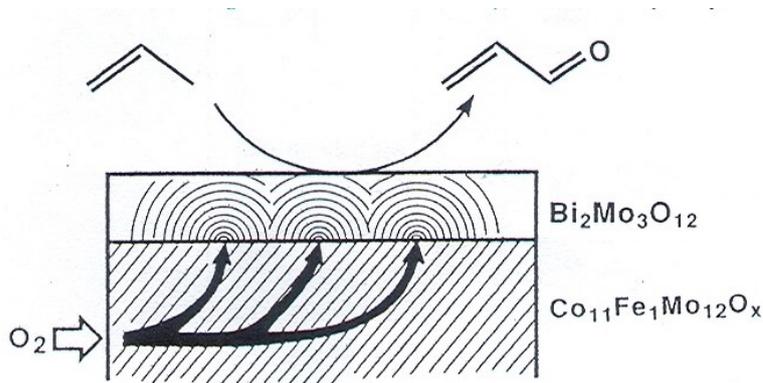
A estrutura hospedeira que contém o óxido metálico com a estrutura desejada precisa ser maleável de forma que ela possa acomodar as vacâncias criadas pela saída do oxigênio sem que a estrutura cristalina se colapse. Ela também deve ser capaz de realizar rápida transferência de elétrons, vacâncias e difusão de oxigênio estrutural.

3.4.4 Ciclo de oxirredução

Óxidos metálicos contendo oxigênios estruturais removíveis, ligações metal-oxigênio apropriadas e estrutura hospedeira adequada, precisa também exibir propriedades redox

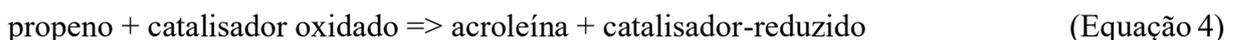
utilizáveis no processo cíclico oxidante ou no processo de oxidação catalítica. Em outras palavras o óxido catalisador precisa perder o oxigênio para oxidar o hidrocarboneto, mas depois esse oxigênio precisa ser reabastecido pelo oxigênio molecular de uma forma direta ou indireta (mais frequente), completando o ciclo de oxirredução. Nos catalisadores mais eficientes, o sítio de dissociação do oxigênio molecular é diferente do sítio catalítico ativo de oxidação e para ser realmente eficiente, a regeneração do óxido metálico deve ser mais rápida que a oxidação do reagente. A Figura 5 apresenta um diagrama de como o catalisador funciona na transferência de oxigênio (GRASSELLI, 2002).

Figura 5 - Esquema da migração de oxigênio ativo num catalisador multicomponente



Fonte: Ueda, 2003

Um dos mecanismos disponíveis na literatura para representar esse fenômeno de maneira global é o mecanismo de Mars-Van Krevelen que pode ser escrito nas Equações (4) e (5) a seguir (MARS, VAN KREVELEN, 1954).

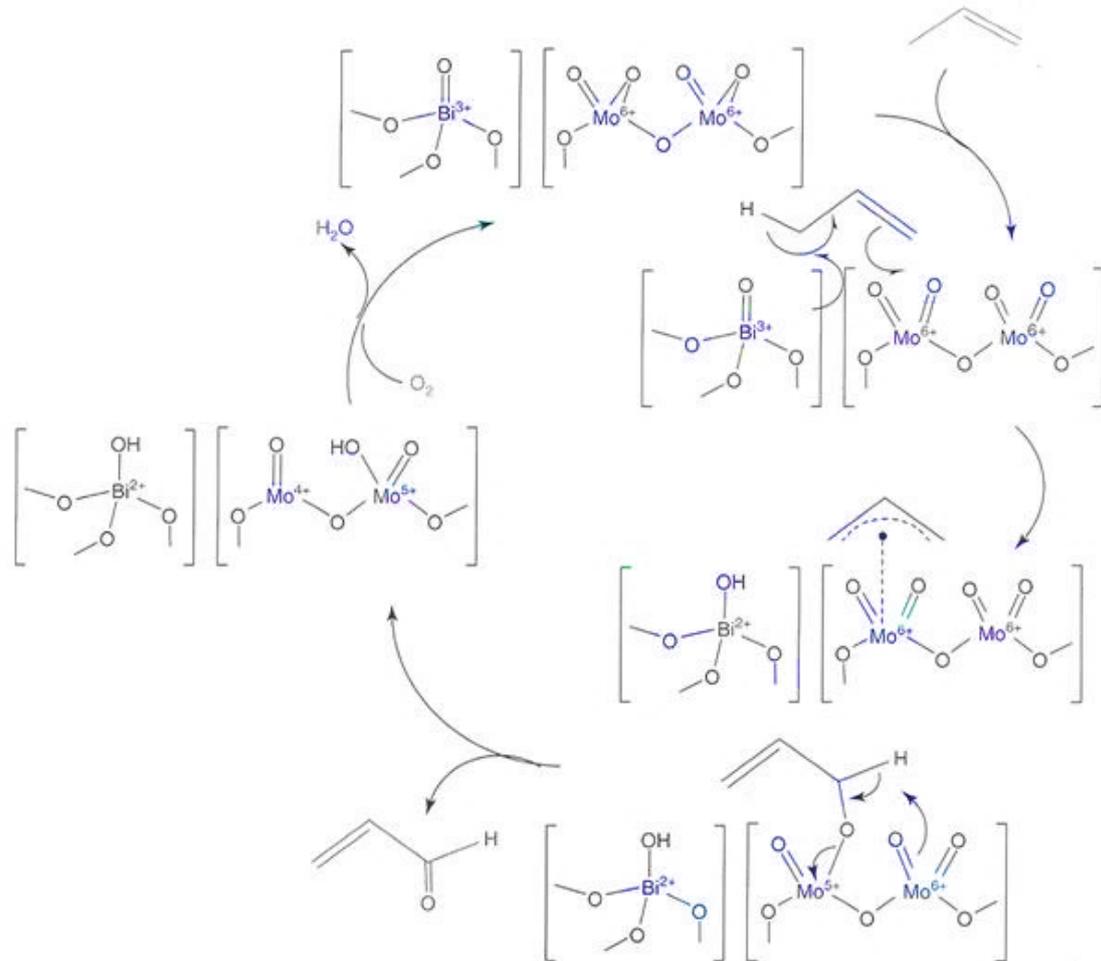


3.4.5 Multifuncionalidade dos sítios ativos

Os sítios ativos de catalisadores seletivos baseados em óxidos metálicos são geralmente multifuncionais e multimetálicos, usualmente bimetálicos e bifuncionais. Eles desempenham várias funções no ciclo catalítico tais como quimissorção do substrato, abstração do oxigênio do substrato, inserção de oxigênio no substrato ativado adsorvido e finalmente dessorção do produto. As Figura 6 e Figura 7 representam o mecanismo de reação de oxidação de propeno a

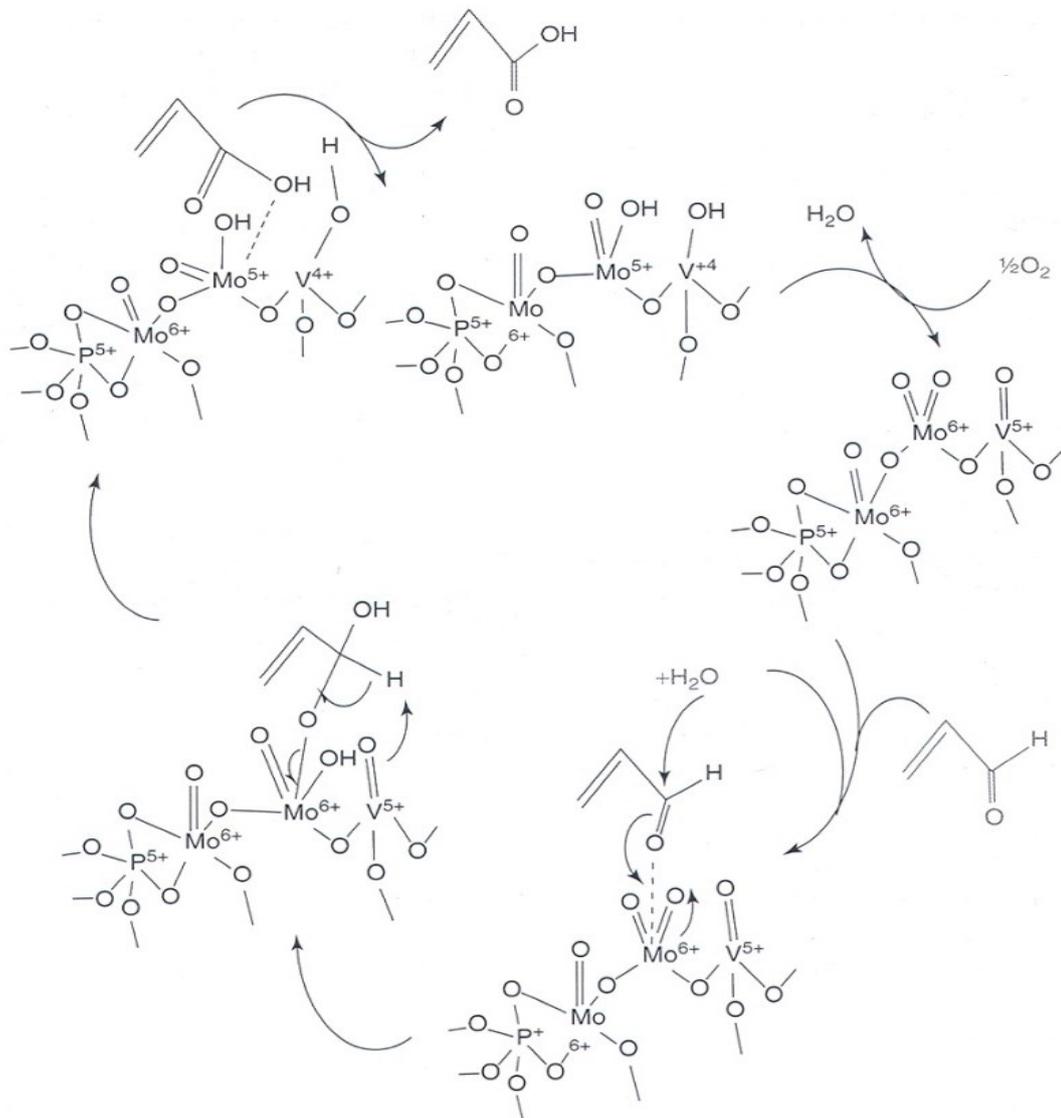
acroleína e o de oxidação de acroleína a ácido acrílico, respectivamente, onde são incluídos os sítios catalíticos multifuncionais dos catalisadores baseados em óxidos de Mo, Bi, V e P. Como pode ser verificado, o processo de oxidação do propeno envolve quatro elétrons enquanto o processo de oxidação da acroleína envolve apenas dois elétrons.

Figura 6 - Mecanismo de oxidação de propeno a acroleína sobre catalisadores baseados em óxidos de Bi e Mo



Fonte: Grasselli e Burrington, 2008

Figura 7 - Mecanismo de oxidação de acroleína a ácido acrílico sobre catalisadores baseados em óxidos de V, Mo e P



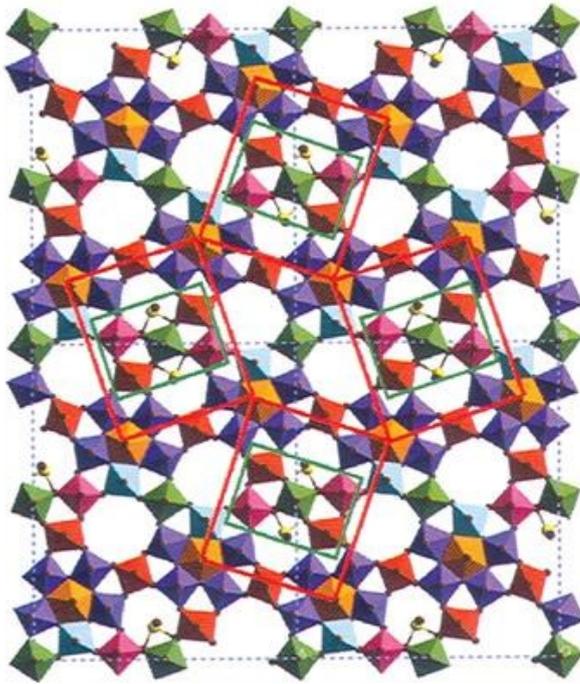
Fonte: Grasselli e Burrington, 2008

3.4.6 Isolamento dos sítios catalíticos

Outro princípio a ser considerado no projeto e preparação de catalisadores de oxidação seletiva é o do isolamento ou separação dos sítios catalíticos. Isso foi demonstrado primeiro por Callahan et al. (1963) e se baseia no postulado de que se o sítio catalítico desejado para oxidação catalítica de propeno a acroleína necessita de dois a cinco átomos de oxigênio. Se o sítio tem mais que cinco átomos de oxigênio ele se torna não seletivo. Então os sítios têm que estar bastante espaçados, o que é conseguido com a adição de determinados elementos químicos tais

como o nióbio. A Figura 8 exemplifica o isolamento dos sítios em um catalisador complexo usado para amoxidação seletiva de propano.

Figura 8 - Modelo de célula unitária na projeção [001] de $\text{Mo}_{7.5}\text{V}_{2.2}\text{Nb}_{1.5}\text{Te}_{0.9}\text{O}_x$ mostrando quatro sítios catalíticos em isolamento



Fonte: Grasselli e Tenhover, 2008

3.4.7 Cooperação de fases

Quando uma estrutura hospedeira não reunir todas as funções catalíticas fundamentais, a melhor aproximação possível é encontrar duas ou mais fases que tenham separadamente as funções necessárias e colocá-las em contato íntimo (ex: epitaxialmente) de forma que elas possam se comunicar entre si e cooperar no processo catalítico.

Esta cooperação foi observada primeiro para as fases $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ onde a primeira fase mais ativa, realizava a oxidação seletiva catalítica e a segunda a função de reoxidação do catalisador.

O catalisador mais eficiente para cada uma das reações será aquele que é capaz de reunir todas as características relacionadas neste capítulo.

3.5 PRODUÇÃO DE BIODIESEL E MOTIVAÇÃO PARA O USO DO GLICEROL

A busca por fontes de energia renováveis que possam substituir, ao menos parcialmente, os combustíveis de origem fóssil vêm se tornando imprescindível no cenário mundial atual. O intenso desenvolvimento socioeconômico de muitos países vem exigindo maior quantidade de energia, e atualmente elas são em sua maioria provenientes de fontes petroquímicas, e causam grandes prejuízos ao meio ambiente durante sua queima, principalmente quando relacionado à emissão de gases poluentes (GRASSELLI, TRIFINO, 2017).

Nesse contexto, uma medida encontrada por alguns países, inclusive o Brasil, para tentar diminuir o uso dos combustíveis de origem fóssil, foi a implementação dos biocombustíveis. Em 2008, o governo brasileiro tornou obrigatória a adição do biodiesel ao diesel de petróleo, desde então sua produção aumentou consideravelmente e junto a ela a coprodução do glicerol, um subproduto proveniente da transesterificação dos triglicerídeos que passou a ser ofertado em excesso no mercado mundial. Assim, é de suma importância o estudo e desenvolvimento de novas rotas para o uso e valorização do glicerol, tornando-o uma grande *commodity* da indústria química (POSSATO et al., 2017).

3.5.1 A produção de biodiesel

Biodiesel é um biocombustível obtido pela transesterificação de triglicerídeos provenientes dos óleos vegetais com um álcool primário, geralmente o metanol ou etanol. Neste processo são obtidos ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol, que só podem ser utilizados como biodiesel após um processo de purificação para atender as especificações de qualidade supervisionadas pela ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2017).

O biodiesel tem sido utilizado como um possível substituto ao diesel do petróleo devido às suas propriedades físico-químicas e térmicas que se assemelham muito as do óleo diesel, sem que tenham havido grandes modificações nos motores para sua utilização. Além disso o biocombustível é biodegradável, isento de enxofre e aromáticos, o que auxilia na redução emissões dos gases tóxicos de exaustão, apresenta excelente lubrificidade, é miscível ao diesel de petróleo e principalmente, é produzido a partir de matérias-primas renováveis que são menos agressivas ao meio ambiente (OLIVEIRA, COELHO, 2017; DABDOUB, BRONZEL, 2009).

A primeira patente que cita a produção de biodiesel foi depositada em 1937 pelo pesquisador Charles George Chavanne da Universidade de Bruxelas. Nela é descrita a

transformação de óleos vegetais em seus correspondentes ésteres de cadeia longa para sua utilização como combustível de motores de combustão interna. Nesse caso, o óleo utilizado na transesterificação foi o de palma africana (dendê) com metanol ou etanol utilizando o ácido sulfúrico como catalisador (DABDOUB, BRONZEL, 2009).

No Brasil, o biodiesel foi oficialmente introduzido na matriz energética brasileira em 2005, com a criação do PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel) pela Lei Federal n. 11097/2005. O programa visava estimular a utilização do biocombustível em substituição ao diesel do petróleo e colaborar para tornar o processo de síntese do biodiesel economicamente viável. Com essa possível substituição, além de diminuir os problemas ambientais relacionados à queima dos combustíveis de origem fóssil e tantos outros já discutidos anteriormente, o governo estaria colaborando e incentivando a agricultura familiar, principal responsável pelo cultivo dos grãos para produção de biodiesel (OLIVEIRA, COELHO, 2017; AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2017).

Com o surgimento PNPB, começou-se a discutir a possibilidade da adição do biodiesel ao diesel do petróleo. Assim, entre os anos de 2005 e 2007, a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) tornou opcional a comercialização do diesel contendo 2% de biodiesel em sua composição (B2), mistura que passou a ser obrigatória em 2008, com o artigo 2 da Lei 11.097/2005. Com o desenvolvimento das indústrias de biodiesel e adaptação do mercado brasileiro, o governo vem ampliando esse percentual até atingir os 15% (B15) em 2023, conforme descrito nas Figura 9 e 10 (OLIVEIRA, COELHO, 2017; AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2017).

Figura 9 - Mistura obrigatória de biodiesel de 2005 a 2019



Fonte: Oliveira e Coelho, 2017

Figura 10 - Cronograma do aumento da mistura de biodiesel nos próximos anos



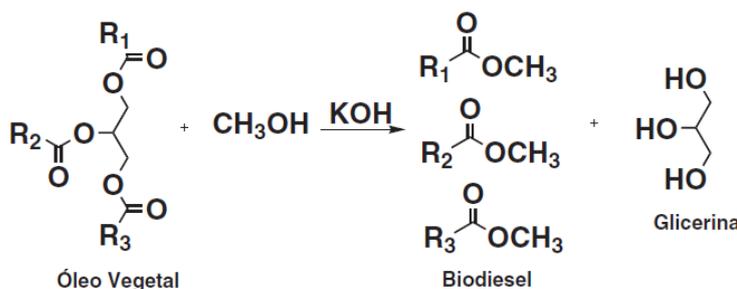
Nota: * A entrada em vigor do percentual de 11% encontra-se adiada.

Fonte: Empresa de Pesquisa Energética, 2019

Devido ao aumento da demanda pelo biocombustível causado pelo teor de biodiesel obrigatório atual, em 2018 foram produzidos cerca de 5,4 bilhões de litros de biodiesel, um aumento de 24,7% em relação ao ano anterior, o que gerou uma quantidade significativa de glicerol, já que a cada 10 kg de biodiesel produzido há a geração de 1 kg de glicerol (GRASSELLI, TRIFIRO, 2017; EMPRESA DE PESQUISA ENERGETICA, 2019).

O glicerol é um subproduto gerado durante a transesterificação dos triglicerídeos com um álcool. Durante a reação, as moléculas dos triglicerídeos se quebram em moléculas menores formando os ésteres de ácidos graxos e glicerol, conforme esquematizado na Figura 11.

Figura 11 - Reação de transesterificação



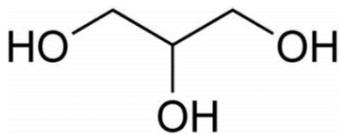
Fonte: Mota, Silva e Gonçalves, 2009

Devido à grande oferta de glicerol no mercado mundial, causada pelo aumento da produção de biodiesel, o glicerol passou a ter menos valor agregado, o que fez com que muitas empresas que a sintetizavam a partir do propeno fossem desativadas (MOTA, SILVA, GONÇALVES., 2009). Por esse motivo, é de suma importância o estudo e desenvolvimento de novas rotas para a valorização do glicerol, utilizando-a como matéria-prima para outros produtos com maior valor agregado. O item 3.5.2 apresenta algumas dessas alternativas, como os processos de oxidação, desidratação, eterificação e esterificação do glicerol.

3.5.2 O glicerol

O glicerol (1,2,3-propanotriol) é um composto pertencente à família dos álcoois, formado por três átomos de carbono e três hidroxilas, conforme a fórmula estrutural representada na Figura 12. À temperatura ambiente ele se apresenta como um líquido incolor viscoso (com ponto de ebulição de 290 °C e viscosidade de 1,5 Pa.s a 20 °C), com sabor adocicado e sem cheiro. Devido a presença das hidroxilas, o glicerol é solúvel em água e tem características higroscópicas, que correspondem a capacidade do material em absorver água (BEATRIZ, ARAUJO, LIMA, 2011; MOTA, PINTO, 2017).

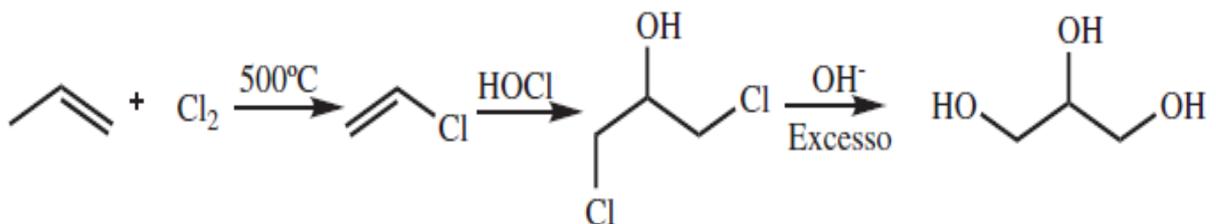
Figura 12 - Fórmula estrutural do glicerol



Fonte: Autor

Em 1779, o químico sueco Carl Wilhelm Scheele conseguiu isolar o glicerol quando submeteu uma mistura de letargo (óxido de chumbo) e azeite de oliva a aquecimento. Naturalmente, o glicerol só é encontrado em suas formas combinadas, como é o caso dos triglicerídeos, e pode ser separado com a adição de hidróxido de sódio pela reação de saponificação. O mesmo pode ser sintetizado a partir do propeno conforme a reação descrita na Figura 13. Primeiramente, o propeno passa por uma etapa de cloração a altas temperaturas formando o cloreto de etila. Em seguida, é adicionado ácido hipocloroso para a formação da halodrina, que em presença de excesso de base leva à formação do glicerol (MOTA, SILVA, GONCALVES, 2009; BEATRIZ, ARAUJO, LIMA, 2011).

Figura 13 - Síntese do glicerol a partir do propeno



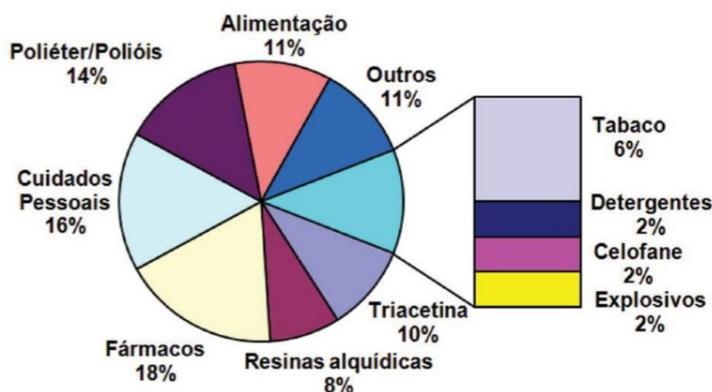
Fonte: Mota, Silva e Gonçalves, 2009

O glicerol quando purificado pode ser utilizado na fabricação de cosméticos, artigos de higiene pessoal, medicamentos, alimentos e explosivos (nitroglicerina). A Figura 14 apresenta um gráfico indicando as principais aplicações na indústria atualmente (MOTA, SILVA, ARAUJO, 2009).

O glicerol obtido na transesterificação dos óleos vegetais é chamado de glicerina loira, contém cerca de 80% de glicerol e apresenta outros compostos como água, resíduos de metanol e sais dissolvidos. Antes de ser utilizada, ele passa por um tratamento ácido para neutralização do catalisador básico utilizado na transesterificação e é necessário remover os ácidos graxos que podem ser formados nesse processo (MOTA, SILVA, ARAUJO, 2009).

A seguir são apresentadas algumas rotas químicas que possibilitam o uso do glicerol como matéria-prima para a produção de outros compostos importantes para a indústria química.

Figura 14 - Aplicações do glicerol e seus derivados

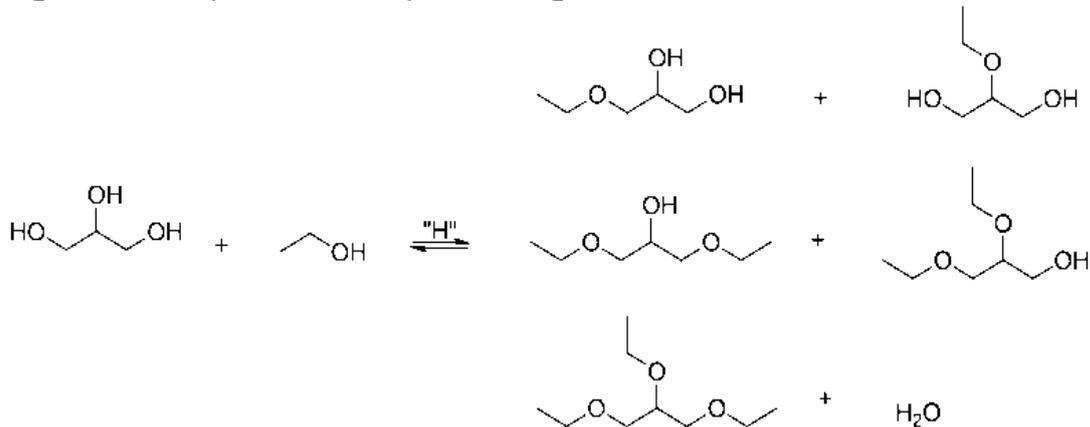


Fonte: Beatriz, Araújo e Lima, 2011

3.5.2.1 Eterificação do glicerol

Assim como a maioria das aplicações dos produtos derivados do glicerol, sua reação de eterificação com um álcool também gera produtos muito utilizados na produção de solventes e aditivos para combustíveis. Em sua maioria, apresentam características como menor viscosidade e polaridade que o glicerol. Isso se deve provavelmente pela proteção das hidroxilas que diminuem as interações por pontes de hidrogênio. A eterificação com o etanol pode ser feita utilizando como catalisador sólidos ácidos como as zeólitas e resinas sulfônicas. Nesses casos, podem ser produzidos mono, di e tri-glicerol-éteres conforme as reações representadas na Figura 15, que são utilizados como aditivos para o biodiesel para melhorar suas propriedades de fluxo a frio (PINTO et al., 2016).

Figura 15 - Reação de eterificação entre o glicerol e o etanol

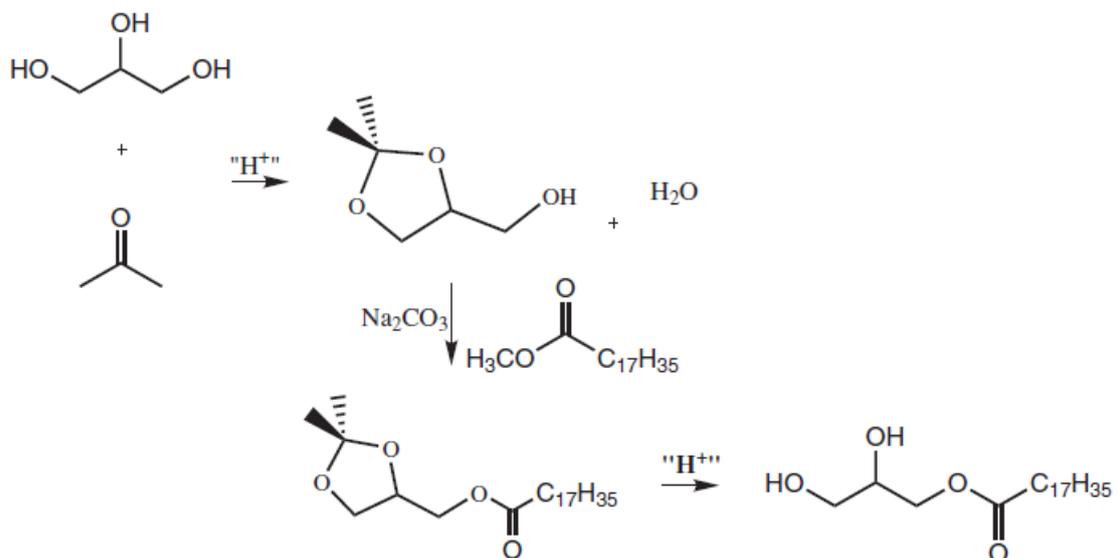


Fonte: Mota e Pinto, 2017

3.5.2.2 Esterificação do glicerol

Os ésteres de glicerol são naturalmente encontrados em gorduras animais e óleos vegetais e podem ser sintetizados pela esterificação do glicerol com ácidos graxos. Dentre os ésteres produzidos, há grande interesse para a obtenção do mono e diacilgliceróis, pois são muito utilizados como surfactantes. Nesta reação, primeiramente é necessário proteger as hidroxilas do glicerol utilizando uma acetona para a formação de um cetala. Em seguida, ocorre a transesterificação da hidroxila livre do glicerol com um ácido graxo e por fim o produto é hidrolisado para a formação do monoacilglicerol, conforme representado na Figura 16.

Figura 16 - Representação da reação do glicerol com ácido graxo para a síntese do monoacilglicerol



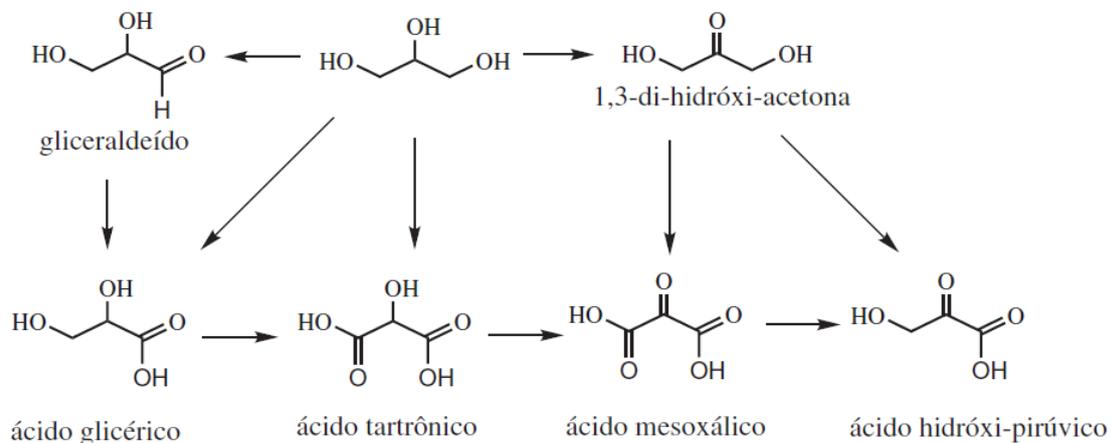
Fonte: Mota, Silva e Gonçalves, 2009

3.5.2.3 Oxidação do glicerol

A oxidação do glicerol pode levar a produção de diversos compostos, dentre eles a 1,3-dihidroxicetona, o gliceraldeído e outros que estão representados na Figura 17.

A 1,3-dihidroxiacetona (DHA) é utilizada na produção de polímeros e bronzeadores e é sintetizada a partir oxidação eletrocatalítica do glicerol. A seletividade da DHA está relacionada ao tempo de reação, em curtos períodos sua seletividade é maior, se a reação se estender por longos períodos pode levar a formação do ácido hidroxipirúvico. Já o gliceraldeído é um intermediário no metabolismo de carboidratos. Ele é obtido na presença de catalisadores contendo platina, pois facilitam o ataque a hidroxila primária (ALABA et al., 2019; MOTA, SILVA, GONÇALVES, 2009).

Figura 17 - Produtos de oxidação do glicerol



Fonte: Mota, Silva e Pinto, 2009

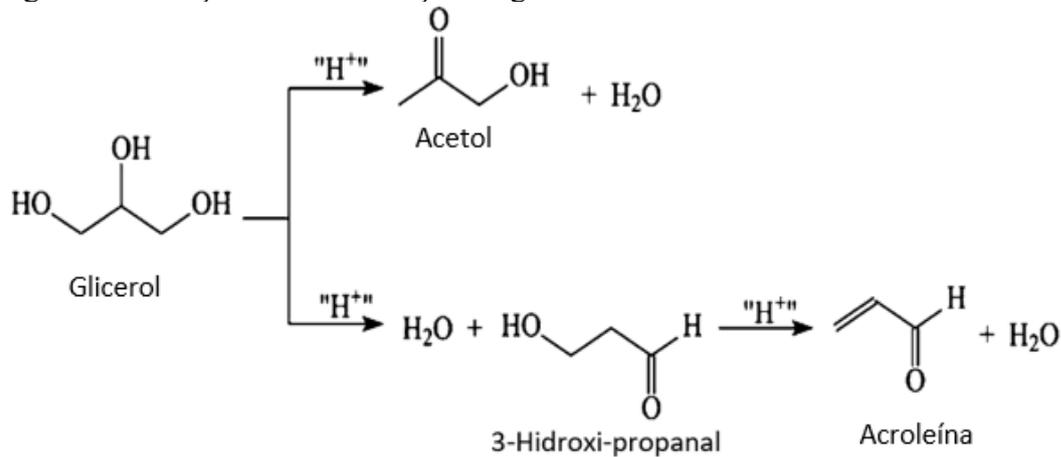
3.5.2.4 Desidratação do glicerol

Os catalisadores utilizados para a desidratação do glicerol são ácidos, e este é um dos parâmetros com maior influência na atividade catalítica e seletividade do catalisador. Segundo o trabalho desenvolvido por Chai et al., 2007, catalisadores com acidez de Hammett entre -8 e -3 (Nb_2O_5 , WO_3 , HSM-5, entre outros) apresentam bom desempenho para obtenção da acroleína, com seletividade próxima a 70%, mas se a acidez for muito elevada, pode levar a formação de coque e CO_x , o que diminui a seletividade da reação.

Além da acidez do catalisador, o tipo de sítio ácido presente também afeta nos produtos obtidos. Aqueles que possuem maior quantidade de sítios ácidos de Lewis, apresentam maior

seletividade para o acetol, nesse caso ocorre a desidratação da hidroxila primária do glicerol. Já os que possuem sítios ácidos de Brønsted apresentam maior seletividade para a formação da acroleína, na qual ocorre a desidratação da hidroxila secundária, as reações são mostradas na Figura 18 (CHAI et al., 2007; TALEBIAN-KIAKALAIEH, AMIN, HEZAVEH, 2014; MA et al., 2017).

Figura 18 - Reações de desidratação do glicerol



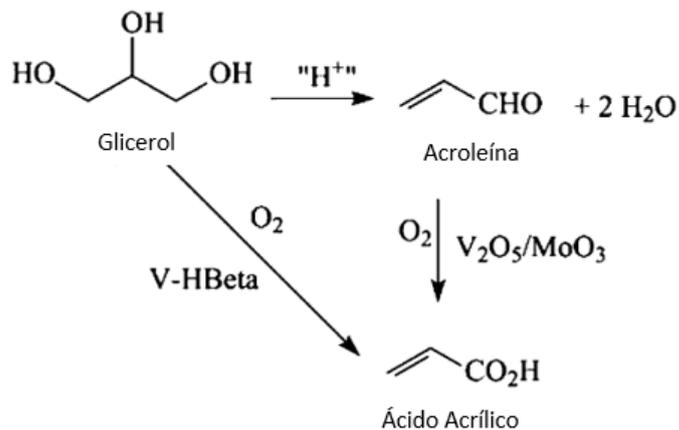
Fonte: Autor "adaptado de" Grasselli e Trifiro, 2017, pg S51

O processo para a obtenção do ácido acrílico a partir do glicerol é semelhante à rota partir do propeno já comentada anteriormente. Primeiramente o glicerol é desidratado utilizando catalisadores ácidos para a formação da acroleína, que na sequência é oxidada para ácido acrílico. Esse processo pode ocorrer em duas etapas distintas, utilizando catalisadores e condições reacionais diferentes o que possibilita a otimização de cada etapa e assim aumentar a seletividade para o ácido acrílico. Liu e colaboradores estudaram o processo utilizando dois reatores em série, o primeiro, contendo um catalisador ácido formado por Cs, P e W suportado em Nb₂O₅ apresentou conversões de 100% para o glicerol e uma seletividade de 84% para acroleína. E o segundo, operando na presença de um catalisador formado por óxidos mistos de Mo-V suportados, apresentou um rendimento de 75% para o ácido acrílico (LIU, WANG, JIN, 2014).

Apesar do processo em duas etapas apresentar altos rendimentos para a produção do ácido acrílico, é possível converter o glicerol diretamente a ácido acrílico por meio do processo de oxidesidratação, a Figura 19 mostra uma esquematização das reações em uma e duas etapas. Nesse caso, são utilizados catalisadores bifuncionais contendo como fase ativa os óxidos de molibdênio e vanádio, e também outros compostos como os óxidos de tungstênio e nióbio,

conforme descrito por Omata et al. (2015), o qual apresentou um rendimento de 46% para o ácido acrílico. Esses catalisadores contêm sítios ácidos que permitem a desidratação do glicerol a acroleína que logo em seguida é oxidada a ácido acrílico nos sítios redox. Uma das vantagens apresentada no processo em uma única etapa é a combinação das reações de desidratação e oxidação em um único reator, o que pode gerar um ganho energético no sistema se considerar que o calor gerado na reação de oxidação (exotérmica – $\Delta H = - 298,3 \text{ kJ/mol}$) pode ser usado na etapa de formação da acroleína (endotérmica – $\Delta H = 18 \text{ kJ/mol}$), além da simplificação do processo (POSSATO et al., 2017; RASTEIRO et al., 2017; OMATA et al., 2015).

Figura 19 - Processo em uma e duas etapas para obtenção do ácido acrílico a partir do glicerol



Fonte: Autor "adaptado de" Grasselli e Trifiro, 2017, pg 62

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos realizados para a síntese dos catalisadores, assim como os reagentes utilizados para os preparos e as análises necessárias para as caracterizações dos materiais estão descritas nos itens 4.1 e 4.2. Já o item 4.3 apresenta as condições utilizadas nos processos reacionais para os testes catalíticos.

4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Para o desenvolvimento do trabalho foram sintetizados catalisadores contendo os óxidos de molibdênio, vanádio, tungstênio e cobre com composições **B1**- $\text{Mo}_{12}\text{V}_{4,8}\text{W}_{2,4}\text{Cu}_{2,2}\text{Si}_{8,4}$, **B2**- $\text{Mo}_{12}\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{Si}_{6,2}$ e **B3**- $\text{Mo}_{12}\text{V}_{2,7}\text{Si}_{6,2}$, seguindo metodologias adaptadas de patentes disponíveis em domínio público, descritas nos itens 4.1.1 e 4.1.2 a seguir. Os catalisadores foram sintetizados por diferentes métodos de preparação, sendo eles por evaporação, evaporação seguido por tratamento hidrotérmico e tratamento hidrotérmico, baseando-se em estudos realizados anteriormente (FANTIM et al., 2019; FANTIM et al., 2017).

O trabalho foi dividido em duas etapas: primeiramente foram preparadas amostras preliminares por tratamento hidrotérmico, exclusivas para caracterizações físico-químicas e morfológicas. Nessa etapa, os três catalisadores foram preparadas via tratamento hidrotérmico, na presença ou não de um copolímero de blocos, variando a relação sólido/água durante a preparação para verificar como esse parâmetro influenciou na estrutura e composição dos catalisadores, terminadas as caracterizações, um exemplar preparado por tratamento hidrotérmico e um com o copolímero, que mostraram melhores resultados, foram selecionados para os testes da Etapa II do projeto.

Na segunda e principal etapa do trabalho, as amostras selecionadas na primeira etapa foram preparadas novamente em maior escala para os testes em reator, e junto a elas foram preparadas também as amostras por evaporação, e evaporação seguida por tratamento. Por fim, os materiais foram avaliados nas reações para obtenção do ácido acrílico a partir da acroleína e glicerol. Os procedimentos mais detalhados de cada etapa estão apresentados nos itens 4.1.1 e 4.1.2.

Os reagentes utilizados no preparo, assim como a porcentagem de pureza e fabricante dos mesmos estão listados abaixo.

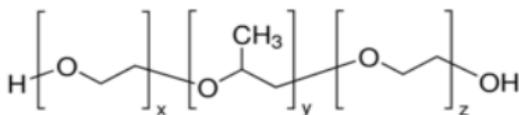
- Heptamolibdato de amônio – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 99,0% de pureza (1235,86 g/mol) – Sigma Aldrich;
- Metavanadato de amônio – HNO_3V - 99,0% de pureza (116,98 g/mol) – Sigma-Aldrich;
- Tungstato de amônio – $\text{H}_4\text{N}_{10}\text{O}_{42}\text{W}_{12}$ - 99,9% de pureza (3060,46 g/mol) – Sigma-Aldrich
- Nitrato de cobre – $\text{CuN}_2\text{O}_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 99% de pureza (241,60 g/mol) – Sigma-Aldrich
- Ácido oxálico – Dinâmica
- Sílica Aerosil – SiO_2 – Synth do Brasil
- *Pluronic*® P-123 – PEG-PPG-PEG – Sigma Aldrich

4.1.1 Etapa I – Estudo da metodologia de síntese via tratamento hidrotérmico

Na primeira etapa do projeto, os catalisadores B1, B2 e B3 foram preparadas via tratamento hidrotérmico, variando a quantidade de água utilizada durante a dissolução dos reagentes, para avaliar como esse parâmetro influenciou no rendimento, cristalinidade, propriedades físico-químicas e morfológica das amostras obtidas. Além disso, foi avaliado também como as amostras se comportaram quando preparadas na presença de um copolímero de blocos, cuja a finalidade foi o aumento da dimensão e estruturação dos poros dos catalisadores para a formação de materiais mesoporosos. O copolímero utilizado foi o *Pluronic*® P123 cujo nome é *poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)* e sua estrutura é mostrada na Figura 20 (KRUK, 2012). Um esquema das preparações e a nomenclatura atribuída a cada amostra estão mostrados na Figura 21.

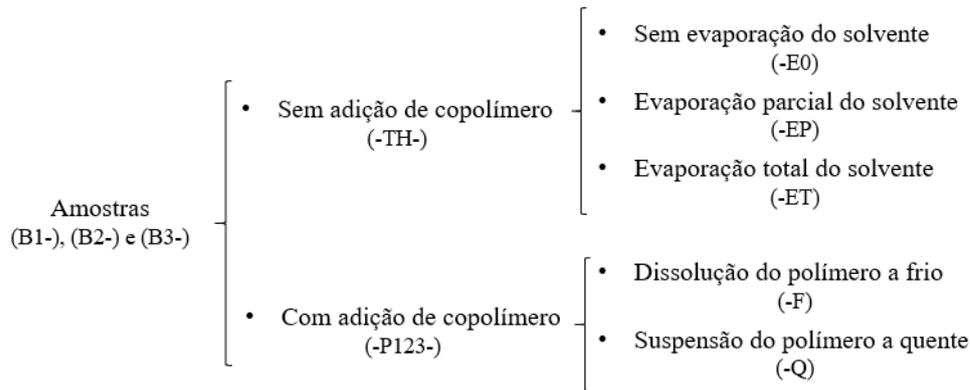
Figura 20 - Fórmula estrutural do copolímero

blocos *Pluronic*® P123



Fonte: Sigma Aldrich, 2019

Figura 21 - Amostras B sintetizadas para caracterizações preliminares



Fonte: Autor

As metodologias seguidas para a preparação das variações das amostras B1, B2 e B3 foram adaptadas de procedimentos descritos em patentes no domínio público, identificada nas metodologias abaixo, propondo algumas alterações e adaptações no método de preparo. Apesar dessas variações, o procedimento base seguido para todas foi semelhante e consistiu em (I), na preparação das soluções iniciais de reagentes variando a quantidade de água, (II) no tratamento hidrotérmico para a formação das amostras e (III) no tratamento térmico do material obtido para a formação dos óxidos metálicos. As Figuras 22, 23 e 24 apresentam um fluxograma base para a preparação das amostras B1, B2 e B3.

A primeira etapa (I) consistiu na preparação das misturas iniciais de reagentes que formaram os catalisadores com as composições desejadas. Como foi variada a quantidade de água usada na dissolução de cada reagente, o volume utilizado está com um valor variável no texto e determinado nas Tabelas 4, 5 e 6. A seguir são descritas as metodologias gerais para a preparação das amostras B1, B2 e B3.

- **B1 - $Mo_{12}V_{4,8}W_{2,4}Cu_{2,2}Si_{8,4}$:**

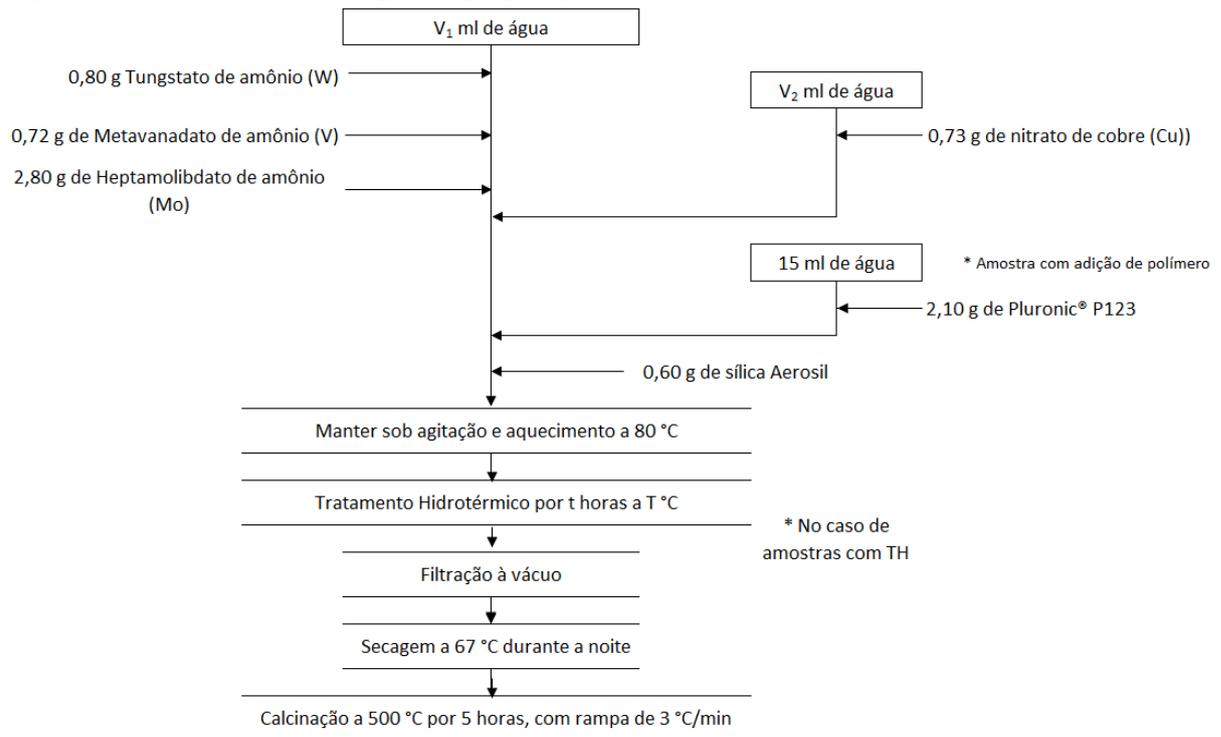
Em um béquer contando V_1 mL de água destilada a 80 °C foi adicionado sob agitação vigorosa, 0,80 g de tungstato de amônio. Após a dissolução adicionou-se 0,72 g de metavanadato de amônio e em seguida, 2,80 g de heptamolibdato de amônio. Separadamente, 0,73 g de nitrato de cobre foi dissolvido em V_2 mL de água a 70 °C e adicionados a mistura principal. O sistema foi mantido sob agitação por 5 minutos. Após esse período foram adicionados 0,60 g de sílica *Aerosil*® e novamente o sistema permaneceu sob agitação a 80 °C (WADA et al., 1974).

Tabela 4 - Volumes de água utilizados nas preparações das variações da amostra B1

	B1-TH-E0	B1-TH-EP	B1-TH-ET	B1-P123-Q	B1-P123-F
V ₁ (mL)	15	50	50	30	30
V ₂ (mL)	5	10	10	5	5
Preparação	Sem evaporação	Evaporação parcial do solvente	Evaporação total do solvente	Polímero suspenso em água a quente	Polímero dissolvido em água a frio

Fonte: Autor

Figura 22 - Fluxograma base para a preparação da amostra B1



Fonte: Autor

- **B2 - Mo₁₂V₂W_{0,5}Si_{6,2}**

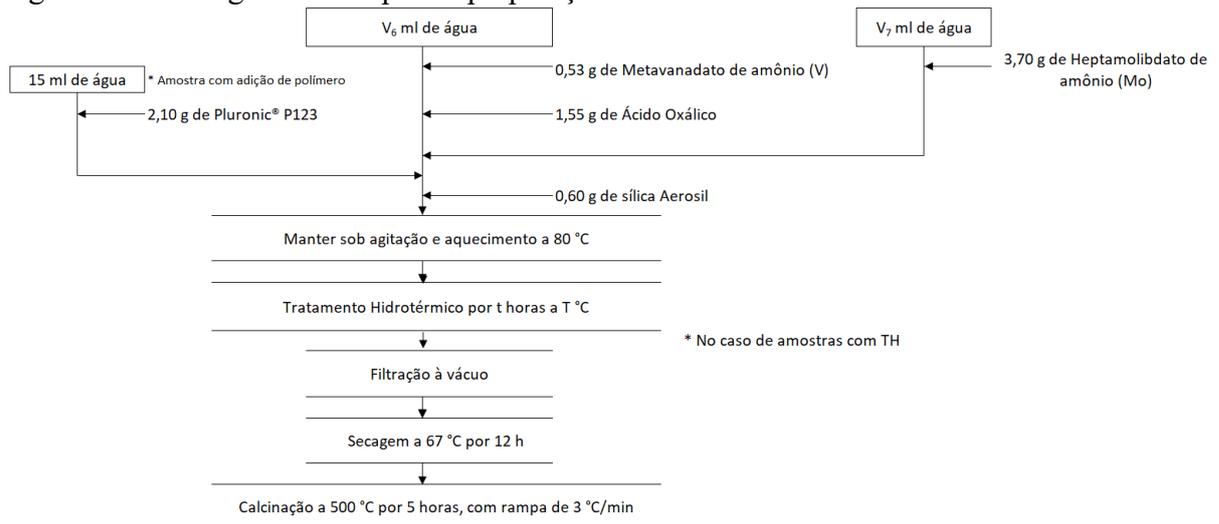
Em béqueres diferentes, 4,20 g de heptamolibdato de amônio, 0,47 g de metavanadato de amônio e 0,28 g de tungstato de amônio foram dissolvidos em V₃, V₄ e V₅ mL de água destilada a 70 °C sob agitação vigorosa, respectivamente. Em seguida, a solução de metavanadato foi adicionada à solução de heptamolibdato e depois a solução de tungstato foi adicionada à mistura principal. O sistema foi mantido sob agitação e aquecimento a 80 °C por 5 minutos e então foi adicionado 0,60 g de sílica *Aerosil*® e novamente o sistema permaneceu sob agitação e aquecimento (YAMAGUCHI, TAKENAKA, 1971).

Tabela 5 - Volumes de água utilizados nas preparações das variações da amostra B2

Amostra	B2-TH-E0	B2-TH-EP	B2-TH-ET	B2-P123-Q	B2-P123-F
V ₃ (mL)	5	20	20	10	10
V ₄ (mL)	5	20	20	10	10
V ₅ (mL)	15	15	15	10	10
Preparação	Sem evaporação	Evaporação parcial do solvente	Evaporação total do solvente	Polímero suspenso em água a quente	Polímero dissolvido em água a frio

Fonte: Autor

Figura 23 - Fluxograma base para a preparação da amostra B2

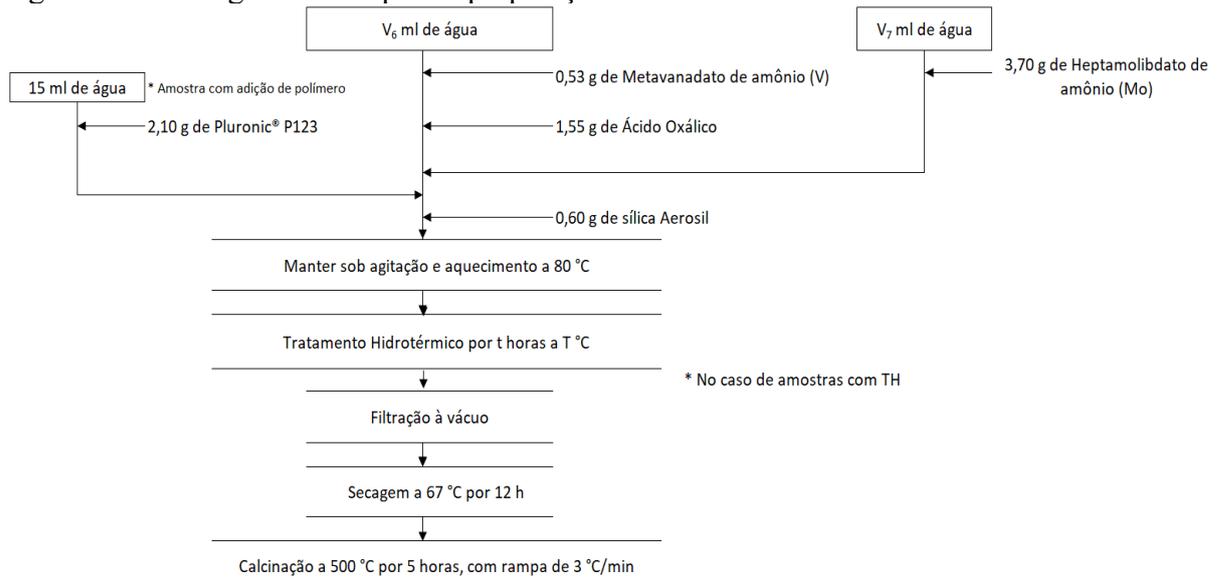


Fonte: Autor

- **B3 - Mo₁₂V_{2,7}Si_{6,2}**

0,53 g de metavanadato de amônio foram dissolvidos em V₆ mL de água destilada a 70 °C sob agitação vigorosa até completa dissolução. Em seguida foram adicionados 1,55 g de ácido oxálico e manteve-se a agitação do sistema até que todo o ácido tenha reagido. Depois disso, 3,70 g de heptamolibdato de amônio dissolvidos em V₇ mL de água destilada a 70 °C foram adicionados a mistura principal. O sistema foi mantido sob agitação e aquecimento a 80 °C por 5 minutos e então foi adicionado 0,60 g de sílica Aerosil® e novamente o sistema permaneceu sob agitação e aquecimento (KADOWAKI, KOSHIKAWA, 1973).

Figura 24 - Fluxograma base para a preparação da amostra B3



Fonte: Autor

Tabela 6 - Volumes de água utilizados nas preparações das variações da amostra B3

	B3-TH-E0	B3-TH-EP	B3-TH-ET	B3-P123-Q	B3-P123-F
V ₆ (mL)	15	25	25	15	15
V ₇ (mL)	10	25	25	10	10
Preparação	Sem evaporação	Evaporação parcial do solvente	Evaporação total do solvente	Polímero suspenso em água a quente	Polímero dissolvido em água a frio

Fonte: Autor

A primeira modificação proposta na metodologia foi a preparação das amostras utilizando diferentes relações sólido/água, nesse caso foram feitas três adaptações no procedimento base no período de tempo que o sistema permaneceu sob agitação após a adição da sílica e são descritas a seguir.

- **Preparação sem evaporação (-E0)**

Nessa preparação, foi utilizada uma menor quantidade de água na dissolução dos reagentes, resultando assim em uma mistura principal com um volume próximo a 20 mL. Assim, logo após a adição da sílica Aerosil® não foi necessário evaporar o excesso de solvente, a mistura permaneceu sob agitação e aquecimento a 80 °C por 10 minutos e depois seguiu para o tratamento hidrotérmico.

- ***Evaporação parcial do solvente (-EP)***

Nesse tipo de preparação foi utilizado um maior volume de água para facilitar a dissolução dos reagentes. Por esse motivo, antes de seguir para o tratamento hidrotérmico, a amostra foi mantida sob agitação e aquecimento a 80 °C para a evaporação do excesso do solvente, até que o volume final da mistura fosse próximo a 20 mL.

- ***Evaporação total do solvente (-ET)***

Procedimento semelhante ao anterior no qual ocorreu a evaporação parcial do solvente, porém nesse caso, a água foi evaporada totalmente até a formação de uma suspensão pastosa. Em seguida foram adicionados 20 mL de água destilada a temperatura ambiente, agitados até homogeneização e em seguida a mistura seguiu para o tratamento hidrotérmico.

Além das amostras preparadas com a variação da quantidade de água utilizada na dissolução dos reagentes, foram preparadas também amostras na presença do copolímero de blocos *Pluronic*® P123 para a formação de materiais mesoporosos, com maior dimensão de poros. O copolímero foi introduzido na mistura principal antes da adição da sílica e o sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos e em seguida seguiu para o tratamento hidrotérmico. A preparação do polímero foi feita de duas maneiras diferentes, a primeira dissolvendo o polímero a frio, e a segunda realizando sua suspensão em água quente conforme descrito abaixo (SCHLOGL, TRUNSCHKE, 2006).

- ***Polímero a frio***

Na preparação das amostras utilizando o *Pluronic*® P123 a frio, 2,10 g do copolímero foram adicionados a 15 mL de água sob intensa agitação em banho de gelo. Nesse caso ocorreu a solubilização total polímero, formando uma solução transparente. Essa solução foi adicionada a mistura principal das amostras B1, B2 e B3 logo antes da adição da sílica Aerosil®.

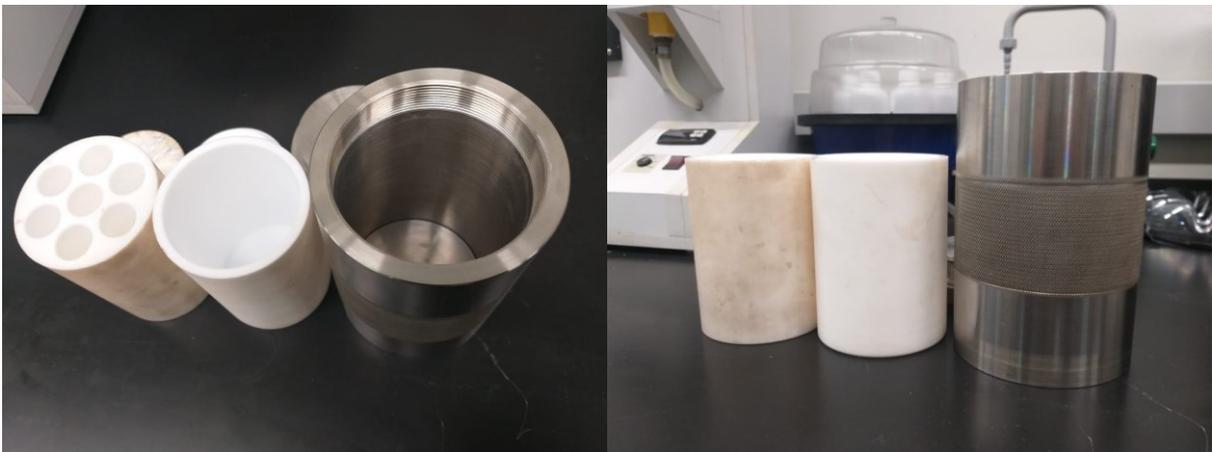
- ***Polímero a quente***

O procedimento semelhante ao anterior, porém nesse caso o sistema se manteve sob agitação em um banho a 80 °C. Nesse caso ocorreu a suspensão do polímero por não ser solúvel a essa temperatura. Em seguida, a mistura de polímero foi adicionada a mistura principal logo antes da adição da sílica e o sistema seguiu para o tratamento hidrotérmico.

Depois de preparadas as misturas principais para a formação dos catalisadores, elas foram transferidas para uma autoclave de Teflon® formada por sete cavidades com um volume aproximado de 40 mL cada, conforme mostrado na Figura 25, para a realização do tratamento hidrotérmico, denominado a etapa (II) da preparação.

O tratamento hidrotérmico consistiu em manter as amostras em sistema fechado em condições brandas de temperatura por um longo período de tempo. As amostras sintetizadas sem a adição de polímero (-TH-) foram tratadas a 160 °C por 48 horas e as amostras sintetizadas na presença de copolímero (-P123-) permaneceram a 140 °C por 96 horas para conformação dos poros. Finalizado o tratamento, a autoclave foi resfriada a temperatura ambiente, as amostras filtradas à vácuo e secas em estufa a 67 °C por 12 horas. Por último, as amostras foram quebradas em pedaços menores e calcinadas a 500 °C por 5 horas, com uma rampa de aquecimento de 3°C por minuto.

Figura 25 - Autoclave de Teflon para a realização do TH



Fonte: Autor

4.1.2 Etapa II – Preparação das amostras pelos diferentes métodos de síntese para os testes em reator

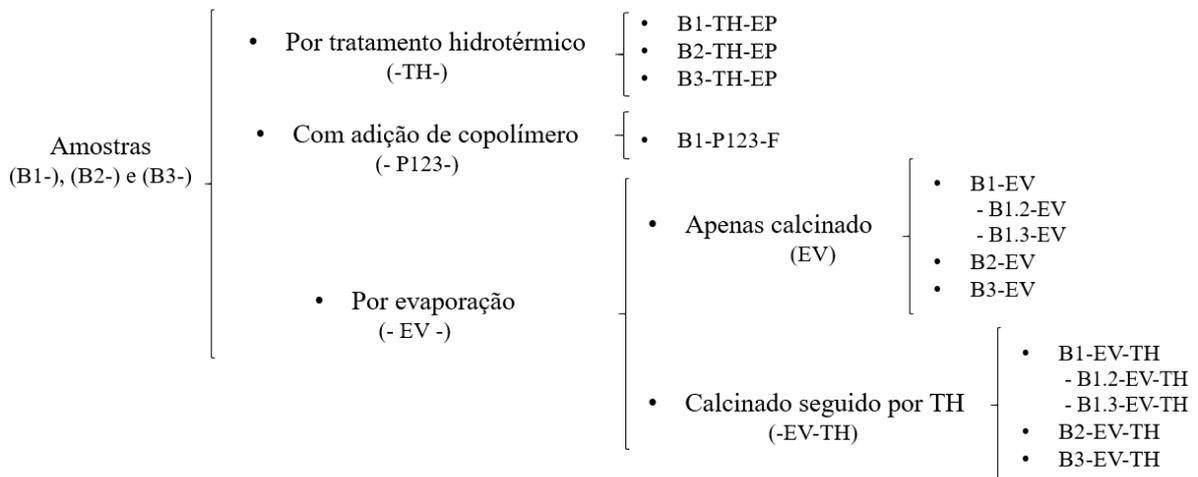
Para a avaliação catalítica, as amostras B1, B2 e B3 foram preparadas por quatro métodos diferentes. O primeiro foi por tratamento hidrotérmico com evaporação parcial do solvente (- TH-EP), o segundo foi utilizando o copolímero P123 dissolvido a frio (-P123-F) (ambos escolhidos com base nos resultados obtidos na caracterização das amostras preliminares da primeira etapa, Item 5.1), por evaporação (-EV), e por último evaporação seguida por tratamento hidrotérmico (-EV+TH).

As amostras escolhidas com base nos testes preliminares seguiram os mesmos procedimentos descritos no item 4.1.1 e foram preparadas em maior quantidade. As amostras sintetizadas por evaporação também seguiram a mesma metodologia para a mistura dos reagentes, porém não houve o tratamento hidrotérmico. Após a etapa de adição da sílica, as misturas foram mantidas sob agitação e aquecimento a 80 °C até a evaporação total do solvente, em seguida foram secas em estufa a 67 °C por 12 horas e calcinadas a 500 °C por 5 horas com rampa de aquecimento de 3 °C/min. A nomenclatura atribuída a essas amostras foram B1/B2/B3- EV.

Uma outra preparação proposta foi a realização de um tratamento hidrotérmico logo após a calcinação das amostras. Nesse caso, 6 g da amostra pronta e calcinada foram adicionados a 24 mL de água destilada a temperatura ambiente sob agitação, na qual permaneceram por 5 minutos. Em seguida a amostra foi transferida para a autoclave e permaneceu no tratamento hidrotérmico por 48 horas a 160 °C. Por fim foram filtradas a vácuo e secas em estufa por 12 horas. Essas amostras foram identificadas como B1/B2/B3-EV+TH.

O último teste proposto foi a síntese da amostra B1 realizando variações em relação a composição do catalisador. A amostra B1 original apresentou em sua composição os elementos Mo, V, W e Cu. Na primeira alteração proposta, o nitrato de cobre foi excluído da preparação, mantendo os demais reagentes com a mesmas quantidades. E na segunda foram excluídos tanto o nitrato de cobre quanto o tungstato de amônio, obtendo-se assim as amostras B1.2 ($\text{Mo}_{12}\text{V}_{4,66}\text{W}_{2,4}\text{Si}_{8,4}$) e B1.3 ($\text{Mo}_{12}\text{V}_{4,66}\text{Si}_{8,4}$). A Figura 26 mostra um resumo das amostras sintetizadas para o teste em reator e o método de preparo seguido para cada uma delas.

Figura 26 - Resumo das amostras testadas em reator



Fonte: Autor

4.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS CATALISADORES

A caracterização de catalisadores heterogêneos é essencial para determinação de propriedades físico-químicas, estrutura e morfologia. É por meio destas que se obtém informações referentes a superfície do material, as fases cristalinas formadas durante o processo de preparação, porosidade dos catalisadores, dentre outras inúmeras.

Os itens seguintes descrevem as técnicas utilizadas para as caracterizações das amostras sintetizadas no presente trabalho, e apresentam as condições dos experimentos e outros detalhes.

4.2.1 Difractometria de raios-X (DRX)

Os catalisadores obtidos foram caracterizados por difratometria de raios-X utilizando um difratômetro Shimadzu modelo XRD-7000, equipado com tubo de cobre e monocromador de grafite.

Para determinação das fases cristalinas presentes em cada catalisador sintetizado, as análises foram realizadas a temperatura ambiente, utilizando com fonte de radiação o cobre ($\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 1,5406\text{\AA}$), corrente de 30 mA, tensão de 40 V, abertura da janela de 1,0 e abertura do contador de 0,3. Os difratogramas foram obtidos num intervalo de 10 a 56 em 2θ , com velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$ e tempo de contato de 3 s.

4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os catalisadores obtidos foram caracterizados via FTIR (espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier) utilizando um espectrofotômetro Thermo Scientific, por meio de pastilhas de KBr. As pastilhas foram preparadas moendo-se 1 mg de amostra em 400 mg de KBr próprio para FTIR em almofariz de ágata, o sólido foi transferido para um molde que foi submetido a uma pressão de 9 kgf/cm^2 por 1 minuto. Assim obtêm-se discos finos e transparente com partículas dispersas em seu interior, que são colocadas diretamente no suporte do equipamento.

4.2.3 Adsorção e dessorção de nitrogênio

A determinação da área específica dos catalisadores, assim como o volume e diâmetro de poros, foi realizada por meio da construção de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196 °C em um analisador de área superficial e porosidade Micromeritics Gemini VII.

Antes das análises, as amostras calcinadas foram submetidas a 200 °C e vácuo por algumas horas para eliminação dos resíduos que possa ter no interior de seus poros.

As isotermas de adsorção foram construídas com os volumes de N₂ adsorvidos-dessorvidos em diferentes pressões de equilíbrio (P/P₀). O volume de N₂ corresponde a quantidade do gás necessária para formar uma monocamada na superfície do material analisado.

O modelo matemático utilizado para o cálculo da área específica foi o BET proposto em 1938 por Brunauer, Emmet e Teller, e pode ser escrita pela Equação 6.

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (\text{Equação 6})$$

Na qual, V é o volume adsorvido na pressão P, P₀ é a pressão de saturação do N₂, V_m é o volume de N₂ necessário para formação da monocamada e C é a constante BET, dada pela Equação 7, onde q₁ é o calor de adsorção da primeira camada e q_L é o calor de liquefação do gás adsorvente (BRUNEUER, S., EMMET, P. H., TELLER, E, 1938).

$$C = e^{\frac{(q_1 - q_L)}{RT}} \quad (\text{Equação 7})$$

4.2.4 Fluorescência de raios-X (FRX)

As análises de fluorescência de raios X foram realizadas no Instituto Oceanográfico da USP para a determinação quantitativa da composição das amostras sintetizadas. As análises foram realizadas nos catalisadores sólidos finais sintetizados obtidos e testados em reator e nos líquidos remanescentes do tratamento hidrotérmico, quando aplicável, para avaliar a quantidade de materiais ativos que foram solubilizados durante o tratamento hidrotérmico.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

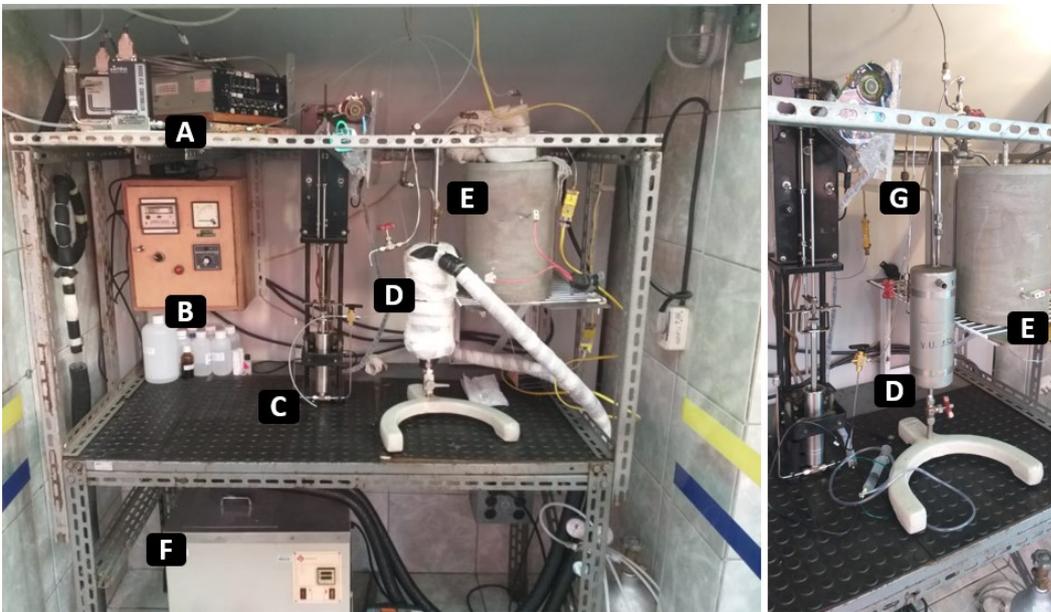
As imagens microscópicas para avaliação morfológica dos materiais sintetizadas foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizadas no Microscópio Eletrônico

de Varredura de Alta Resolução – MEV/FEG JSM-7500 (JEOL) na UNESP Araraquara. As imagens foram obtidas com ampliações de 15000x e 50000x.

4.3 TESTES CATALÍTICOS

A avaliação catalítica dos materiais estudados foi realizada no processo mostrado na Figura 27. O processo foi montado no laboratório de materiais particulados do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo – IPT, o qual cedeu todos os equipamentos e recursos necessários. Essa parceria foi possível graças ao programa “Novos Talentos do IPT”, que apoia pesquisas conduzidas por alunos matriculados em programas de pós-graduação de instituições públicas ou privadas em temas de interesse.

Figura 27 - Processo catalítico para a obtenção do ácido acrílico



Fonte: Autor

Os equipamentos utilizados no processo foram nomeados de (A) a (H) e estão descritos nos itens a seguir. Mais detalhes, esquematizações e curvas de calibrações dos equipamentos então disponíveis no Apêndice A.

- (A) – Controladores de fluxos MKS: dois controladores de fluxo MKS, o primeiro atuando com uma faixa de trabalho entre 0 e 1000 sccm, utilizado para controlar o fluxo de ar sintético e o segundo, entre 0 e 500 sccm, para o controle da vazão de N₂;
- (B) – Painel do controlador de temperatura do pré-aquecedor;

- (C) – Bomba Microfeeder MF-2 (Azumadenki Kogyo, Tóquio, Japão), equipada com uma seringa com capacidade para aproximadamente 100 mL de líquido. O controle do fluxo foi feito pela plataforma eletrônica Arduino. Nesse sistema, uma placa composta por um microcontrolador foi acoplada ao motor micropasso da bomba, e conectada a um computador contendo o software instalado. Utilizando um programa em linguagem C++ foi possível indicar uma vazão de operação.
- (D) – Condensador em aço inox com volume de 132 mL (Figura 46 do Apêndice A)
- (E) – Reator, maiores informações estão descritas no item 4.3.1 abaixo;
- (F) – Banho Ultratermostático Microprocessado com Circulador Quimis;
- (G) – Pré-aquecedor em U com diâmetro interno de 1/5 pol (12,7 mm) e comprimento de 600 mm recheado com esferas de quartzo de 0,4 mm de diâmetro;
- (H) – Cromatógrafo gasoso HP 5890 series II equipado com detector FID e TCD, operando com as colunas cromatográficas DB-225 (30 m; 0,530 mm; 1,00 μ m) e CP7429 Select Permanent Gases/CO₂, respectivamente.

4.3.1 Reator

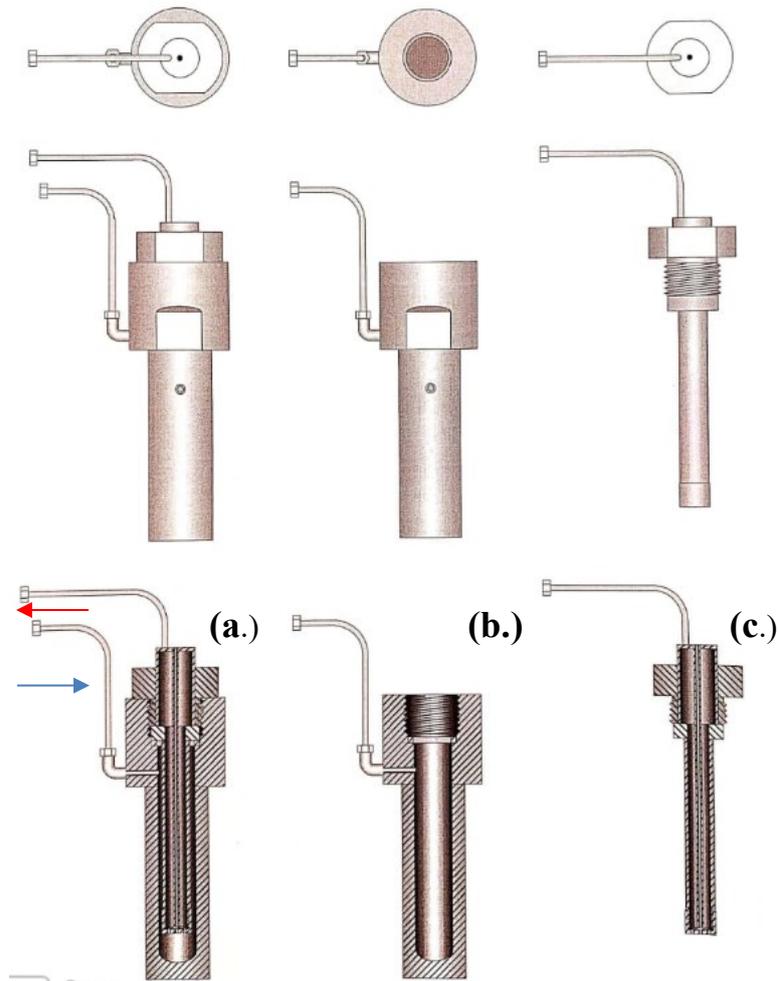
Para avaliação catalítica foi utilizado o reator em aço esquematizado na Figura 28. A imagem mostra a vista superior, lateral e corte transversal do equipamento completo (a.) e seus componentes separadamente: a parte externa por onde ocorre a entrada dos reagentes (b.) e tubo do reator onde é inserido o catalisador (c.).

Nesse sistema, o catalisador fica localizado no tubo da parte interna do reator (c.) ele tem 145 mm de comprimento, 15,36 mm de diâmetro interno e no seu centro há um poço para a inserção de um termopar com 4,95 mm o que o confere uma seção anular para o escoamento dos reagentes e produtos conforme mostrado na Figura 29. Acima da porção do catalisador foi colocado um suporte (indicado na cor azul) para evitar o excesso de fluidização do leito catalítico.

Os reagentes entram pela tubulação da camisa indicada pela seta azul, seguem para a parte inferior do reator, atravessam o leito catalítico, e saem pela parte superior do mesmo onde seguem para o condensador, indicado pela seta vermelha na Figura 28. Uma característica desse tipo de reator é que os produtos trocam calor com os reagentes na porção superior do reator.

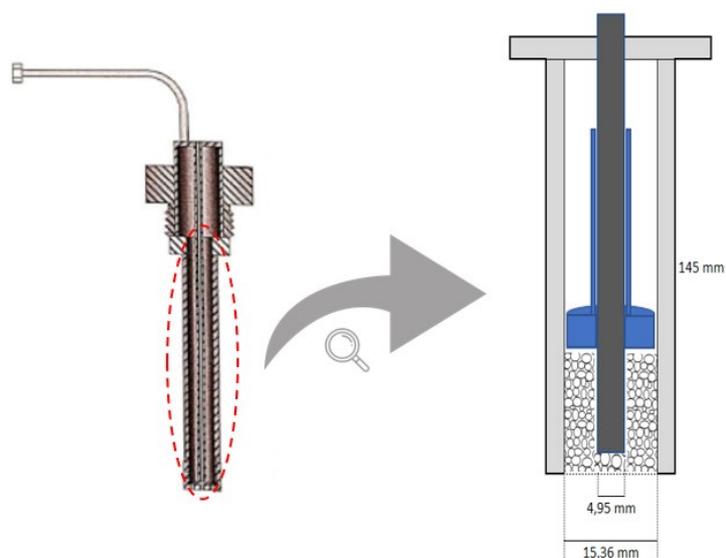
A temperatura da reação no leito é acompanhada por um termopar inserido no tubo no centro do reator e controlada por outro termopar localizado no forno de aquecimento que envolve o mesmo.

Figura 28 - Esquematização do reator utilizado no processo e corte lateral



Fonte: Autor

Figura 29 - Esquematização do tubo do reator onde é inserido o catalisador



Fonte: Autor

4.3.2 Reação Catalítica

Os materiais sintetizados foram avaliados na obtenção do ácido acrílico a partir de duas rotas distintas. A primeira foi pela oxidação direta da acroleína e a segunda a partir da oxidesidratação do glicerol em uma única etapa, como uma alternativa à primeira.

As reações ocorreram em fase gasosa a uma temperatura de 308 ± 1 °C sob pressão atmosférica e fluxo contínuo em reator de leito fixo descrito no item 4.3.1. O reator foi alimentado com 1 g de catalisador com diâmetro de 0,5 mm (granulometria entre 0,6 mm e 0,5 mm – 30 e 35 mesh) dissolvido em 3 g de partículas de quartzo de mesmo diâmetro. O sistema foi previamente tratado a temperaturas superiores a 400 °C sob fluxo de nitrogênio de 40 mL/min por 30 minutos antes do início da reação para a ativação do catalisador, e depois resfriado até a temperatura de trabalho na qual permaneceu por 10 min sob o fluxo de ar sintético até o início da injeção do reagente.

O processo foi alimentado com uma vazão gasosa de ar sintético (Linde- 20% O₂ e 80% N₂) de 140 mL/min pré-aquecido a 300 °C e uma vazão de líquidos de 0,35 mL/min. As soluções utilizadas foram de 6,3% em massa de acroleína em água (Fluka – 95%) no caso do experimento 1 e de 10% em massa de glicerol (Sigma-Aldrich 99,5%) no experimento 2. A temperatura da reação foi controlada por um termopar localizado no forno de aquecimento do reator e acompanhada por outro inserido no tubo de termopar localizado no interior do reator. A Tabela 7 apresenta um resumo das condições de entrada do processo.

Tabela 7 - Condições de alimentação do processo para a obtenção de ácido acrílico

Condições\Ensaio	Experimento 1	Experimento 2
Reagente	Acroleína	Glicerol
Concentração	6,3% em massa	10% em massa
Temperatura Pré-Aquecedor		300 °C
Temperatura da Reação		308 °C
Vazão líquido		0,35 mL/min
Vazão gás	140 mL/min (20% O ₂ em N ₂)	
Temperatura condensador		1 °C

Fonte: Autor

Os produtos condensáveis a 1 °C foram coletados no condensador/separador de gases a cada 30 minutos contendo 25 µL de uma solução de terc-butil-hidroquinona em metanol a 50 ppm para evitar a polimerização dos produtos formados e a vazão de gases na saída foi

quantificada com o auxílio de um integrador de gases e acompanhada por um medidor de vazão e indicador de O₂ para estimar a conversão de O₂.

Os produtos líquidos foram analisados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo HP 5890 series II equipado com coluna DB-225 (30 m; 0,530 mm; 1,00 μm) e detector FID. Antes de cada injeção, uma massa conhecida de etilenoglicol (aproximadamente 2% em massa) foi adicionada à amostra para quantificação dos produtos formados com base em comparações com as curvas padrões preparadas previamente. O tempo de retenção de cada produto foi comparado ao padrão puro.

O efluente gasoso foi analisado on-line no mesmo cromatógrafo equipado com uma válvula de seis vias para a injeção do gás, detector TCD e uma CP7429 Select Permanent Gases/CO para a quantificação do O₂, N₂, CO₂ e CO. Os gases também foram analisados no FID para estimar a quantidade de acroleína não condensada. Mais detalhes sobre as curvas de calibrações e cálculos utilizados nas análises por cromatografia gasosa estão disponíveis no Apêndice B.

A atividade catalítica dos materiais obtidos foi avaliada de acordo com os dados de conversão do reagente (acroleína ou glicerol), seletividade e rendimento dos produtos calculados seguindo as Equações 8, 9 e 10, respectivamente. O balanço dos elementos da reação (C, H, O, N) calculado de acordo com Equação 11 (CHAI et al., 2014).

$$X_{reagente}(\%) = \frac{n_{reagentrada} - n_{reagsaida}}{n_{reagentrada}} * 100 \quad (\text{Equação 8})$$

$$S_i(\%) = \frac{n_i}{n_{reagentrada} - n_{reagsaida}} * \frac{y_i}{y_{reag}} * 100 \quad (\text{Equação 9})$$

$$R_i(\%) = X_{reagente}(\%) * S_i(\%) = \frac{n_i}{n_{reagentrada}} * \frac{y_i}{y_{reag}} * 100 \quad (\text{Equação 10})$$

$$\text{Balanço de } Z = \frac{n^\circ \text{ de mols do elemento } W \text{ nos produtos}}{n^\circ \text{ de mols do elemento } W \text{ alimentado}} \quad (\text{Equação 11})$$

$n_{reagentrada}$ e $n_{reagsaida}$ representam a quantidade molar (mol) que entra e que saem do reator no intervalo de tempo da amostra, n_i representa a quantidade molar do produto i no intervalo da amostra. y_i e y_{reag} representam o número de átomos de carbono na molécula do produto e do reagente respectivamente. E Z representa os elementos C, O, H, N para a realização do balanço.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos testes propostos na metodologia do trabalho. No Item 5.1 são apresentados os resultados das caracterizações das amostras preliminares sintetizadas via tratamento hidrotérmico, na presença ou não de *Pluronic*® P123, para a seleção de duas representantes para os testes em reator, uma preparada apenas por tratamento hidrotérmico e outra na presença do copolímero. O Item 5.2 apresenta os resultados de caracterização e avaliação catalíticas das amostras B1, B2 e B3 preparadas seguindo diferentes metodologias, por evaporação, tratamento hidrotérmico, evaporação seguida por tratamento hidrotérmico e preparadas na presença de um copolímero de blocos.

5.1 ETAPA I – ESTUDO DA METODOLOGIA DE SÍNTESES VIA TRATAMENTO HIDROTÉRMICO

Analisando primeiramente as amostras sintetizadas via tratamento hidrotérmico sem a utilização do copolímero, as amostras com final (-EO) preparadas sem evaporação apresentaram maior dificuldade para a dissolução dos reagentes (precursores) devido a utilização de uma menor quantidade de água, assim as amostras seguiram para o tratamento hidrotérmico ainda com a presença de sais não dissolvidos o que pode ter levado a formação de sólidos com composição não homogênea em sua totalidade. As amostras com final (-EP) e (-ET) foram preparadas utilizando uma quantidade de água suficiente para garantir a completa dissolução dos precursores e assim avaliar se tal técnica foi capaz de aumentar a homogeneidade da amostra e formar óxidos mistos.

A Tabela 8 apresenta os resultados de rendimento, em massa, das amostras preparadas, relacionando a massa total de reagentes utilizada e a massa final de amostra após a calcinação e apresenta também a composição teórica esperada para as amostras B1, B2 e B3 considerando a formação dos óxidos simples de MoO_3 , V_2O_5 , WO_3 e CuO . Analisando as diferentes composições, as amostras do tipo B1 apresentam como diferencial a presença de cobre em sua estrutura e uma menor relação Mo/V. As amostras B2 e B3 apresentam uma relação Mo/V semelhante, se diferenciando pelo acréscimo de tungstênio na amostra B2. Tais composições foram escolhidas para avaliar como a adição de diferentes metais refletem nas propriedades dos materiais obtidos.

Tabela 8 - Rendimentos de sólidos na produção dos catalisadores

Amostra	$M_{\text{amostra}}/\sum m_{\text{reagente}}$ (%)	Composição teórica (%massa)				
		MoO ₃	V ₂ O ₅	WO ₃	CuO	SiO ₂
B1-TH-ET	23,78					
B1-TH-EP	26,33					
B1-TH-E0	28,30	50,87	12,46	16,46	5,36	14,85
B1-P123-Q	18,97					
B1-P123-F	15,39					
B2-TH-ET	17,33					
B2-TH-EP	21,44					
B2-TH-E0	21,18	71,49	7,60	5,35	0	15,56
B2-P123-Q	14,47					
B2-P123-F	13,23					
B3-TH-ET	16,07					
B3-TH-EP	18,90					
B3-TH-E0	17,37	73,20	10,30	0	0	16,49
B3-P123-Q	14,18					
B3-P123-F	16,08					

Fonte: Autor

Analisando os resultados referentes aos rendimentos, foi possível observar que o máximo rendimento obtido na primeira etapa de preparação foi de 28,30% para a amostra B1 sintetizada via TH sem a evaporação de água, seguido das demais preparações também com composição B1. Uma das possíveis explicações para essa diferença em relação as amostras B2 e B3 foi a adição de nitrato de cobre no fim da mistura que possibilitou a coprecipitação dos produtos formados.

Entre as amostras preparadas via tratamento hidrotérmico, as preparações com evaporação total da água nas três composições (B1/B2/B3-TH-ET) foram as que apresentaram o menor rendimento. As demais preparações apresentaram rendimentos semelhantes, com destaque para as preparações com evaporação parcial (Bx-TH-EP), que apresentaram maior rendimento para as composições B2 e B3 (21,44 e 18,90% respectivamente).

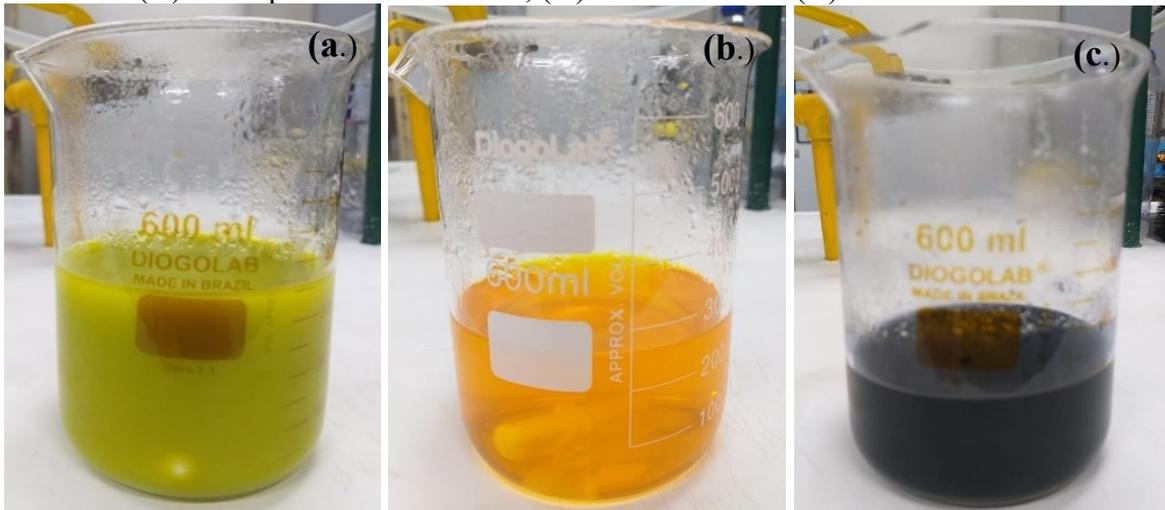
Quando analisadas as amostras preparadas na presença de copolímero, elas apresentaram um rendimento ainda menor que as amostras preparadas por tratamento

hidrotérmico, isso se deve ao fato de que todo o copolímero foi eliminado durante a etapa de calcinação, diminuindo a massa final das amostras obtidas. Quando comparadas as preparações a quente e a frio, os rendimentos obtidos foram semelhantes nos três casos. Para as amostras B1 e B2, a preparação a quente (B1/B2-P123-Q) apresentou um rendimento maior em relação a preparação a frio (18,97 e 14,47% em relação a 15,39 e 13,23% a frio), já a amostra B3 apresentou o contrário, a preparação a frio (B3-P123-F) apresentou maior rendimento (16,08%).

A Figura 30 apresenta uma foto das misturas B1, B2 e B3 antes de serem transferidas para a autoclave para a realização do tratamento hidrotérmico. A diferença de composição é notável quando analisada a coloração final de cada suspensão.

Quando o metavanadato de amônio é dissolvido em água há a formação dos íons VO_2^+ que confere ao vanádio um estado de oxidação 5+ que possui uma coloração amarelada, cor característica de todos as amostras B1, B2 e B3 durante a mistura das soluções de heptamolibdato de amônio e metavanadato de amônio.

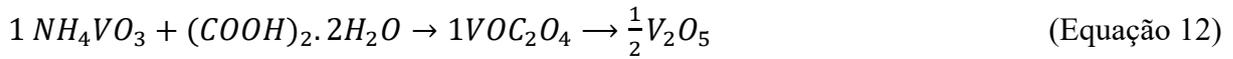
Figura 30 - Misturas iniciais antes de seguir para o tratamento hidrotérmico. A figura (a.) corresponde a amostra B1, (b.) a amostra B2 e (c.) a amostra B3.



Fonte: Autor.

Durante a preparação da amostra B2, quando adicionada a solução de tungstato de amônio (incolor) à mistura principal, não há uma mudança de coloração, mantendo-se em um aspecto amarelado conforme é possível observar Figura 30 (b), indicando a presença do íon VO_2^+ . Na preparação da amostra B3, foi adicionado ácido oxálico à solução de vanádio a fim de se obter o vanádio com estado de oxidação 4+, que confere a solução uma coloração azulada. Nesse caso, o metavanadato de amônio é reagido com o ácido oxálico, levando a formação do

oxalato de vanadila (VOC_2O_4) que quando calcinado, produz o pentóxido de vanádio, conforme equação descrita na Equação 12. Nessa situação, o ácido oxálico atua como um agente redutor levando a formação do V^{4+} (OYAMA et al., 1989).



Já a amostra B1, quando a solução de nitrato de cobre (azulada) é adicionada a solução principal contendo Mo, V e W (amarelada) há a coprecipitação de produtos finais que conferem a coloração verde-clara a suspensão.

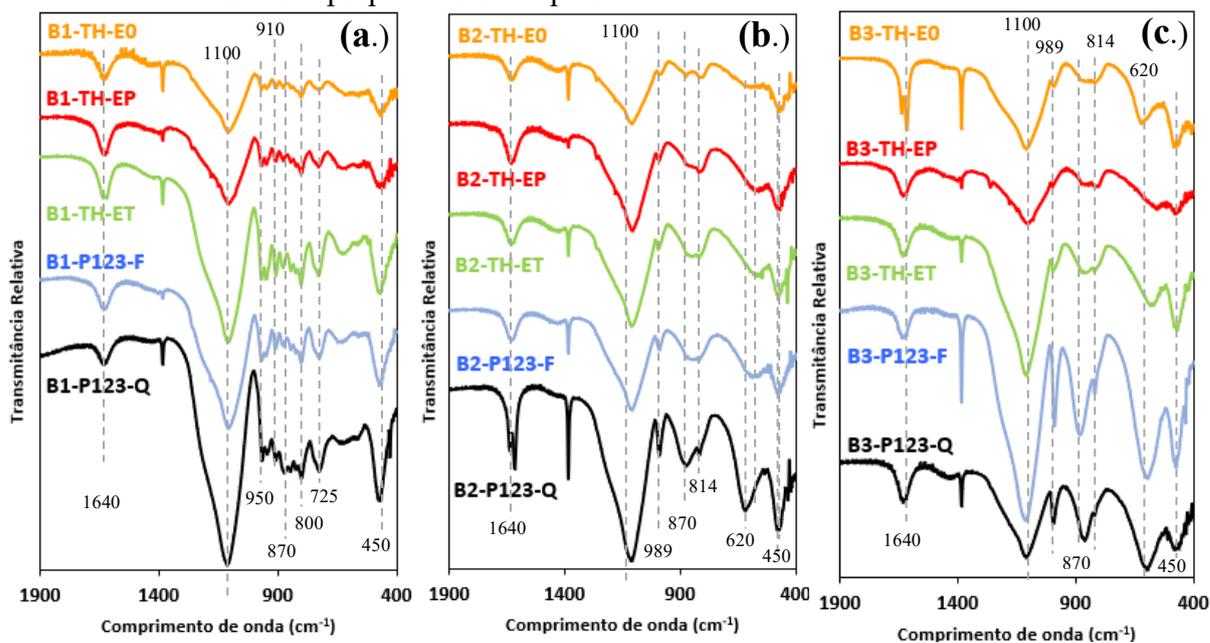
5.1.1 Análises por transformada de Fourier na região da infravermelho (FTIR)

Os espectros obtidos nas análises de FTIR para as amostras B1, B2 e B3 são apresentados a seguir. A Figura 31 apresenta os espectros na faixa espectral entre $400-1900 \text{ cm}^{-1}$, para as amostras sintetizadas por TH na presença ou não do copolímero de blocos e a Figura 32 apresenta uma comparação entre os espectros das amostras B1 e B2 com os espectros de amostras padrões de MoO_3 , V_2O_5 e WO_3 . Na Figura 32 (a) são apresentados os espectros na região entre $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ e em Figura 32 (b) são os mesmos espectros, porém com um detalhamento maior da região entre $400-1900 \text{ cm}^{-1}$, região na qual foram identificadas as principais bandas características das amostras, referentes as vibrações de alongamento e flexão das ligações metal-oxigênio (ALAYAT et al., 2018; CHITHAMBARARAJ, BOSE, 2011).

As primeiras bandas identificadas nos espectros foram na região de 3400 e 1640 cm^{-1} referentes aos estiramentos H-O-H das ligações das moléculas de água, causadas pela umidade residual presente nas amostras após calcinação.

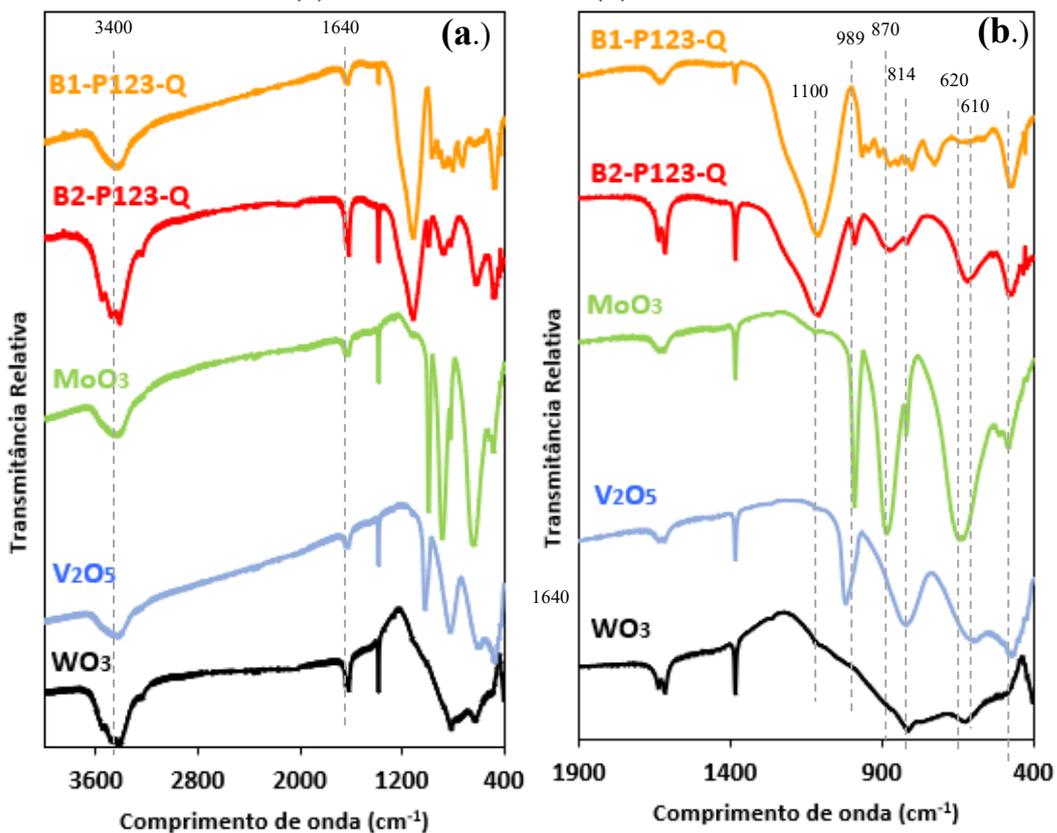
É possível identificar também uma banda larga e intensa comum a todas as amostras na região entre $1090-1100 \text{ cm}^{-1}$, correspondente aos estiramentos assimétricos da ligação Si-O-Si, presente, devido a utilização sílica Aerosil (SiO_2) como suporte (MUSIC, FILIPOVIC-VINCEKOVIC, SEKOVANIC, 2011).

Figura 31 - Espectrogramas na região do infravermelho das amostras B1 (a.), B2 (b.) e B3 (c.) das amostras preparadas na etapa 1



Fonte: Autor

Figura 32 - Comparação dos espectrogramas obtidos para as amostras B1 e B2 etapa 1 com padrões de MoO_3 , V_2O_5 e WO_3 na faixa espectral de 400-4000 cm^{-1} (a) e de 400-1900 cm^{-1} (b)



Fonte: Autor

Quando analisados os espectros das amostras B2 e B3 foi possível identificar a similaridades entre as curvas devido a semelhança da composição. Ambos possuem como fase ativa principalmente os elementos molibdênio e vanádio com relação semelhante, diferenciando na presença de tungstênio na amostra B2. Os espectros obtidos para as duas amostras apresentam bandas características da fase ortorrômbica α -MoO₃, relacionadas a vibração da ligação molibênica $\nu(\text{M}=\text{O})$ em 989 cm⁻¹. Os estiramentos na região de 870 e 814 cm⁻¹ também foram identificados por Chithambararaj e Bose (2011) para materiais que apresentaram como fase cristalina α -MoO₃ (ortorrômbica). Outra banda característica ao estiramento (Mo-O) foi identificada na região próxima a 620 cm⁻¹ (CHITHAMBARARAJ, BOSE, 2012).

Os espectros correspondentes as amostras B2 e B3 preparadas na presença de copolímero tanto a frio quando a quente foram os que apresentaram maior semelhança ao espectro do MoO₃ puro padrão, mostrado na Figura 32, indicando que a principal fase formada nessas amostras foi a α -MoO₃ ortorrômbica. Já as amostras preparadas por tratamento hidrotérmico sem a presença do copolímero, apresentaram bandas correspondentes a mesma fase em 989 cm⁻¹, porém em menor intensidade. Tais amostras apresentam também bandas características aos estiramentos (V-O) em 450, 610 e 814 cm⁻¹ observados também na amostra padrão de V₂O₅. (WU, GAO, WU, 2015). Na análise das amostras B2 não foram identificadas bandas características as ligações (W-O), que podem estar sobrepostas as bandas (V-O) já que o espectro da amostra padrão de WO₃ apresenta bandas na região de 610 e 814 cm⁻¹.

As amostras com composição B1 apresentaram espectros diferentes em relação as amostras anteriores. A região compreendida entre 700 e 970 cm⁻¹ apresentou uma série de bandas que vão além aos estiramentos Mo-O e V-O identificados nas amostras anteriores, indicando uma maior complexidade da composição superficial dos materiais obtidos. Tal complexidade foi observada também por Liu et al. (2014) em estudos utilizando catalisadores a base de Cu e Mo. Clark e Doyle (1965) apresentaram em seu trabalho as principais bandas características de molibdatos e tungstato de diferentes metais (disponíveis para consulta no Anexo I). Materiais contendo molibdato de cobre (CuMoO₄) em sua composição apresentam bandas fortes na região de 950 e 725 cm⁻¹, e outras mais fracas em 905, 880, 845, 790 cm⁻¹, tais bandas foram identificadas nos espectros das amostras B1 na Figura 31, e a presença desse composto justifica a grande quantidade de bandas observadas entre 700-970 cm⁻¹.

Em uma comparação feita com o espectro da amostra padrão de WO₃ foi possível identificar a banda referente ao estiramento W-O-W na região entre 800-804 cm⁻¹, banda observada também para o tungstato de cobre (CuWO₄) e uma banda forte em 910 cm⁻¹ referente ao mesmo composto (CLARK, DOYLE, 1965).

A utilização do *Pluronic*®P123 durante a preparação das amostras B1 não afetou a composição superficial das amostras, já que seus espectros apresentaram bandas semelhantes às das amostras B1 preparadas apenas por TH, diferenciando apenas a intensidade entre elas. Outro ponto interessante é a ausência das bandas em $2996\text{-}2952\text{ cm}^{-1}$ referentes aos estiramentos das ligações (-C-H) presentes no grupo metil das macromoléculas do polímero, indicando sua total remoção quando as amostras são tratadas a temperaturas próximas a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.1.2 Análises por difratometria de raios-X (DRX)

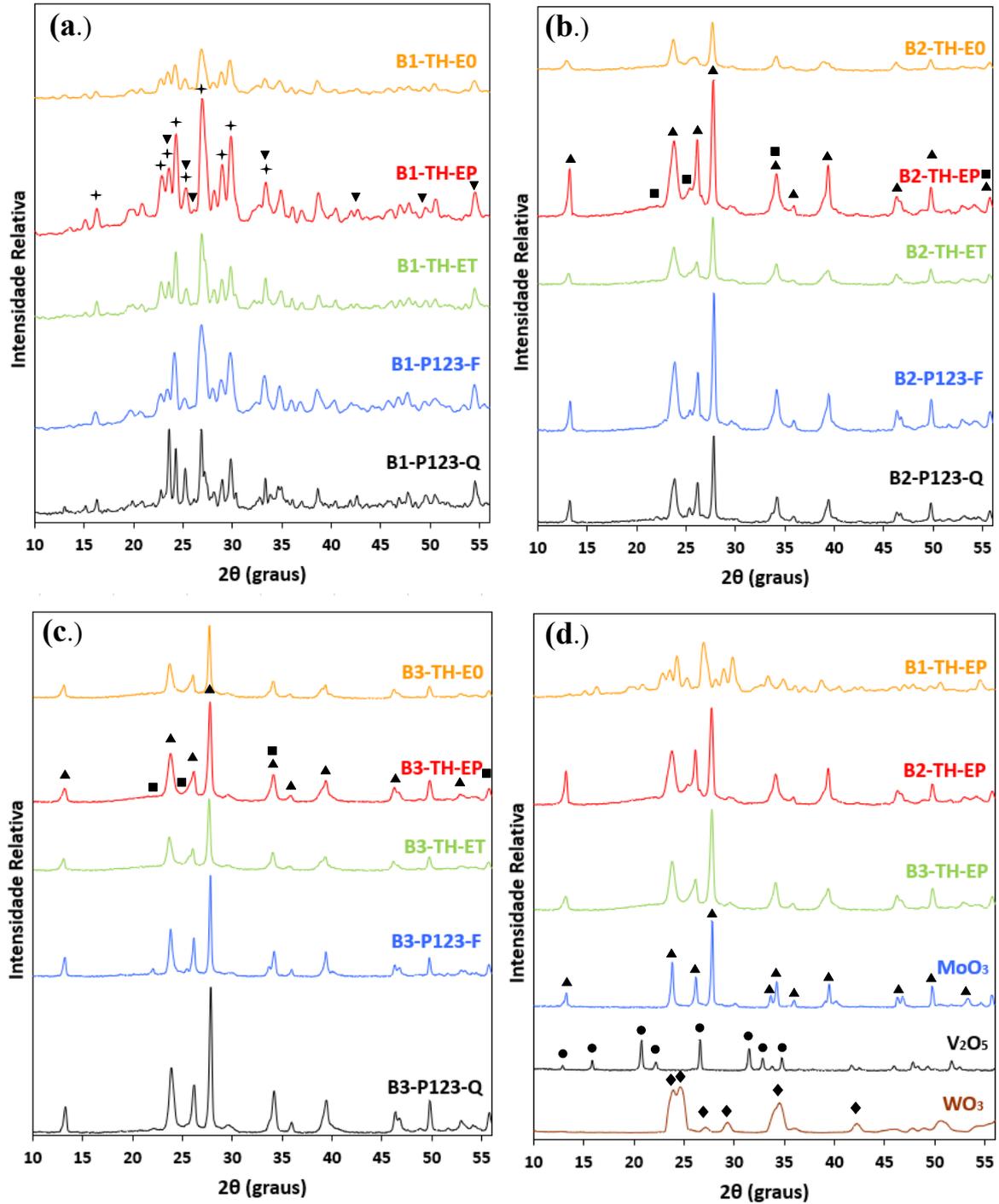
A segunda e principal caracterização realizada foi por difratometria de raios-X para a determinação das fases cristalinas e componentes presentes em cada amostra. Para isso, os espectros obtidos foram comparados a espectros de substâncias padrões do banco de dados do International Centre for Diffraction Data (ICDD). A Figura 33 apresenta os difratogramas das amostras B1 (a), B2 (b), B3 (c) nos cinco métodos de preparação propostos e uma comparação com os difratogramas de padrões de MoO_3 , V_2O_5 e WO_3 (d).

Analisando os difratogramas obtidos como um todo, foi possível observar que para uma mesma composição, a metodologia proposta de preparo não trouxe muitas variações para a formação das fases cristalinas, já que os difratogramas apresentaram picos semelhantes para todas as amostras, com variações de intensidades, que sugere uma alteração de cristalinidade.

A amostra B1 apresentou como principal fase cristalina o molibdato de cobre (CuMoO_4), com picos característicos em 2θ igual a $24,3^{\circ}$; $27,3^{\circ}$; 29° e 30° (CARD: 00-022-0242), apresentados também por Chigrin, Lebukhova e Ustinov (2013) em estudos sobre transformações estruturais do CuMoO_4 . A amostra mostrou também a presença do $\text{W}_{0,4}\text{Mo}_{0,6}\text{O}_3$ com picos característicos em 2θ igual a $27,3^{\circ}$, $26,3^{\circ}$, $33,4^{\circ}$, 43° e 54° (00-032-1391).

As amostras B2 e B3 apresentaram em seus difratogramas picos comuns, indicando que a adição de tungstênio proposta na amostra B2 pode não ter atuado na formação das fases cristalinas das amostras finais. Assim o elemento pode ter sido depositado na forma de óxido (WO_3) em porções amorfas do material ou ainda ter ocorrido uma substituição isomórfica na estrutura do $\alpha\text{-MoO}_3$. Outro ponto possível é os picos relativos aos compostos com tungstênio serem menos intensos e se sobrepuseram as fases cristalinas predominantes.

Figura 33 - Difração de raios-X das amostras B1 (a.), B2 (b.) e B3 (c.) preparadas na etapa 1 e comparação com padrões (d.)



Fonte: Autor

Legenda:

- ▲ - α -MoO₃
- - V₂O₅
- ◆ - WO₃
- ✦ - CuMoO₄
- ▼ - W_{0,4}Mo_{0,6}O₃
- - MoV₂O₈

A principal fase cristalina formada nas amostras B2 e B3 foi a α - MoO_3 ortorrômbico, conforme identificado na Figura 33. Além da identificação dos principais picos utilizando o banco de dados do IDCC, os difratogramas obtidos foram comparados também a difratogramas de amostras padrão de MoO_3 , V_2O_5 e WO_3 , obtidas pela calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}$ de seus precursores, heptamolibdato, metavanadato e tungstato de amônio. Analisando a Figura 33(d.) é possível observar que as principais diferenças entre a curva padrão de MoO_3 e as experimentais (B2 e B3) é elevação da linha de base, que corresponde a porção amorfa do material provavelmente relacionada ao suporte. Tais amostras apresentam também picos com pequena intensidade referentes ao MoV_2O_8 em 2θ igual a $21,5^\circ$ e 25° (Card: 00-018-0851).

As amostras sintetizadas na presença do copolímero P123 apresentaram difratogramas semelhantes as amostras sintetizadas via tratamento hidrotérmico para as três diferentes composições, indicando que sua utilização não alterou a composição dos materiais formados ou estrutura cristalina, e sim suas propriedades morfológicas e cristalinidade.

5.1.3 Análise de fisissorção de N_2 para determinação de área específica e porosidade

A Tabela 9 apresenta os dados de área específica, volume e diâmetro de poros para as amostras B1, B2 e B3 sintetizadas. Analisando os resultados obtidos para as amostras preparadas por tratamento hidrotérmico (Bx-TH-ET/EP/E0), foi possível observar que as diferentes metodologias propostas apresentaram comportamento semelhante em relação a conformação de poros e área específica para as amostras de mesma composição. Já que os resultados apresentaram a mesma ordem de grandeza: área específica entre $37,9 - 55,0\text{ m}^2/\text{g}$, volume de poro $0,293 - 0,436\text{ cm}^3/\text{g}$ e diâmetro de poros de $29,3 - 37,0\text{ nm}$.

Na literatura, amostras padrões de MoO_3 e V_2O_5 apresentam uma área específica de $0,5$ e $7,6\text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. O que indica que a realização do tratamento hidrotérmico contribuiu para um aumento significativo de área. Em estudos desenvolvidos por RASTEIRO et al. (2017), catalisadores mássicos compostos por molibdênio e vanádio apresentaram áreas entre $11,4$ e $12,8\text{ m}^2/\text{g}$ também utilizando o método de tratamento hidrotérmico, porém não há a utilização de um suporte, cuja a principal função é o aumento da área específica. Assim é possível observar os efeitos da combinação suporte+TH na preparação de catalisadores.

Para as amostras B2 e B3, a preparação com evaporação parcial (-EP) foi a que apresentou os maiores valores de diâmetro de poros, mas não necessariamente de área específica. Já para a amostra B1 ela apresentou um valor intermediário em relação as outras

duas. Os diâmetros de poro das amostras sintetizadas são correspondentes a materiais mesoporosos.

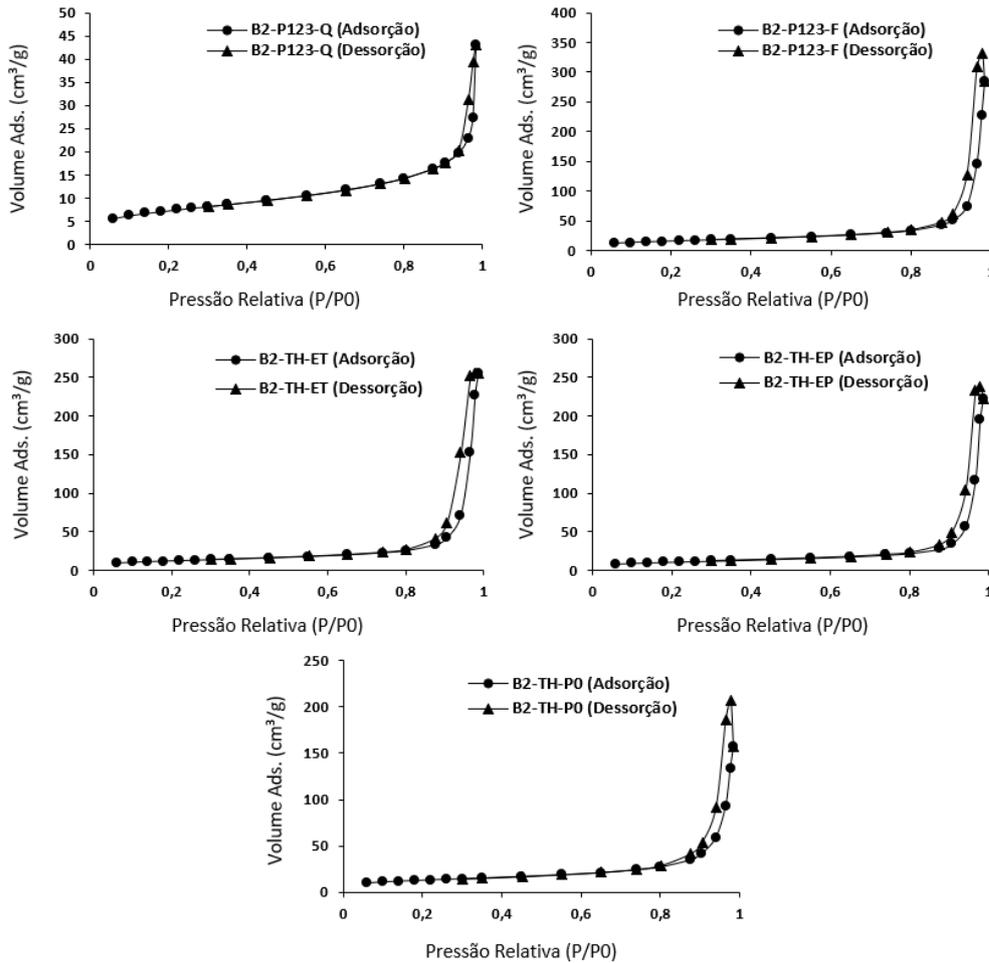
Tabela 9 - Resultados de área específica e porosidade obtidos por fisissorção com N₂ para as amostras preliminares B1, B2 e B3 sintetizadas por tratamento hidrotérmico

Amostra	Área BET (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Diâmetro de poro (nm)
B1-TH-ET (Evap. total)	38,0	0,346	35,7
B1-TH-EP (Evap. parcial)	38,0	0,329	34,7
B1-TH-E0 (Sem evap.)	39,6	0,331	33,5
B1-P123-Q	11,3	0,033	11,6
B1-P123-F	57,3	0,459	32,0
B2-TH-ET (Evap. total)	43,2	0,394	35,6
B2-TH-EP (Evap. parcial)	37,9	0,344	36,5
B2-TH-E0 (Sem evap.)	44,5	0,293	29,3
B2-P123-Q	26,0	0,066	10,2
B2-P123-F	55,7	0,440	31,6
B3-TH-ET (Evap. total)	55,0	0,436	31,0
B3-TH-EP (Evap. parcial)	43,9	0,406	37,0
B3-TH-E0 (Sem evap.)	50,2	0,434	34,6
B3-P123-Q	29,5	0,112	15,2
B3-P123-F	49,6	0,313	24,6

Fonte: Autor

As amostras sintetizadas na presença do copolímero apresentaram maior valor de área específica e volume de poros para as composições B1 e B2, utilizando o método a frio. O aumento observado foi aproximadamente de 10 m²/g para a área em ambos os casos. Já as amostras B3 não seguiu o mesmo perfil, a maior área superficial foi apresentada pela amostra B3-TH-ET. A Figura 34 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para as amostras de composição B2 para as cinco metodologias propostas.

Figura 34 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras B2. (●)-Curva obtida durante a adsorção do N₂ e (▲)-Curva obtida durante a dessorção

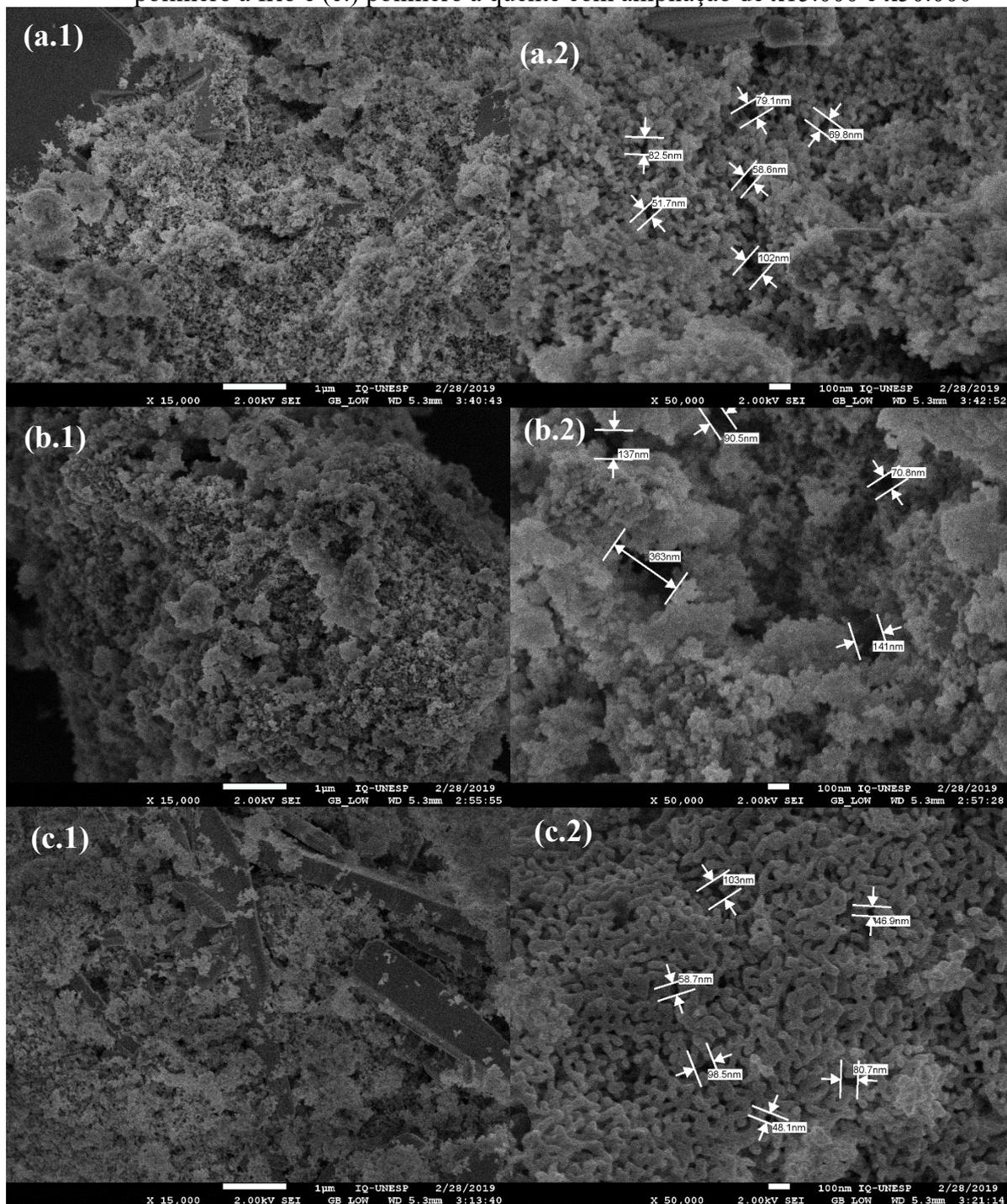


Fonte: Autor

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 35 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras com composição B2 obtidas via tratamento hidrotérmico com evaporação total da água (a), na presença de *Pluronic*® P123 a frio (b) e utilizando o P123 a quente (c). As imagens são mostradas com uma ampliação de 15000x e 50000x e foram realizadas medidas dos diâmetros de poros visíveis.

Figura 35 - Imagens obtidas por MEV das amostras (a.) B2 preparadas por TH-ET, (b.) com polímero a frio e (c.) polímero a quente com ampliação de x15.000 e x50.000



Fonte: Autor

Na microscopia da amostra obtida por tratamento hidrotérmico (B2-TH-ET – a.1) é possível identificar os cristais de α -MoO₃ envoltos por uma porção amorfa, provavelmente correspondente a sílica Aerosil utilizada como suporte. O mesmo é observado nas amostras preparadas na presença do copolímero P123 tanto a quente quanto a frio.

Schuh et al. (2015) realizaram um estudo sobre a influência da morfologia do α - MoO_3 na reação de oxidação do propeno. Os materiais preparados por eles eram mássicos formados apenas pelos óxidos puros, sem a utilização de um suporte. Nas imagens obtidas é possível a visualização de estruturas em formato de barras retangulares, estruturas semelhantes às observadas na imagem (c.1) principalmente.

Quando analisados os diâmetros de poros obtidos para as três amostras, eles condizem com os valores obtidos por fisissorção com N_2 . Apesar dos valores não coincidirem, nas duas análises a amostra que apresentou maiores diâmetros foi a B2-P123-F preparada na presença do P123 a frio, pela medida realizada por MEV, os poros identificados apresentam um diâmetro médio próximo a 100 nm.

5.1.5 Discussão dos resultados da primeira etapa

Dados os resultados obtidos na primeira etapa do projeto, foram selecionadas duas amostras para os testes em reator para avaliação catalítica na obtenção do ácido acrílico, uma amostra preparada via tratamento hidrotérmico e outra sintetizada na presença de copolímero P123.

As amostras preparadas utilizando o copolímero apresentaram resultados similares em relação a composição e cristalinidade conforme discutido nas análises de FTIR e DRX, nas quais ambas mostraram composições e fases semelhantes. A principal diferença observada entre elas foi o tamanho de poro obtido nas análises por fisissorção de N_2 . Nesse caso a amostra “a quente” (Bx-P123-Q) apresentou um diâmetro muito inferior a amostra sintetizada “a frio”. Como o propósito da utilização do copolímero é obter um material mesoporoso com maior dimensão de poros, foram escolhidas para o teste em reator as amostras preparadas a frio (Bx-P123-F).

As amostras de mesma composição sintetizadas via tratamento hidrotérmico não apresentaram variações de fase cristalina quando preparadas pelos diferentes métodos. As amostras B1 apresentaram como fase cristalina principal o CuMoO_4 enquanto as amostras B2 e B3 apresentaram em sua estrutura o MoO_3 ortorrômbico, observando apenas a alteração da cristalinidade, sendo ela maior nas amostras preparadas com evaporação parcial do solvente (Bx-TH-EP) com picos mais finos e intensos (DRX). Tais amostras apresentaram também maior diâmetro de poros analisados por fisissorção de N_2 , principal fator que levou a escolha desse método de síntese para o preparo das amostras por tratamento hidrotérmico na segunda etapa do projeto.

5.2 ETAPA II – AMOSTRAS SINTETIZADAS PELOS DIFERENTES MÉTODOS DE PREPARO PARA A AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Na segunda etapa do projeto, os catalisadores com composições B1, B2 e B3 foram sintetizados utilizando quatro metodologias de preparação diferentes para a avaliação em reator na produção do ácido acrílico. A primeira técnica foi por evaporação (Bx-EV), a segunda por tratamento hidrotérmico (Bx-TH), a terceira por evaporação seguido por tratamento hidrotérmico (Bx-EV+TH) e por fim, utilizando um copolímero de blocos (B1-P123), conforme descrito na metodologia. O procedimento seguido para a síntese das amostras por tratamento hidrotérmico foi aquele que apresentou melhores resultados na primeira etapa do projeto, ou seja, por evaporação parcial do solvente. Foi preparada também a amostra B1 na presença do copolímero para avaliar o comportamento das amostras nos resultados de conversão e seletividade.

Os resultados de composição, cristalinidade, morfologia e avaliação catalítica na obtenção do ácido acrílico são apresentados e discutidos nos itens a seguir.

5.2.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

As análises de fluorescência de raios X foram realizadas no Instituto Oceanográfico da USP para a determinação quantitativa da composição das amostras sintetizadas. As análises foram realizadas nos materiais sólidos finais obtidos e nos líquidos remanescentes do tratamento hidrotérmico, quando aplicável, para avaliar a quantidade de materiais ativos que foram solubilizados durante o tratamento hidrotérmico.

As tabelas a seguir apresentam os resultados de composição para as fases sólida e líquida para as amostras B1, B2, B3 e as variações da amostra B1. Os resultados indicam a presença de elementos como Fe e Cr que não foram utilizados nas preparações, esses valores correspondem a análise de picos secundários do molibdênio e vanádio que aparecem nas mesmas posições características desses elementos e por isso podem ser desconsiderados.

A Tabela 10 apresenta os resultados de composição obtidos para as amostras do tipo B1. É possível observar que a amostra preparada por evaporação (EV) apresentou uma composição semelhante à composição teórica esperada. Tal composição foi calculada com base na quantidade de reagentes utilizados e considerando a formação de óxido simples de MoO_3 , V_2O_5 , WO_3 , CuO e SiO_2 . Esses resultados indicam que, no método por evaporação, todo o reagente utilizado é convertido nos catalisadores finais, ocorrendo apenas a eliminação dos

NH_4^+ e NO_3^- formados durante a dissolução dos sais, não havendo perda de fase ativa. O mesmo não foi observado para as amostras sintetizadas por tratamento hidrotérmico. Tanto a amostra B1-EV+TH quanto a amostra B1-TH apresentaram em comum um aumento no teor de SiO_2 quando realizado TH e uma diminuição das composições referentes as fases ativas de Mo e W. Isso indica que durante a realização do tratamento hidrotérmico uma parte dos materiais ativos da amostra foi solubilizado e permaneceu na fase líquida mesmo após o resfriamento em banho de gelo. A análise de composição da fase líquida indicou um teor de 5,54% em massa de Mo no líquido do TH da amostra B1-EV+TH e 2,84% da amostra B1-TH. Esse é um dos principais fatores que colaboram para os baixos resultados de rendimento calculados para o processo de preparação das amostras sintetizadas por TH na primeira etapa do projeto. Como foi mostrado no item 5.1, o maior rendimento de preparo obtido foi de 28,30% para a amostra B1-TH-E0.

Quando o tratamento hidrotérmico foi realizado durante a preparação das amostras B1, foi observada uma diminuição no teor de vanádio de 11,480 para 10,153% e um aumento significativo no teor de cobre de 6,236% para 16,873%. Quando o TH foi realizado na amostra já calcinada (B1-EV+TH), foi observado o inverso, um aumento no teor de vanádio e diminuição no teor de cobre.

Tabela 10 - Composições em %massa das amostras B1

	B1-EV	B1-EV+TH	B1-EV+TH*	B1-TH	B1-TH*	B1-teo (esperado)
SiO_2/Si^*	12,220	24,706	0,333	30,123	0,168	14,85
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}^*$	11,480	20,438	0,438	10,153	0,401	12,46
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}^*$	0,442	-	-	0,032	-	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^*$	0,042	-	-	-	-	-
CuO/Cu^*	6,236	3,545	0,963	16,873	-	5,36
MoO_3/Mo^*	53,360	38,876	5,919	35,640	2,841	50,87
WO_3/W^*	16,220	12,436	2,188	7,179	1,224	16,46
- / H_2O^*	-	-	90,159		95,366	-

*Resultados para os líquidos. Fonte: Autor

As composições em porcentagem em massa das amostras B2 são mostradas na Tabela 11. Semelhante ao comportamento apresentado pela amostra B1, as amostras B2-EV e B3-EV (Tabela 12) também apresentaram composições semelhantes às teóricas esperadas,

concordando com a discussão anterior de que a perda de fase ativa durante a preparação é menor quando utilizado o método por evaporação.

Tabela 11 - Composições em %massa para as amostras B2

	B2-EV	B2-EV+TH	B2-EV+TH*	B2-TH	B2-TH*	B2-teo (esperado)
SiO ₂ /Si*	12,145	20,744	0,175	29,714	0,088	15,56
V ₂ O ₅ /V*	6,609	9,660	0,228	6,380	0,200	7,60
Cr ₂ O ₃ /Cr*	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃ /Fe*	0,043	-	-	-	-	-
CuO/Cu*	0,027	-	-	0,023	-	-
MoO ₃ /Mo*	76,016	66,892	2,418	58,911	5,851	71,49
WO ₃ /W*	5,159	2,704	0,670	4,972	0,297	5,35
- /H ₂ O*	-	-	96,509	-	93,563	-

*Resultados para os líquidos. Fonte: Autor

Nas amostras B2 preparadas por tratamento hidrotérmico foi possível observar uma diminuição do teor de molibdênio e tungstênio, de 76,016% e 5,159% para 58,911% e 4,972% para a amostra B2-TH e para 66,892% e 2,704% para a amostra B2-EV+TH. Por outro lado, o teor de vanádio se manteve praticamente constante para a amostra B2-TH e apresentou um leve aumento para a amostra B2-EV+TH.

Tabela 12 - Composições em %massa para as amostras B3

	B3-EV	B3-EV+TH	B3-EV+TH*	B3-TH	B3-TH*	B3-teo (esperado)
SiO ₂ /Si*	10,006	12,567	0,125	31,984	0,154	16,49
V ₂ O ₅ /V*	11,515	11,809	0,175	6,657	0,578	10,30
Cr ₂ O ₃ /Cr*	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃ /Fe*	-	-	0,006	-	-	-
CuO/Cu*	0,036	0,026	-	-	-	-
MoO ₃ /Mo*	78,444	75,598	1,854	61,298	4,572	73,20
WO ₃ /W*	-	-	-	-	-	-
- /H ₂ O*	-	-	97,795	-	94,696	-

*Resultados para os líquidos. Fonte: Autor

A amostra B3 apresentou comportamento diferente em relação ao tratamento hidrotérmico. Quando realizado durante a preparação (B3-TH), foi observado uma diminuição nos teores de óxidos de molibdênio e vanádio, indicando a solubilização de material ativo durante sua preparação, confirmado pela análise do líquido remanescente, que apresentou um teor de 4,572% em massa para o molibdênio. Já quando o tratamento foi realizado na amostra

calcificada (B3-EV+TH), não foram observadas mudanças significativas de composição, confirmada pela análise do líquido mãe do TH que 97,795% era formada por água, mostrando a pequena presença dos materiais ativos.

As Tabelas 13 e 14 mostram os resultados para as variações da amostra B1 sintetizadas sem a presença de cobre no caso B1.2 e sem Cu e W no caso B1.3, sintetizadas por evaporação (EV) e evaporação seguida de tratamento hidrotérmico (EV+TH). Após o tratamento hidrotérmico, a amostra B1.2-EV+TH apresentou um aumento no teor de óxidos de vanádio e diminuição no teor de tungstênio, mantendo o mesmo teor de óxidos de molibdênio. Os resultados foram condizentes com a composição do líquido obtida, indicando que uma maior quantidade de óxido de tungstênio foi dissolvida durante o tratamento hidrotérmico.

Tabela 13 - Composições em %massa para as amostras B1.2

	B1.2-EV	B1.2-EV+TH	B1.2-EV+TH*	B1.2-teo (esperado)
SiO ₂ /Si*	12,671	12,437	0,184	15,69
V ₂ O ₅ /V*	13,277	18,317	0,217	13,16
Cr ₂ O ₃ /Cr*	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃ /Fe*	0,042	-	-	-
CuO/Cu*	0,038	0,049	-	-
MoO ₃ /Mo*	56,587	55,825	2,805	53,75
WO ₃ /W*	17,385	13,372	1,176	17,40
- /H ₂ O*	-	-	95,619	-

*Resultados para os líquidos. Fonte: Autor

A amostra B1.3 apresentou uma diminuição do teor de MoO₃ de 66,361% para 64,225% e um aumento do teor de vanádio para 20,354%, mantendo o mesmo teor de suporte.

Tabela 14 - Composições em %massa para as amostras B1.3

	B1.3-EV	B1.3-EV+TH	B1.3-EV+TH*	B1.3-teo (esperado)
SiO ₂ /Si*	17,367	15,376	0,199	18,99
V ₂ O ₅ /V*	16,241	20,354	0,245	15,93
Cr ₂ O ₃ /Cr*	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃ /Fe*	-	0,045	-	-
CuO/Cu*	0,033	-	-	-
MoO ₃ /Mo*	66,361	64,225	2,797	65,07
WO ₃ /W*	-	-	-	-
- /H ₂ O*	-	-	96,759	-

Fonte: Autor

A Tabela 15 apresenta a composição real da amostra B1-P123, sintetizada na presença do copolímero. Analisando os resultados foi possível notar que a perda de fase ativa foi menor nesse caso que no método por tratamento hidrotérmico, mesmo a amostra B1-P123 permanecendo 96 horas em tratamento.

Tabela 15 - Composições em %massa para a amostra B1 com P123

	B1-P123	B1-P123*	B1-teo (esperado)	B1-TH
SiO ₂ /Si*	20,169	0,112	14,85	30,123
V ₂ O ₅ /V*	9,123	0,512	12,46	10,153
Cr ₂ O ₃ /Cr*	-	-	-	0,032
Fe ₂ O ₃ /Fe*	0,030	-	-	-
CuO/Cu*	9,717	-	5,36	16,873
MoO ₃ /Mo*	46,615	2,313	50,87	35,640
WO ₃ /W*	14,346	0,965	16,46	7,179
- /H ₂ O*	-	96,098	-	-

Fonte: Autor

5.2.2 Análises por transformada de Fourier na região da infravermelho (FTIR)

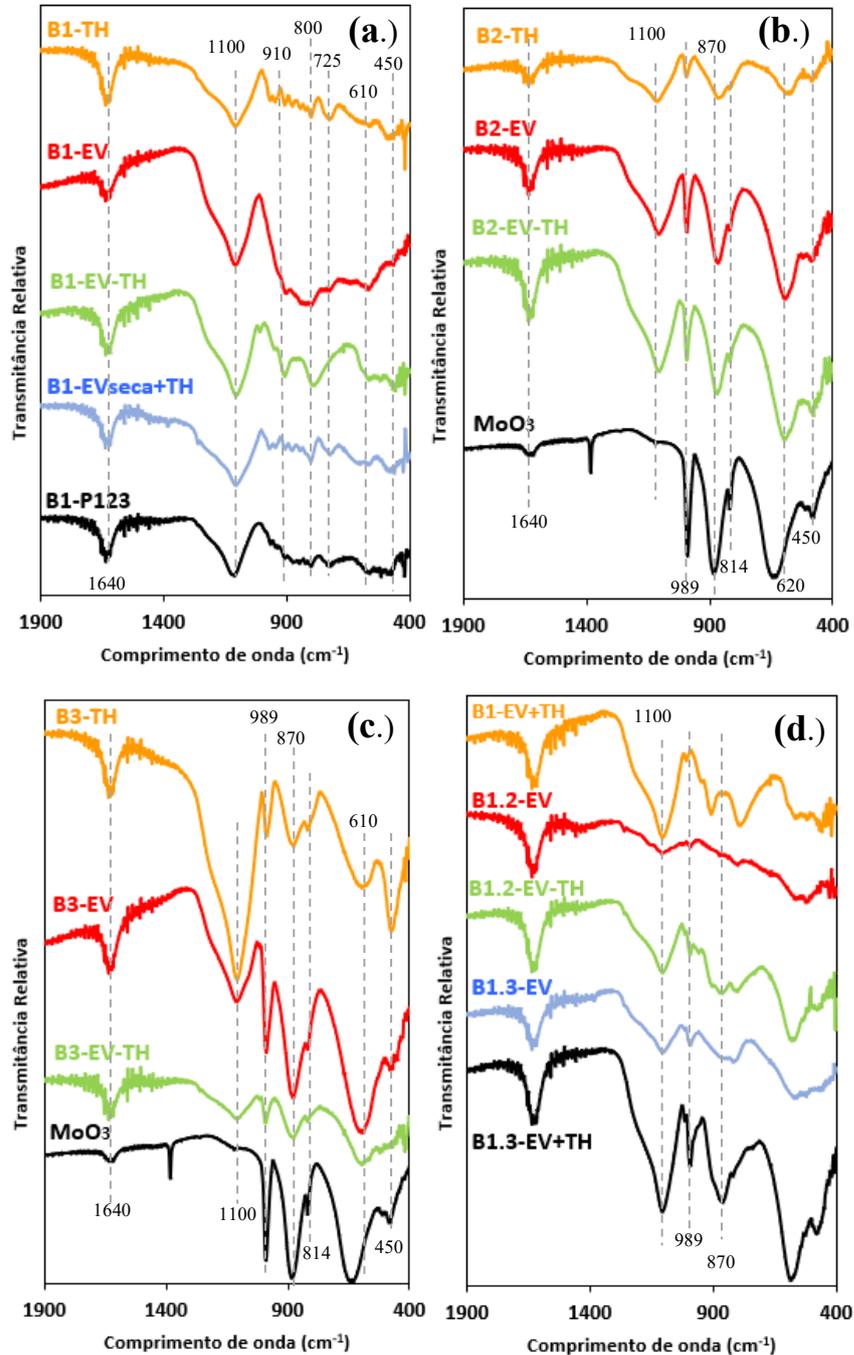
As amostras sintetizadas na segunda etapa do projeto foram analisadas por FTIR e os resultados são mostrados na Figura 36 a seguir. As amostras B1, B2 e B3 sintetizadas por TH apresentaram espectros com as mesmas bandas características identificadas nas análises de suas respectivas amostras preliminares, discutidas no item 5.1.1. Os espectros das amostras B2-TH e B3-TH possuem bandas características aos estiramentos da ligação metal-oxigênio Mo-O em 620, 814 e 870 cm⁻¹ comuns em materiais compostos por α -MoO₃. Já os espectros da amostra B1-TH, sugerem a presença de compostos CuMoO₄, com bandas características em 950, 905, 725 cm⁻¹ (CHITHAMBARARAJ, BOSE, 2012; CHITHAMBARARAJ, BOSE, 2011).

Todos os espectros apresentam em comum uma banda em 1640 cm⁻¹ referente ao estiramento H-O-H das moléculas de água devido a umidade residual presente nas amostras e outra em 1100 cm⁻¹ referente a ligação Si-O-Si da sílica usada como suporte (MUSIC, FILIPOVIC-VINCEKOVIC, SEKOVANIC, 2011).

Analisando os espectros obtidos para as amostras B1, as diferentes bandas encontradas indicam que a metodologia empregada na síntese influenciou a composição superficial das amostras obtidas. A amostra sintetizada por evaporação B1-EV apresentou uma banda forte na região de 800 cm⁻¹, o que indicou a possível presença de ligações W-O no material. A associação dessa banda forte com outras de menor intensidade na mesma região levou ao seu

alargamento, formando uma grande banda entre 400 e 950 cm^{-1} , que dificultou a análise de outras possíveis bandas que possam estar sobrepostas.

Figura 36 - Espectrogramas na região do infravermelho das amostras B1 (a.), B2 (b.) e B3 (c.) e variações da amostra B1 (d.) testadas em reator



Fonte: Autor

A amostra B1-EV+TH não apresentou a mesma série de bandas de pequena intensidade entre 800 e 950 cm^{-1} , identificadas na amostra B1-TH. O que indica uma mudança na

composição da superfície do material não sendo mais formado predominantemente por compostos com grande quantidade de Cu-O. O que condiz com os resultados de composição obtidos por FRX, que mostraram 16,87% em massa de Cu na amostra B1-TH, enquanto a amostra B1-EV+TH apresentou apenas 3,54%.

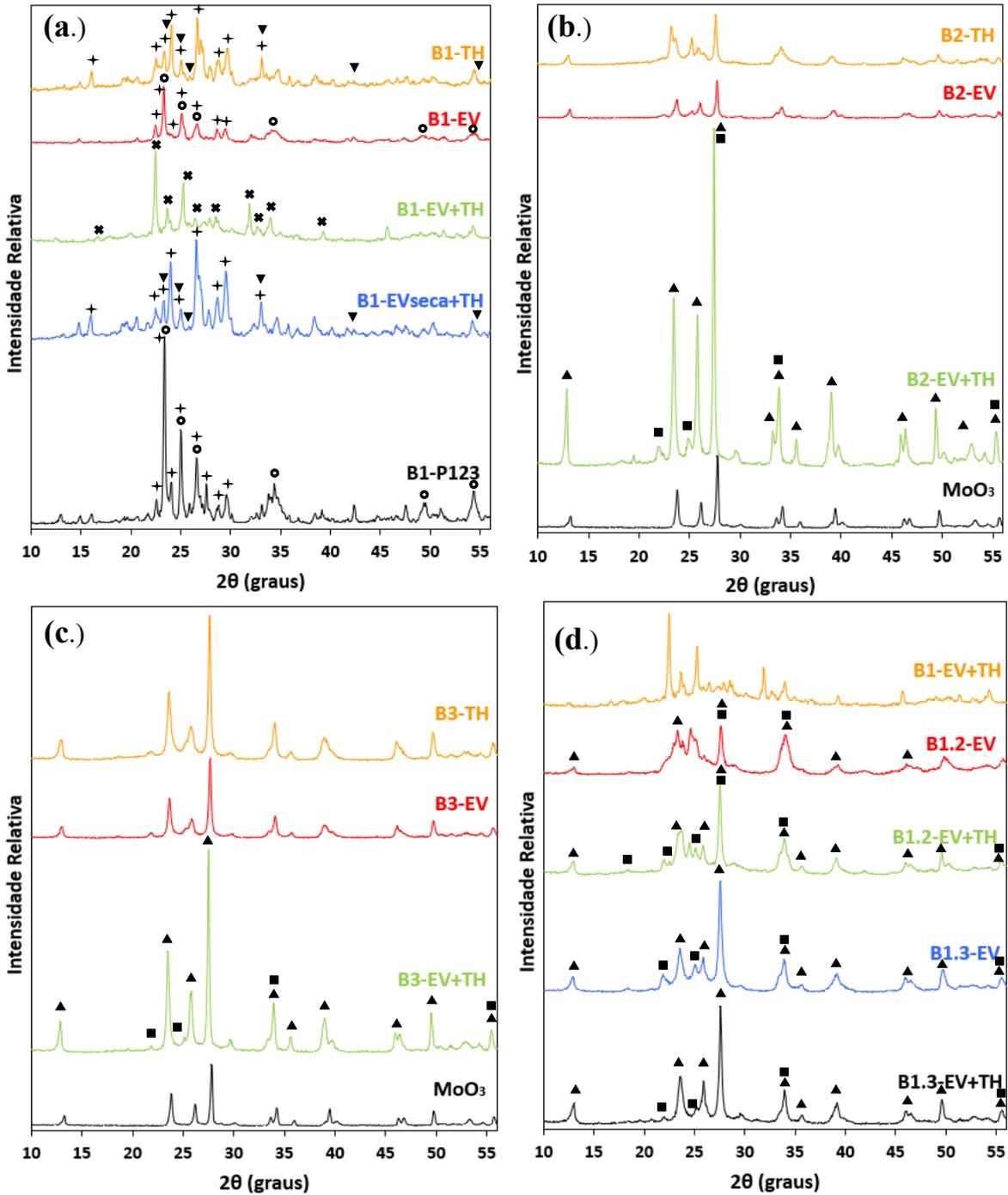
As amostras B2 e B3 sintetizadas pelos três diferentes métodos propostos (EV, TH e EV+TH) apresentaram espectros semelhantes, com bandas características dos estiramentos Mo-O relacionadas ao composto α -MoO₃ (ortorrômbico) identificadas também nas amostras B2 e B3 sintetizadas na primeira etapa do projeto. O mesmo foi observado para a amostra B1.3, variação da amostra B1 contendo apenas Mo e V.

5.2.3 Análises por difratometria de raios-X (DRX)

As fases cristalinas presentes nos materiais sintetizados foram determinadas por difração de raios-X e são apresentadas na Figura 37. Analisando os espectros foi possível observar que para as amostras do tipo B1, a estrutura cristalina formada no material final foi totalmente dependente do tipo de preparação utilizada, apresentando picos de difração característicos de diferentes fases, identificadas nos difratogramas da imagem (a.). A amostra sintetizada por tratamento hidrotérmico (B1-TH) apresentou como principal fase cristalina o CuMoO₄, com picos em $2\theta=24,3^\circ$, $27,3^\circ$, 29° e 30° , e houve também a formação da fase W_{0,4}Mo_{0,6}O₃, apresentando picos com menor intensidade, mesmas fases identificadas para tal preparação na primeira etapa do projeto. A formação de tais fases pode ser associada a maior composição de óxidos de cobre presentes no sólido formado, com uma composição em massa de 16,87% para o cobre determinadas por FRX. Deste modo, a formação do composto CuMoO₄ durante a etapa do tratamento hidrotérmico contribuiu para maior incorporação do cobre no sólido formado, diminuindo sua concentração na fase líquida a um nível indetectável na análise realizada.

Já a amostra sintetizada por evaporação (B1-EV) apresentou como fase predominante o W_{0,5}Mo_{0,5}O₃, com picos de difração característicos em $2\theta=23,3^\circ$, $24,8^\circ$, $26,5^\circ$, $34,1^\circ$ e $54,1^\circ$ (Card: 00-028-0667) e a fase CuMoO₄ em menor quantidade, isso se deve a maior composição em massa de tungstênio incorporadas a amostra (composição de 16,22% de tungstênio e 6,236% de cobre determinados por FRX).

Figura 37 - Análise de difração de raios-X das amostras B1 (a.), B2 (b.) e B3 (c.) e variações da amostra B1 (d.) testadas em reator



Fonte: Autor

Legenda:

▲ - α - MoO_3	▼ - $\text{W}_{0,4}\text{Mo}_{0,6}\text{O}_3$
● - V_2O_5	■ - MoV_2O_8
◆ - WO_3	○ - $\text{W}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_3$
+ - CuMoO_4	* - $\text{V}_{0,35}\text{Mo}_{4,65}\text{O}_{14}$

Quando realizado o tratamento hidrotérmico na amostra B1-EV para a obtenção da amostra nomeada B1-EV+TH, foi observado uma grande transformação de fases, com a formação principal do $V_{0,35}Mo_{4,65}O_{14}$, identificado por picos em $2\theta=22,5^\circ$, $23,65^\circ$, $25,5^\circ$, $31,5^\circ$ e 37° , como indicado no difratograma (a.). Simultaneamente foi observado um aumento no teor de óxidos associados ao vanádio, de 11,48% na amostra evaporada para 20,44% em massa na amostra após o tratamento hidrotérmico. Tais resultados indicam que a formação das fases cristalinas está diretamente relacionada a composição em massa final dos catalisadores.

As amostras do tipo B2 e B3 não apresentaram o mesmo comportamento em relação as mudanças de fases mostradas pela amostra B1 quando sintetizadas por diferentes métodos de preparo. As amostras apresentaram como fase cristalina principal a fase ortorrômbica do trióxido de molibdênio (α - MoO_3) atribuindo ao molibdênio um estado de oxidação +6, geralmente presente em amostras tratadas a altas temperaturas devido a sua maior estabilidade. Os difratogramas apresentaram também picos com pouca intensidade referentes a fase MoV_2O , que também apresenta uma estrutura ortorrômbica, o que facilita a troca isoestrutural dos elementos (POSSATO et al., 2017; SILVA, SILVA, MATOS, 2018).

As variações das amostras B1 sintetizadas (as amostras B1.2 e B1.3 (d.)) apresentaram difratogramas que indicam a formação de uma estrutura com maior presença de componentes amorfos, com picos largos e poucos definidos com a elevação da linha de base, o que dificultou a identificação exata das fases cristalinas presentes. Os principais picos identificados também são referentes os componentes α - MoO_3 e MoV_2O , com as mesmas características apresentadas para as amostras B2 e B3. Isso indica que, a adição do nitrato de cobre durante as preparações, auxiliou para a formação das diferentes fases formadas para a amostra B1, mesmo ele não estando presente na estrutura cristalina de fases como o $V_{0,35}Mo_{4,65}O_{14}$ e $W_{0,5}Mo_{0,5}O_3$.

5.2.4 Análise de fisissorção de N_2 para determinação de área específica e porosidade

A **Error! Reference source not found.** apresenta os resultados de área específica, volume e diâmetro de poros para as amostras B1, B2 e B3 sintetizadas pelas diferentes técnicas de preparação. É possível observar que as amostras sintetizadas por evaporação, independentemente da composição, foram as que apresentaram menores valores de área específica e diâmetro de poros, de 10,4 a 25,1 m^2/g , valores um pouco maiores que aos encontrados para os óxidos de molibdênio e vanádio puros, que correspondem a 0,5 e 7,6 m^2/g , respectivamente (RASTEIRO et al., 2017).

Quando as amostras são sintetizadas via tratamento hidrotérmico, observa-se um aumento significativo da área específica e volume de poros em todos os casos, e também gera um aumento no diâmetro médios de poros.

Tabela 16 - Resultados de área específica e porosidade obtidos por fisissorção com N₂ para as amostras testadas em reator

Amostra	Área BET (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Diâmetro de poro (nm)
B1-TH	52,0	0,409	30,0
B1-EV	15,4	0,108	27,5
B1.2-EV	16,2	0,092	22,0
B1.3-EV	25,1	0,183	20,8
B1-EV+TH	45,5	0,296	25,1
B1.2-EV+TH	27,0	0,159	23,2
B1.3-EV+TH	37,9	0,232	24,5
B2-TH	27,4	0,202	28,4
B2-EV	19,4	0,120	23,7
B2-EV+TH	31,8	0,205	24,8
B3-TH	37,9	0,326	32,8
B3-EV	10,4	0,066	25,4
B3-EV+TH	32,5	0,183	22,6

Fonte: Autor

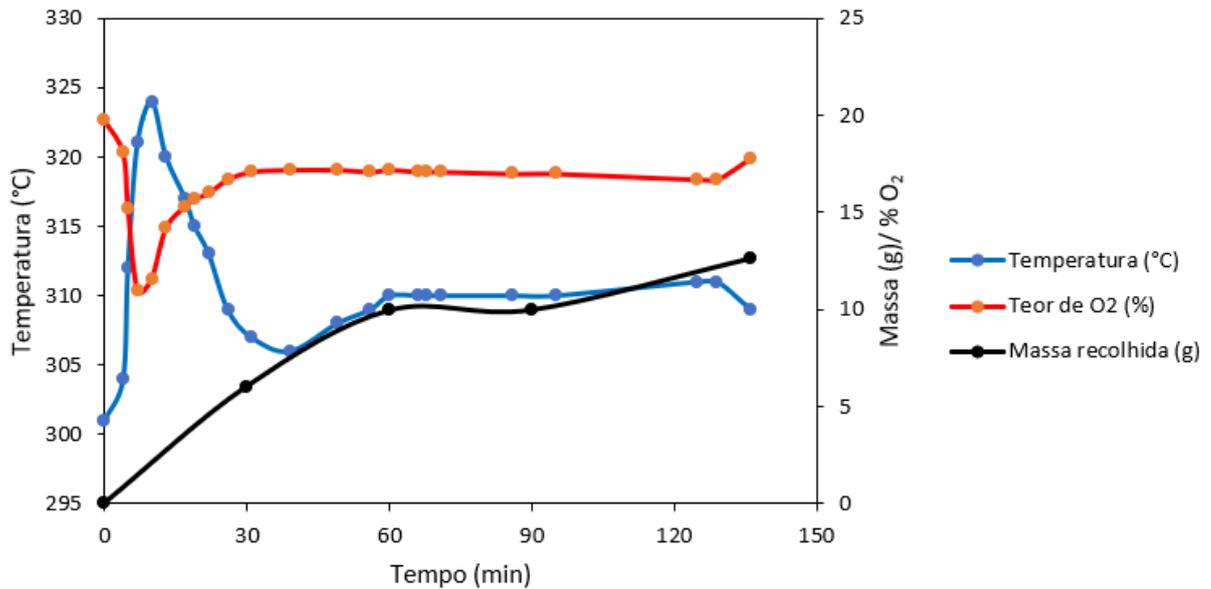
5.2.5 Avaliação catalítica dos materiais na obtenção do ácido acrílico

As amostras sintetizadas na segunda etapa do projeto foram avaliadas na obtenção do ácido acrílico partindo-se de dois reagentes diferentes: a acroleína e o glicerol. Primeiramente elas foram avaliadas na reação de oxidação da acroleína, o principal intermediário na reação de oxidesidratação do glicerol, para avaliar os efeitos dos diferentes métodos de preparação nos resultados de conversão e seletividade. Por fim, os materiais foram avaliados também na reação de obtenção do ácido acrílico a partir do glicerol em uma única etapa.

A reação de oxidação da acroleína foi realizada a 308 °C e com uma relação O₂/reagente igual a 3, mesmas condições utilizadas no processo com o glicerol. Assim foi possível relacionar os dois processos. A reação de oxidação é exotérmica e libera grandes quantidades

de energia ($\Delta H = -298,3$ kJ/mol), principalmente nos primeiros minutos de reação, nos quais a superfície da amostra está mais ativa devido ao tratamento térmico realizado. A Figura 38 apresenta o perfil de temperatura, teor de O_2 na saída do processo e a massa de produto líquido recolhido, apresentados nos testes de oxidação da acroleína (OMATA et al., 2015).

Figura 38 - Comportamento da reação de oxidação da acroleína em função do tempo acompanhando parâmetros de temperatura, conversão de O_2 e massa de produto recolhido



Fonte: Autor

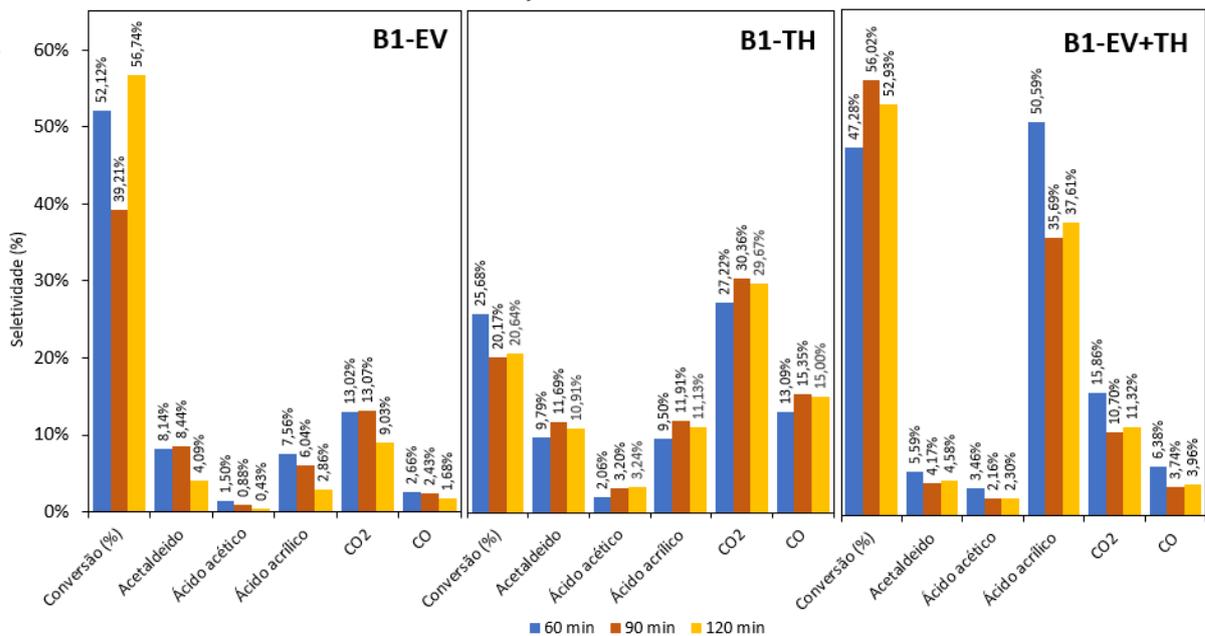
O início do fluxo da solução de acroleína foi realizado com o reator a aproximadamente 300 °C e teor de 20% de O_2 nos gases de saída. No momento em que ocorre o início da reação (aproximadamente aos 5 minutos, tempo necessário para a solução chegar no evaporador), foi observado um aumento brusco de temperatura até 324 °C e redução do teor de O_2 , devido ao seu maior consumo na reação. Em seguida o controlador de temperatura no forno do reator atuou para se atingir a temperatura desejada de 308 °C e o regime do sistema foi atingido após a primeira hora de reação.

A seguir são apresentados os resultados de conversão e seletividade para as amostras B1, B2 e B3 preparadas na segunda etapa do projeto utilizadas na reação de oxidação da acroleína. Antes de iniciar as discussões sobre os resultados e composição vale ressaltar a importância do O_2 nos ciclos redox. Para acontecer a oxidação da acroleína é necessário a redução de um átomo de vanádio da superfície do catalisador, liberando uma vacância de oxigênio, e depois o oxigênio molecular alimentado no reator é o responsável por restaurar essa

vacância livre, seguindo mecanismo Mars-van Krevelen (MVK), por isso é necessário a alimentação em excesso de O_2 na reação (RASTEIRO et al., 2017).

A Figura 39 apresenta os resultados catalíticos para as amostras do tipo B1. A amostra B1-EV e B1-EV+TH apresentaram conversões próximas a 50% na primeira hora de reação e seletividades entre 9,03 e 15,89% para o CO_2 . Quanto a amostra B1-TH, ela apresentou uma conversão de 25,68% e uma maior seletividade para a formação de CO e CO_2 , entre os produtos obtidos.

Figura 39 - Resultados de conversão e seletividade para as amostras B1 preparadas por EV, TH e EV+TH avaliadas na oxidação da acroleína



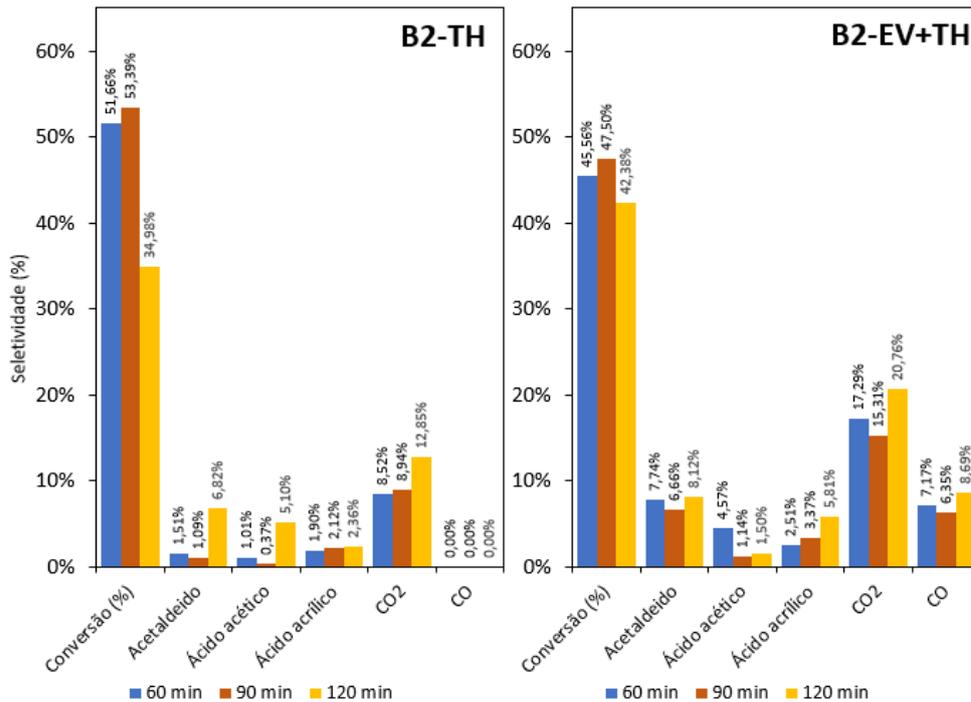
Fonte: Autor

A maior seletividade obtida para o ácido acrílico foi apresentada pela amostra B1-EV+TH e está relacionada principalmente a fase cristalina formada, o $V_{0,35}Mo_{4,65}O_{14}$, que já foi identificada em outros trabalhos como a mais ativa na oxidação da acroleína. Em estruturas contendo óxidos mistos desse tipo, o estado de oxidação Mo^{+6} não é variante, mas devido à similaridade de seu diâmetro com o do V^{4+} , ele é capaz de acomodar o V^{4+} na rede cristalina e facilitar as mudanças dos estados de oxidação e criação das vacâncias durante a reação (LIU et al., 2015).

A Figura 40 mostra os resultados catalíticos para as amostras do tipo B2. Ambas as amostras apresentaram uma conversão próxima a 50% para a acroleína e uma seletividade de ácido acrílico máxima de 2,36% para a preparação por TH e 5,82% para a preparação EV+TH,

foi observada também uma maior formação de CO₂ e CO para a amostra preparada por EV+TH. Tais resultados podem ser relacionados a composição das amostras formadas, apesar de ambas apresentarem como principal fase cristalina o α -MoO₃, a composição da amostra B2-EV+TH foi de 66,892% de óxidos de molibdênio e 9,660% de óxidos compostos por vanádio, enquanto para a amostra B2-TH foi de 58,911% e 6,380%, uma maior composição de fase ativa permitiu uma maior oxidação de acroleína.

Figura 40 - Resultados de conversão e seletividade para as amostras B2 preparadas TH e EV+TH avaliadas na oxidação da acroleína

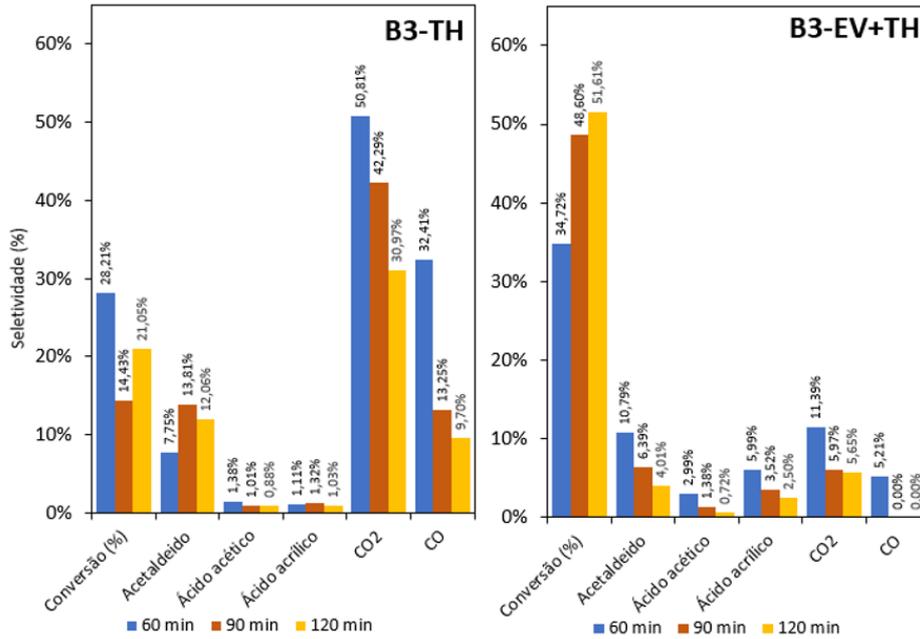


Fonte: Autor

Enquanto as amostras do tipo B2 apresentaram comportamentos semelhantes na oxidação da acroleína, as amostras do tipo B3 apresentaram algumas diferenças em relação à metodologia de preparação utilizada, e os resultados são apresentados na Figura 41. O teste realizado utilizando a amostra B3-TH apresentou uma conversão de 28,21% para a acroleína na primeira hora de reação diminuindo para 21,05% ao fim, seletividade máxima de 1,32% para o ácido acrílico e grande formação de subprodutos, 12,06% de seletividade para o acetaldeído, e valores superiores a 30% para o CO₂. Já a amostra sintetizada por EV+TH apresentou uma maior conversão, 51,61% quando atingido o regime da reação, com seletividade de 2,50% para o ácido acrílico e menores seletividades, 4,01% para o acetaldeído e 5,65% para o CO₂ não observando a formação de CO. A grande formação de CO₂ está relacionada a maior presença

da fase α -MoO₃ que leva a completa oxidação do acetaldeído, acroleína e até mesmo o ácido acrílico (RESSLER, 2008).

Figura 41 - Resultados de conversão e seletividade para as amostras B3 preparadas TH e EV+TH avaliadas na oxidação da acroleína



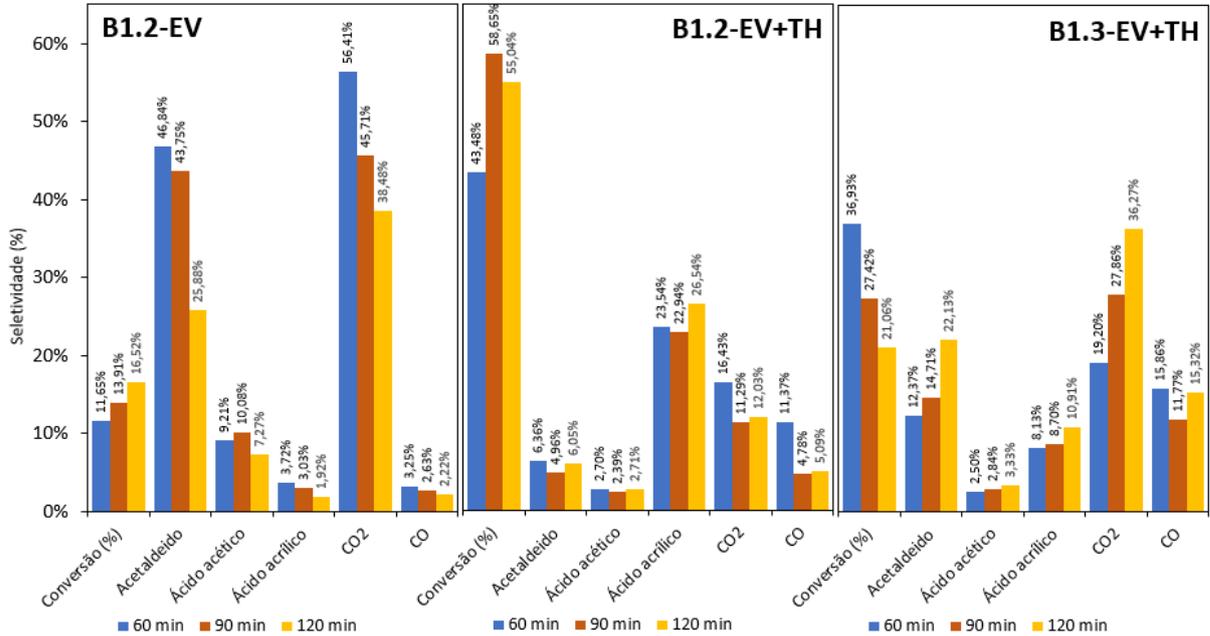
Fonte: Autor

Visto que as amostras do tipo B1 foram as que apresentaram melhores resultados no processo de obtenção do ácido acrílico, foram propostas algumas alterações em sua composição para avaliar como a adição do cobre e do tungstênio afetam na atividade dos catalisadores. Para isso foram sintetizadas as amostras B1.2, sem a adição do nitrato de cobre, mantendo as mesmas quantidades dos outros reagentes e a B1.3, sem a adição de Cu e W, apresentando apenas Mo e V em sua composição, com teores diferentes aos apresentados pelas amostras do tipo B3. Os resultados de conversão e seletividades são mostrados na Figura 42.

A amostra B1.2-EV apresentou durante os testes uma baixa conversão de acroleína, com valores entre 11,65% e 26,52% quando atingido o equilíbrio da reação e altas seletividades para a formação dos subprodutos como acetaldeído (43- 45%) e CO₂ (38-56,41%), o que pode estar relacionada a maior presença de material amorfo na amostra, que sugere que a formação de fases cristalina é de extrema importância nas reações de oxidação. Após a realização do tratamento hidrotérmico (B1.2-EV+TH), observou-se a formação de uma estrutura mais cristalina com maior teor de vanádio (18,317%) que sugere a formação de óxidos mistos contendo o elemento. O teste catalítico apresentou conversões superiores a 50% para acroleína

e a formação do ácido acrílico como produto principal, com seletividade de 26,54% quando atingindo o regime. Nesse caso observou-se também a menor formação de CO₂ e acetaldeído.

Figura 42 - Resultados catalíticos para as variações do catalisador B1 (B1.2 e B1.3) avaliados na oxidação da acroleína em fase gasosa

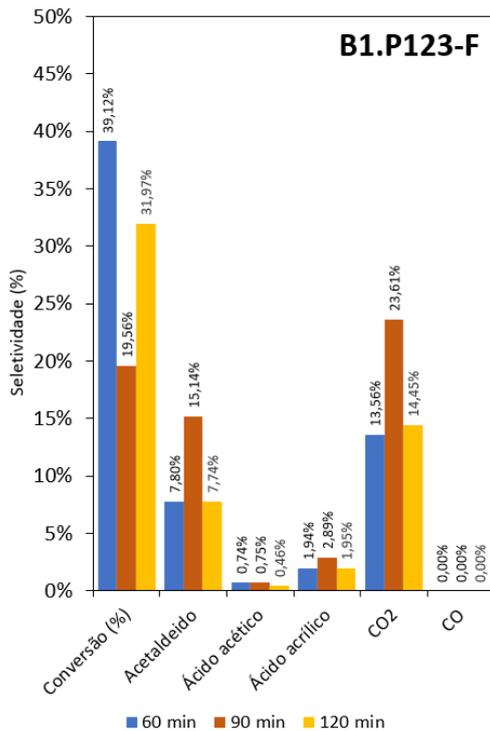


Fonte: Autor

A amostra B1.3-EV+TH, contendo apenas Mo e V em sua composição, apresentou uma conversão da acroleína de 36,93% na primeira hora de reação, reduzindo para 21,06% ao fim do teste. Tal comportamento pode estar relacionado a maior atividade do catalisador nos primeiros minutos de reação devido etapa de ativação realizada antes do início do teste. A amostra apresentou uma seletividade para o ácido acrílico de 10,91%, relativamente alta quando comparada a amostra B3-EV+TH formada também por MoVO, com diferentes proporções, porém apresentou maior formação de acetaldeído, com seletividades superiores a 12%, indicando que o aumento do teor de vanádio na forma de óxidos simples leva a uma maior formação de subprodutos.

A amostra B1-P123-F sintetizada na presença do copolímero bloco P123 apresentou uma seletividade máxima de 2,89% para o ácido acrílico, conforme identificado na Figura 43. Das amostras com composição B1, esta foi a que obteve menor seletividade para o ácido acrílico, indicando que a adição do copolímero neste caso não melhorou o desempenho da amostra.

Figura 43 - Resultados Catalíticos para a amostra sintetizada na presença de *Pluronic*® P123



Fonte: Autor

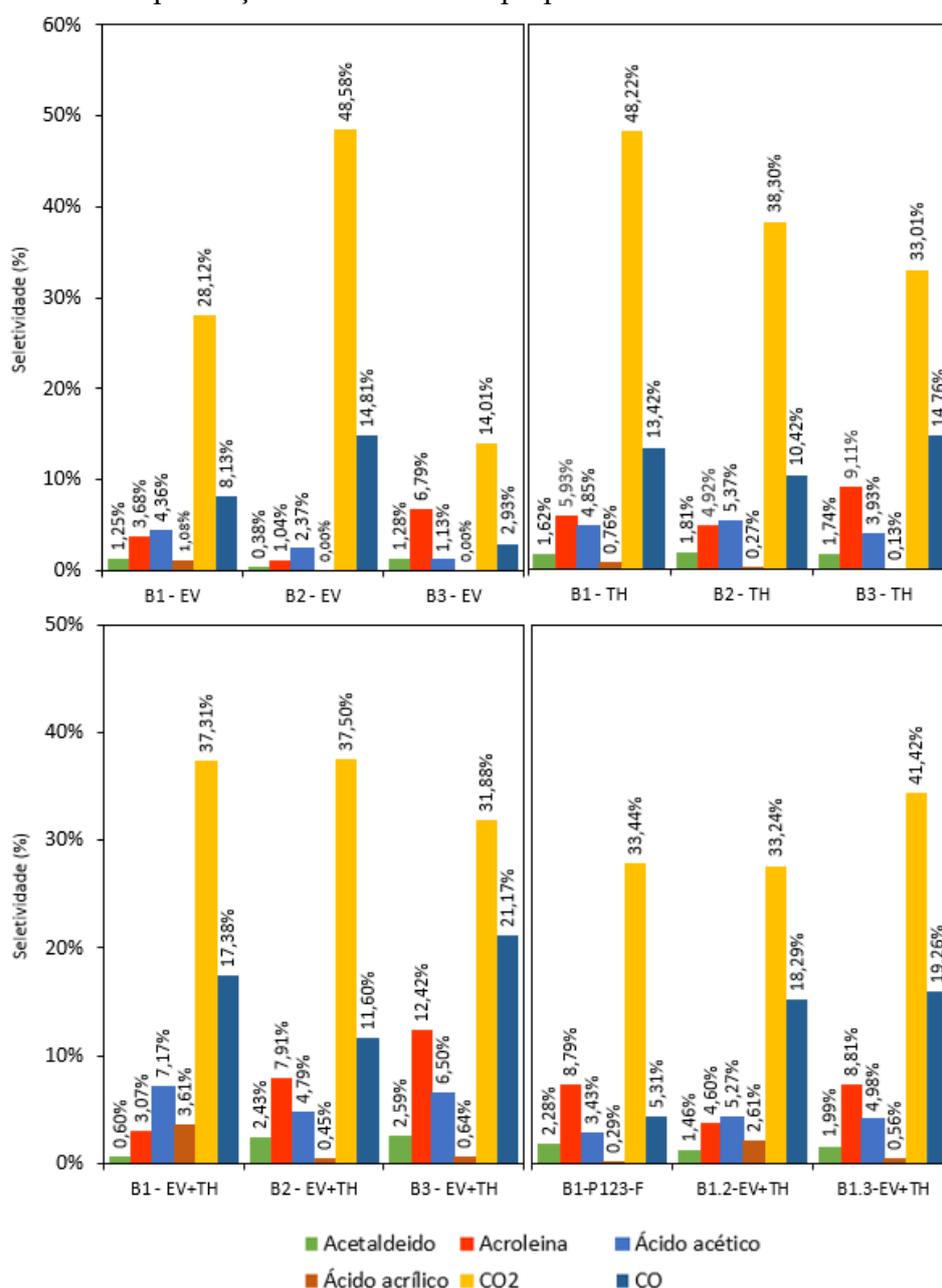
Realizando uma breve discussão sobre os resultados obtidos nos testes de oxidação da acroleína, é possível dizer que a formação de óxidos mistos, principalmente de vanádio e molibdênio, é de extrema importância para se alcançar bons resultados de seletividade para os produtos desejados. A formação da fase cristalina $V_{0,35}Mo_{4,65}O_{14}$ na amostra B1-EV+TH, levou a uma seletividade para o ácido acrílico 66% maior que quando a principal fase é o α - MoO_3 . Isso se deve a incorporação dos íons V^{4+} na rede cristalina do óxido de molibdênio, o que pode facilitar as mudanças dos estados de oxidação do vanádio (de V^{4+}/V^{5+} e V^{5+}/V^{4+}) e restabelecer as vacâncias O_2 durante a reação, processos essenciais no mecanismo de Mars-Van Krevelen para reações de oxidação seletiva (RASTEIRO, 2017).

Outro ponto observado foi que as amostras sintetizadas por EV+TH apresentaram melhores resultados de seletividade para o ácido acrílico que as sintetizadas apenas por EV ou TH, ocorrendo para todos os tipos de amostras (B1, B2 e B3), o que sugere que a realização do tratamento hidrotérmico após o processo de calcinação altera propriedades nos catalisadores que melhoram seu desempenho e pode estar relacionado ao estímulo do crescimento epitaxial das fases formadas necessárias para o bom funcionamento do catalisador, o que merece atenção

em trabalhos futuros, já que atualmente a maioria das pesquisas estão voltadas para a síntese via tratamento hidrotérmico apenas (POSSATO et al., 2017; OMATA et al., 2013).

Terminados os testes com a acroleína, os catalisadores foram testados também na desidratação oxidativa do glicerol em uma única etapa e os resultados são mostrados na Figura 44. Nos testes catalíticos de todas as amostras sintetizadas na segunda etapa do projeto foram obtidas conversões de 100% para o glicerol, não identificando picos relacionados a sua presença nos produtos de saída analisados por cromatografia gasosa.

Figura 44 - Seletividade da reação de oxirredução do glicerol em fase gasosa na presença dos catalisadores propostos no trabalho



Fonte: Autor

De maneira geral, foi observado que as amostras que apresentaram melhores resultados de seletividade para o ácido acrílico nas reações de oxidação da acroleína foram os que se destacaram no processo utilizando o glicerol, com seletividade de 3,61% para a amostra B1-EV+TH e 2,61% para a amostra B1.2-EV+TH. Todos os ensaios apresentaram também grande formação de CO e CO₂, com valores de seletividade médios superiores a 15% para o CO e 35% para o CO₂, condizentes a valores encontrados na literatura (LIU et al., 2015; POSSATO et al., 2015).

Apesar dos resultados apresentados pelas amostras sintetizadas no trabalho serem relativamente inferiores às apresentadas na literatura, que mostram seletividades de até 33,5% na produção de ácido acrílico partindo-se do glicerol usando catalisadores MoV em estudos realizados por Rasteiro et al. (2017) e outros trabalhos apresentados na Tabela 17, vale ressaltar que geralmente os testes catalíticos são realizados em microescala, utilizando uma quantidade de 0,1-0,2 g de catalisador e vazões de reagentes na faixa de 0,05 mL/min, em condições reacionais amplamente estudadas e otimizadas em inúmeros trabalhos relacionados ao tema, visando uma maior seletividade para o ácido acrílico. No presente trabalho foi utilizado um reator fabricado em aço com um volume de leito maior, o que permite a troca de calor entre os reagentes na sua entrada e saída, simulando um teste em maior escala, utilizando quantidades maiores de catalisador, em condições próximas as reais de operação, esse foi um dos principais motivos para tal discrepância de valores.

Tabela 17 - Resultados da literatura para a reação de desidratação oxidativa do glicerol

Catalisador	Conversão do glicerol (%)	Seletividade para ácido acrílico (%)	Ref.
MoV/SiW/Al ₂ O ₃	100	12	(LIU et al., 2015)
W _{2,2} V _{0,4} Nb _{2,4} O ₁₄	100	59,2	(OMATA et al., 2015)
V ₂ O ₅ -MFI	100	17	(POSSATO et al., 2015)
Mo-V-O	100	26,3	(DELEPLANQUE, 2010)
W-V-O	100	23,7	(DELEPLANQUE, 2010)

Fonte: Autor

Outro fator que também influenciou nos resultados foi a atividade apresentada pelo sistema. Os equipamentos utilizados no processo (vaporizador, tubulações e reator), quando atuando a altas temperaturas, mostraram alta atividade catalítica na reação com o glicerol, o que foi prejudicial ao estudo. O sistema apresentou conversões superiores a 70% na ausência dos catalisadores, como mostrado nos resultados da Tabela 18. O teste em branco foi realizado também usando a acroleína como reagente, que apresentou uma menor conversão.

Tabela 18 - Resultados de conversão e seletividades para os ensaios sem catalisador

	Conversão (%)	Seletividade					
		Acetal.	Acroleína	Ácido Acético	Ácido Acrílico	CO ₂	CO
Acroleína - 60 min	17,72	13,89	-	-	-	15,98	-
Acroleína - 90 min	15,13	18,19	-	-	-	18,72	-
Acroleína - 120 min	13,18	18,65	-	-	-	21,49	-
Glicerol - 60 min	81,46	0,79	1,65	0,62	-	33,04	2,74
Glicerol - 90 min	71,47	1,67	3,42	0,88	0,31	37,67	3,12
Glicerol - 120 min	73,05	1,56	2,71	0,89	0,31	36,85	3,05

Fonte: Autor

Além dos testes em branco, realizados na ausência de uma amostra de catalisador, que indicaram uma alta atividade catalítica do sistema reacional, foi feito também o cálculo do balanço de carbono nos ensaios com o glicerol seguindo a Equação 11 descrita no item 4,3,1 da metodologia. Os erros no balanço associados a cada valor foram calculados para cada ensaio avaliando os diferentes tipos de catalisadores sintetizados e os resultados são apresentados na Tabela 19. É possível notar erros superiores a 30% na maioria dos testes catalíticos com os catalisadores sintetizados na reação de conversão do glicerol. Tal resultados indica que uma parte dos compostos formados contendo carbono não foi detectada com exatidão na saída do processo, que pode corresponder a um excesso de CO e CO₂ produzidos pela oxidação total do glicerol e intermediários.

Tabela 19 - Erros no balanço de carbono (%) para testes com o glicerol

Amostra	Balanço de C (%) - Glicerol
	60 min
B1-EV	53,39
B1-TH	25,21
B2-TH	38,91
B3-TH	37,31
B1 - EV+TH	30,87
B2-EV-TH	31,78
B3-EV+TH	24,81
B1-P123-F	46,47
B1.2-EV+TH	34,47
B1.3-EV+TH	22,98

Fonte: Autor

6 CONCLUSÕES

Na primeira etapa do projeto, conclui-se que a variação da quantidade de água utilizada durante a realização do tratamento hidrotérmico após a mistura dos sais precursores não influencia a composição das fases cristalinas formadas ou na quantidade de material formado. Ao contrário, a cristalinidade, o volume de poros e área superficial sofrem influência dessa variável. Nesse tipo de síntese, a adição do copolímero auxilia para obtenção de um material com maior volume de poros.

Já na segunda etapa, as fases cristalinas formadas das amostras do tipo B1 $\text{Mo}_{12}\text{V}_{4,8}\text{W}_{2,4}\text{Cu}_{2,2}\text{Si}_{8,4}$ são fortemente influenciadas pelo método de síntese utilizado. A adição de novos elementos facilita a formação de óxidos mistos de Mo-V e Mo-Cu, com fases cristalinas principais de CuMoO_4 para a amostra sintetizada por tratamento hidrotérmico, $\text{W}_{0,4}\text{Mo}_{0,6}\text{O}_3$ para a amostra sintetizada por evaporação e $\text{V}_{0,35}\text{Mo}_{4,65}\text{O}_{14}$ para a amostra sintetizada por evaporação seguida por tratamento hidrotérmico. Os elementos que constituem a fase cristalina principal da amostra sofrem menor perda durante o tratamento hidrotérmico, aqueles que não se associam, continuam dissolvidos no líquido mãe e se apresentam em menor quantidade nos materiais sólidos formados. Esse comportamento não é observado para as amostras do tipo B2- $\text{Mo}_{12}\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{Si}_{6,2}$ e B3- $\text{Mo}_{12}\text{V}_{2,7}\text{Si}_{6,2}$ que apresentam uma menor formação de óxidos mistos associados ao MoV_2O_8 , o que pode estar relacionado a grande estabilidade da estrutura ortorrômbica do $\alpha\text{-MoO}_3$.

As amostras que apresentam como fase cristalina algum tipo de óxido misto são as que apresentam maior atividade catalítica na oxidação da acroleína e consequentemente, na obtenção do ácido acrílico partindo-se do glicerol.

A amostra B1 sintetizada por evaporação seguida por tratamento hidrotérmico, com fase cristalina predominante $\text{V}_{0,35}\text{Mo}_{4,65}\text{O}_{14}$, apresenta a maior seletividade para o ácido acrílico de 50,59% na reação com acroleína e 3,61% partindo-se do glicerol, melhor resultado entre os materiais estudados.

As amostras B2 e B3, que apresentaram como principal fase cristalina o óxido simples de $\alpha\text{-MoO}_3$, apresentam baixa atividade, com seletividade máxima próxima a 6% quando usada a acroleína como reagente e seletividades inferiores a 1% partindo-se do glicerol. Uma possível explicação é a ausência de vanádio ligado a estrutura cristalina principal, cuja a principal fase formada foi o $\alpha\text{-MoO}_3$, que impossibilitou a redução do elemento de $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ que leva a oxidação seletiva da acroleína.

Apesar de serem obtidos valores inferiores de conversão e seletividades em relação a literatura, foi possível concluir que bons catalisadores para oxidação devem apresentar óxidos mistos em sua estrutura cristalina. Ou seja, principalmente contendo vanádio, que provavelmente realiza a oxidação da acroleína devido aos vários estados de oxidação.

O método de preparação por evaporação seguido de tratamento hidrotérmico é o que apresentou melhores resultados de seletividade para o ácido acrílico, se sobressaindo ao método de TH. Isso indica que a realização do tratamento térmico antes do hidrotérmico pode estimular em cada amostra o crescimento epitaxial das fases formadas necessárias para o bom funcionamento do catalisador e que favorecem as reações de oxidação, por isso merecem uma maior atenção em trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS, **Biodiesel**, 2017. Disponível em: www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel. Data de acesso, 07 de maio de 2018.

ALABA, P. A., LEE, C. S., ABNISA, F., AROUA, M. K., COGNRT, P., PERES, Y., DAUD, W. M. A. W. A review of recent progress on electrocatalysts toward efficient glycerol electrooxidation. **Rev Chemical Eng.**, v. x, p. 1-34, 2019.

ALAYAT, A., ECHEVERRIA, E., MCLLROY, D. N., MCDONALD, A. Enhancement of the catalytic performance of silica nanosprings (NS)- supported iron catalyst with copper, molybdenum, cobalt and ruthenium promoters for Fischer-Tropsch synthesis. **Fuel Processing Technology**, v. 177, pg. 89-100, 2018.

ALLEN, G. C. Celanese . **Oxidation of unsaturated aldehydes to the corresponding acids.** US n. US3644509, 22 fev. 1972.

ANDRUSHKEVICH, T.V. Heterogeneous Catalytic Oxidation of Acrolein to Acrylic Acid: Mechanism and Catalysts. **Catalysis Reviews – Sci. and Eng.** v. 35, n. 2, p. 213-259, 1993.

BEATRIZ, A., ARAUJO, Y. J., LIMA, D. P., Glycerol: a brief history and application in stereoselective syntheses. **Química Nova**. v. 34, n. 2, pg. 306-319, 2011.

BEZERRA, F. A., ALTINO, H. O. N., SOARES, R. S. Oxidative dehydration of glycerol over Molybdenum- and vanadium-based catalysts. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 00, pg. 1-9, 2019.

BRUNEUER, S., EMMET, P. H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layer. **Journal of the American Chemical Society**, 60, 1938, 309 – 318.

CALLAHAN, J.L., FOREMAN, R. W., VEATCH, F. **Process for the oxidation of olefins.** US Patent 2941007, 1960.

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

CETESB, Ficha de Informação de Produto Químico. Disponível em: <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=%C1CIDO%20ACR%CDLICO> . Data de acesso: 07 mai. 2018.

CHAI, S. H., WANG, H. P., LIANG, Y., XU, B. Q. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. **Green Chemistry**, v. 9, n. 10, p. 1130-1136, 2007.

CHAI, S. H., TAO, L. Z., YAN, B. VEDRINE, J. C., XU, B. Q.. Sustainable production of acrolein: effects of reaction variables, modifiers doping and ZrO₂ origin on the performance of WO₃/ZrO₂ catalyst for the gas-phase dehydration of glycerol. **RSC Adv**, v. 4, pg. 4619, 2014.

- CHIGRIN, P. G., LEBUKHOVA, N. V., USTINOV, A. Yu., Structural transformations of CuMoO₄ in the catalytic oxidation of carbon. **Kinetics and Catalysis**, 54-1, pg. 76-80, 2013
- CHITHAMBARAJ, A., BOSE, A. C., Hydrothermal synthesis of hexagonal and orthorhombic MoO₃ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 509, pg. 8105-8110, 2011.
- CHITHAMBARAJ, A., BOSE, A. C., Microwave assisted ultra fast synthesis of 1-D molybdenum oxide nanocrystals: structural and electrical studies. **Advanced Material Research**, v. 488-489, pg 940-944, 2012.
- CLARK, G. M., DOYLE, W. P. Infra-red spectra of anhydrous molybdates and tungstates. In: **Spectrochimica Acta**, 1066, v. 22, pg 1441-1447, Pergamen Press Ltd, Irland, 1965.
- DABDOUB, M. J., BRANZEL, J. L. Biodiesel: visão crítica do status e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 2, pg. 776-792, 2009.
- DELEPLANQUE, J., DUBOIS, J. L., DEVAUX, J. F., UEDA, W. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 157, pg. 351-358, 2010.
- DOLHYJ, S., G., MILBERGER, E. C. Standard Oil Co. **Catalyst compositions especially useful for preparation of unsaturated acids**. GB n. GB1477029, 22 jun. 1977.
- DROCHNER, A., KAMPE, P., MENNING, N., BLICKHAN, N., JEKEWITZ, T., VOGEL, H. Acrolein Oxidation to Acrylic Acid on Mo/V/W-Mixed Oxide Catalysts. **Chemical Engineering Technology**, v. 37, n. 3, pg 398 – 408, 2014.
- DUMESIC, J. A.; HUBER, G. W.; BOUDART, M. Principles of Heterogeneous Catalysis. In: ERTL, GERHARD et al. **Handbook of Heterogeneous Catalysis** (2nd Edition) v.1, p1-14. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGETICA, **Análise de Conjunturas dos Biocombustíveis – Ano 2018**. Rio de Janeiro, 2019.
- FANTIM, W. F., VIEIRA, L. H., MARTINS, L., CONDOTTA, R., POÇO, J. G. R., Estudo da reação de oxidação seletiva de aldeídos insaturados. Etapa I: Preparação de catalisadores, In: Congresso Brasileiro de Iniciação Científica, 12, 2017, São Carlos. **Anais...** São Carlos: 2017, pg. 3078 – 3083.
- FANTIM, W. M., CABRAL, C. P., CONDOTTA, R., POÇO, J. G. R. Estudo das propriedades físico-químicas de catalisadores heterogêneos baseados em óxidos mistos para a oxidação seletiva de aldeídos insaturados. In: Congresso Brasileiro de Catalise, 20, 2019, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2019.
- FERLAZZO, N., BUZZI, G. F., GHIRGA, M. Sir Soc Italiana Resine Spa. **Method of preparing acrylic acid**. US n. US3997600, 14 dez. 1976.
- FOGLER, S. H. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. Ed. Rio de Janeiro, RJ LTC, 2009.

GRASSELLI, R.K.; BURRINGTON, J.D. **Oxidation of low-molecular-weight hydrocarbons**. In: Ertl, Gerhard. Handbook of Heterogeneous Catalysis (2nd Edition) V7 p3479-3489. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany 2008.

GRASSELLI, R. K, TENHOVER, M.A. **Ammoxidation**. In: Ertl, G. Handbook of Heterogeneous Catalysis (2nd Edition), V7 p 3489-3517, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.

GRASSELLI, R. K., TRIFIRO, F. Acrolein and acrylic acid from biomass. **CrossMark**. V. 28, p. 59 – 67, 2017.

GRASSELLI, R. K. **Fundamental principles of selective heterogeneous oxidation catalysis**. *Topics in Catalysis* Vol. 21, Nos. 1–3, October 2002.

GRASSELLI, R., SURESH. D. Standard Oil Co. **Process for the conversion of unsaturated aldehydes to acid**. US n. US3840595, 08 out. 1974.

GREGG, S. J., SING, K. W. S. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2. Auflage, Academic press, London, 1982.

HENSEL, J., LUSSLING, T., NOLL, E., SCHAEFER, H., WEIGERT, W. Degussa. **Catalysts for the oxidation of alpha, beta-unsaturated aldehydes to alpha, beta-unsaturated carboxylic acids and process for their preparation**. US n. US3773692, 20 nov. 1973.

IHS MARKIT, Acrylic Acid and Esters. **Chemical Economics Handbook**, 2017.

KADOWAKI, K., KOSHIKAWA, T. Mitsubishi Petro.Co. **Production of acrylic acid**. US n. US3773828, 20 nov. 1973.

KRABETZ, R., ENGELBACH, H. BASF Company. **Production of acrylic acid by oxidation of acrolein**. US n. US3845120, 29 out. 1974.

KAMER, P. C. J., VOGT, D., THYBAUT, J. **Contemporary Catalysis: Science, Technology and Applications**. The Royal Society of Chemistry, 2017.

KRUK, M. Access to Ultralarge-pore ordered mesoporous materials through selection of surfactant/ swelling-agent micellar template. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 10, pg. 1678-1687, 2012.

LIN, M. M. Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen. **Applied Catalysis A: General**, v. 207, n. 1/2, p. 1-16, 2001.

LIU, H., YIN, C., LI, H., LIU, B., LI, X., CHAI, Y., LI, Y., LIU, C. Synthesis, characterization and hydrodesulfurization properties of nickel–copper–molybdenum catalysts for the production of ultra-low sulfur diesel. **Fuel**, v. 129, pg. 138-146, 2014.

LIU, L., WANG, B., DU, Y., ZHONG, Z., BORGNA, A. Bifunctional Mo₃VO_x/H₄SiW₁₂O₄₀/Al₂O₃ catalysts for one-step conversion of glycerol to acrylic acid: catalyst structural evolution and reaction pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174/175, p. 1-12, 2015.

LIU, L., WANG, T., JIN, Y. Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over HPW supported on Cs⁺ modified SBA-15. **Catalysis Today**, v. 233, pg. 127-132, 2014.

MA, T., DING, J., SHAO, R., XU, W., YUN, Z. Dehydration of glycerol to acrolein over Wells–Dawson and Keggin type phosphotungstic acids supported on MCM-41 catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 316 (2010), pg. 797-806, 2017.

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

MARTIN LUTHER KING, disponível em: <https://www.pensador.com/frase/MjIyODg3Mw/>, [19_?].

MCNAIR, H. M., BONELLI, E. J., **Basic Gas Chromatography**. 4^a ed., Varian, 1968.

MORO-OKA, Y., UEDA, W., Multicomponent bismuth molybdate catalyst: A high functionalized catalyst system for the selective oxydation of olefin. **Advances in Catalysis**, v. 40, p. 233-273, 1994.

MOTA, C. J. A., SILVA, C. X. A., GONCALVES, V. L. C, Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir do glicerol de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639 – 648, 2009.

MOTA, C. J. A, PINTO, B. P.; Transformações Catalíticas do Glicerol para Inovação na Indústria Química. **Revista Virtual de Química**, v. 9 (1), p. 135-149, 2017.

MUSIC, S., FILIPOVIC-VINCEKOVIC, L., SEKOVANIC, L. Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. **J. Chem. Eng**, v. 28, pg. 89–94, 2011.

OGAWA, M., TAKENAKA, S., SHIMIZU, H. Nippon Kayaku Company. **Oxidation catalyst**. US n. US3857796, 31 dez. 1974.

OHARA, T. Avanços recentes dos catalisadores oxidantes de olefinas C₃-C₄ sob o ponto de vista de patente. **Shokubai**, v.19, n3, p.157-63, 1977.

OHARA, T., SATO, T., SHIMIZU, N., PRESCHER, G., SCHWIND, H., WEIBERG, O., MARTEN, K., GREEIM, H. Acrylic acid and derivatives. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 6^a ed, Weinheim, Wiley-VCH, 1998.

OMATA, K., MATSUMOTO, K., MURAYAMA, T., UEDA, W. Direct oxidative transformation of glycerol to acrylic acid over Nb-based complex metal oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 259, p. 205-212, 2015.

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

OLIVEIRA, F. C., COELHO, S. T., History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, pg. 168-179, 2017.

OYAMA, S. T., WENT, G. T., LEWIS, K. B., BELL, A. T., SOMORJAI, G. A. Oxygen chemisorption and laser raman spectroscopy of unsupported and silica-supported vanadium oxide catalysts. **J. Phys. Chem.**, v. 93, pg. 6786-6790, 1989.

PINTO, B. P., LYRA, J. T., NASCIMENTO, J. A. C., MOTA, C. J. A. Ethers of glycerol and ethanol as bio additives for biodiesel. **Fuel**, v. 168, pg. 76-80, 2016.

POSSATO, L. G., CASSINELLI, W. H., MEYER, C. I., GARETTO, T., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V., MARTINS, L. Thermal treatments of precursors of molybdenum and vanadium oxides and the formed $\text{Mo}_x\text{V}_y\text{O}_z$ phases active in the oxydehydration of glycerol. **Applied Catalysis A: General**. V 532, pg. 1-11, 2017.

POSSATO, L. G., CASSINELLI, W. H., GARETTO, T., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V., MARTINS, L. One-step glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional zeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 492, p. 243-251, 2015.

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

RESSLER, T., WALTER, A., HUANG, Z. D., BENSCH, W. Structure and properties of a supported MoO_3 -SBA-15 catalyst for selective oxidation of propene. **Journal of Catalysis**, v. 254, p. 170-179, 2008.

SCHLOGL, R., TRUNSCHKE, A. Hoffmann Eithe. **Novel mesoporous mixed metal oxide catalyst and method for the preparation thereof**. EP n. EP1930074 A1. 11 jun. 2006.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. Páginas consultadas: 125 – 175.

SCHUH, K., KLEIST, W., HOJ, M., JENSEN, A., D., BEATO, P., PATZKE, G. R., GRUNWALDT, J. D. Systematic study on the influence of the morphology of α - MoO_3 in the selective oxidation of propylene. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 228, pg. 42–52, 2015.

SIGMA-ALDRICH, Poly(ethylene glycol)-*block*-poly(propylene glycol)-*block*-poly(ethylene glycol), 2018. Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/435465?lang=pt®ion=BR&gclid=EAIaIQobChMIo9fb0-HL5QIVDYiRCh2I2QTIEAAYAiAAEgKI4_D_BwE. Data de acesso: 10 set. 2019.

SHIRAIISHI, T., HONMARU, S., NAGAOKA, Y., KISHIWADA, S., SHIMIZU, S., ZINPO, K. Sumitomo Chemical Co. **Process for the preparation of acrylic acid**. US n. US3766265, 16 out. 1973.

SILVA, C. A. A., SILVA, C. F., MATOS, J. M. E. Síntese, caracterização e aplicação do trióxido de molibdênio na fotocatalise de efluente têxtil sintético. **Cerâmica**, v. 64, pg. 454-465, 2018.

STOŠIĆ, D., BENNICI, S., SIROTIN, S., STELMACHOWSKI, P., COUTURIER, J. L., DUBOIS, J. L., TRAVERT, A., AUROUX, A. Examination of acid–base properties of solid catalysts for gas phase dehydration of glycerol: FTIR and adsorption microcalorimetry studies. **Catalysis Today**, v. 226, pg. 167-175, 2014.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A., AMIN, N. A. S., HEZAVEH, H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, pg. 28-59, 2014.

UEDA, W. **Catalytic functions of Bi-Mo-O complex metal oxides in allylic oxidation**. Shokubai 45(1), 23-25, 2003.

VENDRINE, J. C. Heterogeneous catalysis on metal oxides. **Catalysts**, v. 7(11), pg 341, 2017.

WADA, M., YANAGISAWA, I., NINOMIYA, M., OHARA, T. Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. Ltda. **Process for preparing acrylic acid**. US n. US3954855, 04 mar. 1976.

WADA, M., OHARA, T., YANAGISAWA, I., NINOMIYA, M. Nippon Catalytic Chem Ind. **Process for producing unsaturated carboxylic acids**. US n. US3833649, 03 set. 1974.

WASILEWAKI, J., PERKOWSKI, J. Technologia wytwarzania kwasu akrylowego i akroleiny z propylenu. **Przemysł Chemiczny**, 68, 5, p197-200, 1989.

WU, Y., GAO, G., WU, G. Self-assembled three-dimensional hierarchical porous V₂O₅/graphene hybrid aerogels for supercapacitors with high energy density and long cycle life. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, 2015.

YANAGITA, M., KITAHARA, M. Toa Gasei e Rikagaku Kenkyusho. **Process for the production of acrylic acid**. US n. US3567772, 02 mar. 1971.

YAMAGUCHI, G., TAKENATA, S., Nippon Kayaku Company. **Production of unsaturated aliphatic acids**. US n. US3567773, 02 mar. 1971.

APÊNDICE A- EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NOS TESTES CATALÍTICOS

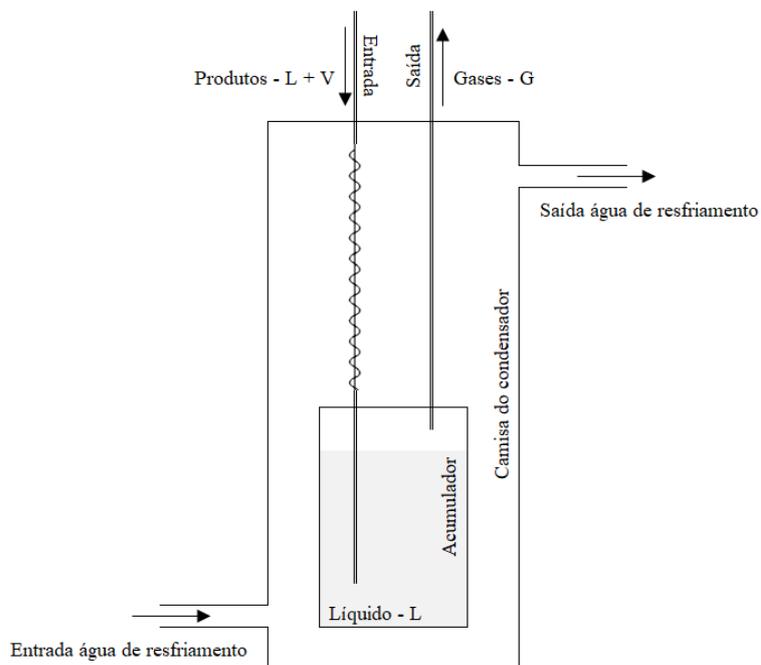
A identificação e descrição dos equipamentos utilizados durante os testes catalíticos estão descritos na metodologia no item 4.3, esse apêndice apresenta informações adicionais relacionados a eles assim como as curvas de calibração dos controladores de fluxo.

Figura 45 - Cromatógrafo utilizado para análise dos produtos formados



Fonte: Autor

Figura 46 - Esquematização do Condensador



Fonte: Autor

Tabela 20 - Dados para a calibração do controlador para o ar sintético

Vazão painel	V1 (mL)	t1 (s)	W (mL/min)
10	9	4,70	114,89
10	9	4,78	112,97
10	9	4,78	112,97
9	9	5,04	107,14
9	9	4,98	108,43
9	9	4,96	108,87
11	9	4,58	117,90
11	9	4,59	117,65
11	9	4,53	119,21
12	9	4,33	124,71
12	9	4,32	125,00
14	9	3,87	139,53
14	9	3,86	139,90
16	9	3,50	154,29
16	9	3,49	154,73
18	9	3,28	164,63
18	9	3,23	167,18

Tabela 21 - Dados para a calibração do controlador de gás nitrogênio

Vazão teórica	V1 (mL)	t1 (s)	W (mL/min)
18	10	17,40	34,48
18	100	170,41	35,21
33	9	6,79	79,53
33	99	74,70	79,52
47	9	4,55	118,68
47	99	49,92	118,99
80	9	2,51	215,14
80	99	27,60	215,22

Figura 47 - Curva para calibração do controlador para o ar sintético

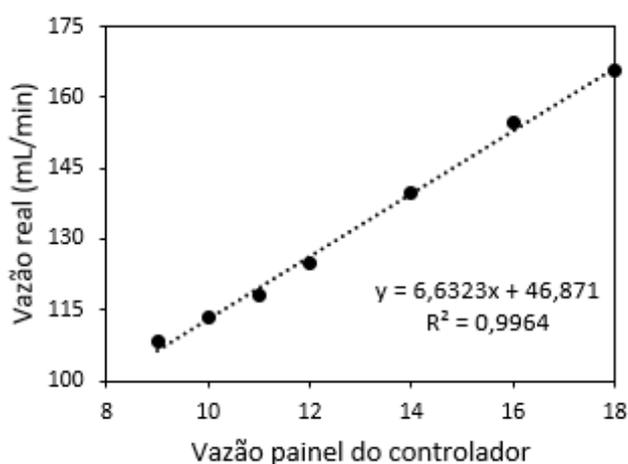
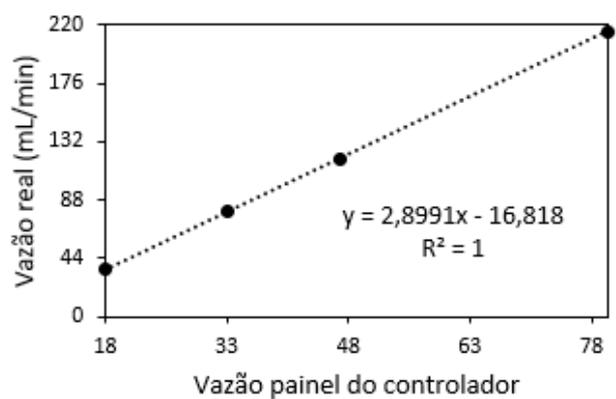


Figura 48 - Curva para calibração do controlador para o nitrogênio



APÊNDICE B- DADOS AUXILIARES PARA A CROMATOGRAFIA GASOSA

- **Procedimento para quantificação dos produtos líquidos na saída do processo (FID-líquido)**

Os produtos condensáveis obtidos no processo foram identificados e quantificados por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo HP 5890 series II equipado com uma coluna cromatográfica DB-225 (30 m; 0,530 mm; 1,00 μm) e detector FID. Para identificação dos compostos, os tempos de retenção de cada pico obtido nas injeções dos ensaios experimentais foram comparados os tempos de retenção de compostos puros.

Para a quantificação dos componentes presentes nas amostras, foi utilizado etilenoglicol como padrão interno. Para isso, as alíquotas correspondentes a cada amostra do efluente líquido coletada na saída do reator foram pesadas e em seguida adicionado 2% em massa de etilenoglicol, a mistura então foi injetada no CG para análise no FID e obtenção dos cromatogramas.

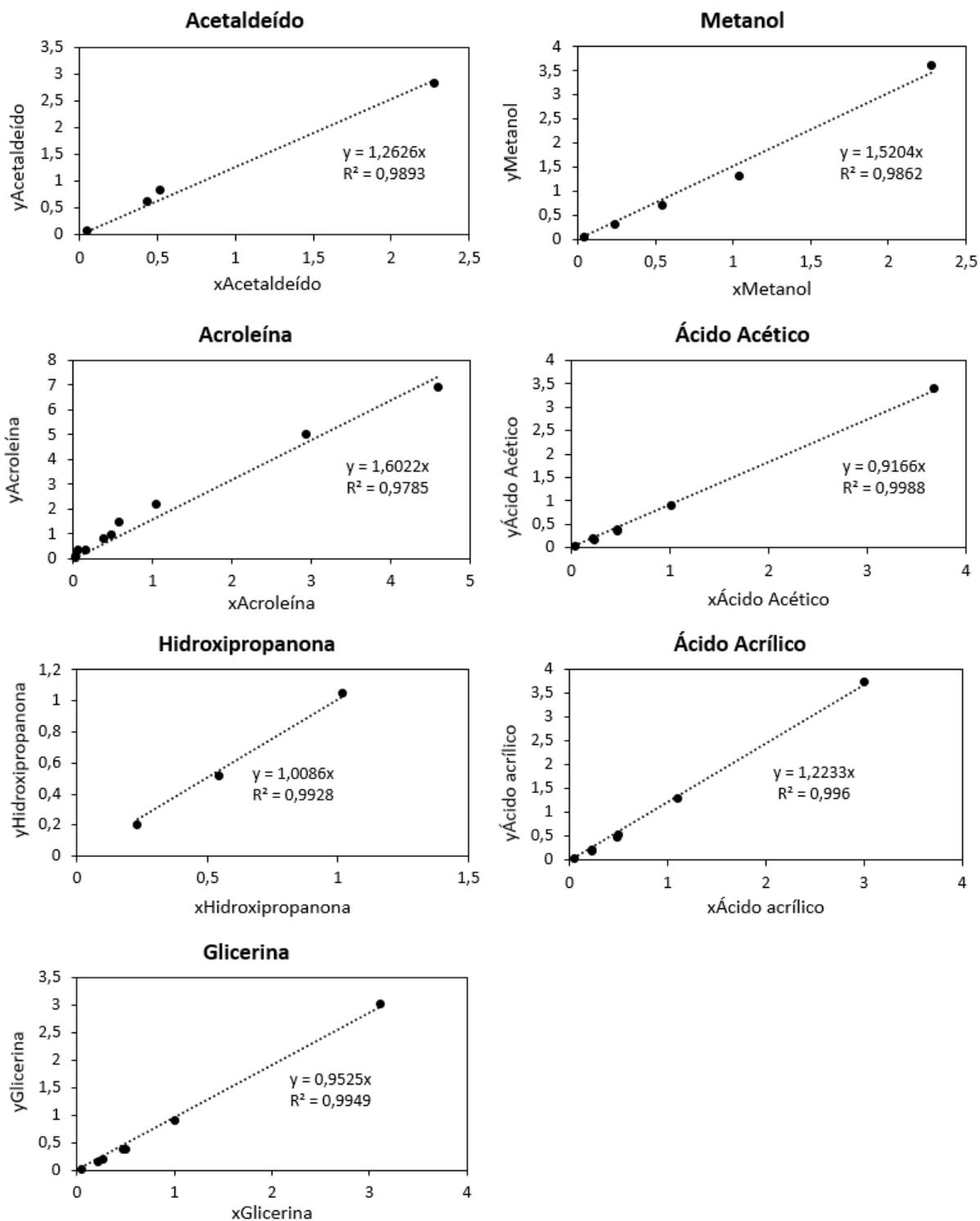
Os cálculos para quantificação dos produtos presentes nas amostras foram realizados com base em curvas de calibração obtidas a partir dos resultados dos cromatogramas de soluções com composições conhecidas de cada componente contendo etilenoglicol como padrão interno. As curvas correlacionam as áreas dos picos do componente e do padrão com a massa do componente e do padrão conforme descrito na Equação 13, na qual $x_i = \frac{m_{\text{componente } i}}{m_{\text{padrão}}}$

e $y_i = \frac{A_{\text{componente } i}}{A_{\text{padrão}}}$ e estão representadas na Figura 49

$$x_i = \alpha * y_i \quad (\text{Equação 13})$$

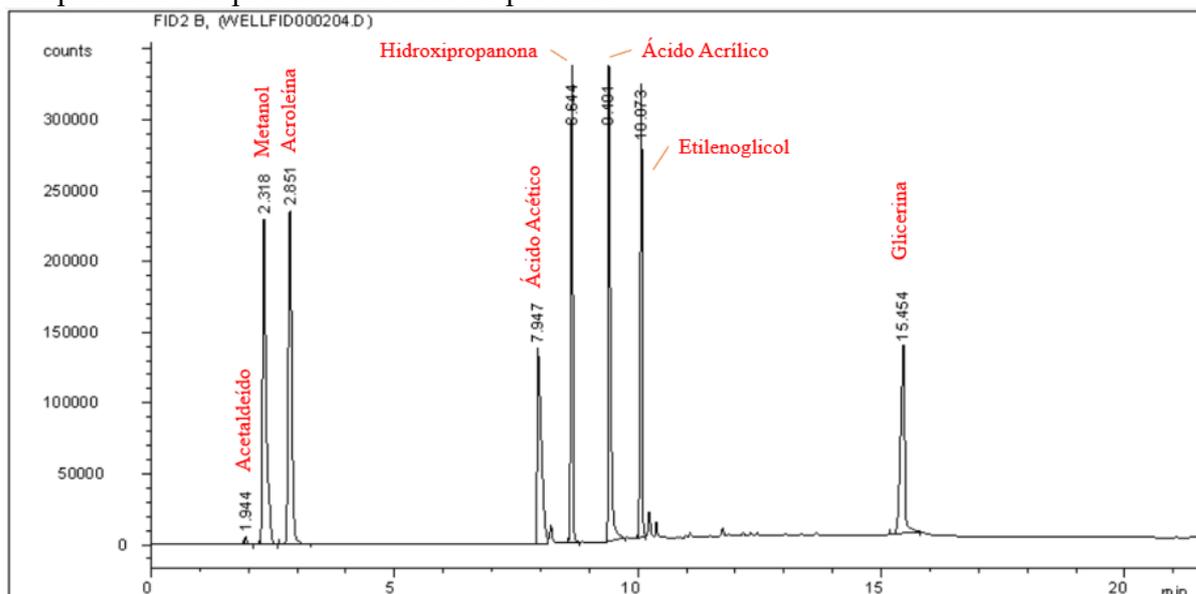
Nas análises das amostras do processo, as áreas de cada componente e da substância padrão são obtidas pela integração do pico correspondente no cromatograma e a massa de padrão adicionada é conhecida, assim é possível determinar a quantidade de cada componente da amostra e suas concentrações para determinação da conversão e seletividade. A Figura 50 apresenta um exemplo de cromatograma obtido na injeção de uma amostra padrão identificando o tempo de retenção de cada componente da amostra.

Figura 49 - Curva dos padrões para quantificação dos componentes condensáveis na saída do processo por CG no detector FID.



Fonte: Autor

Figura 50 - Cromatograma obtido na injeção de uma amostra padrão contendo os principais componentes dos produtos de saída do processo



Fonte: Autor

- **Procedimento para quantificação da acroleína não condensável na saída do processo (FID-gasoso)**

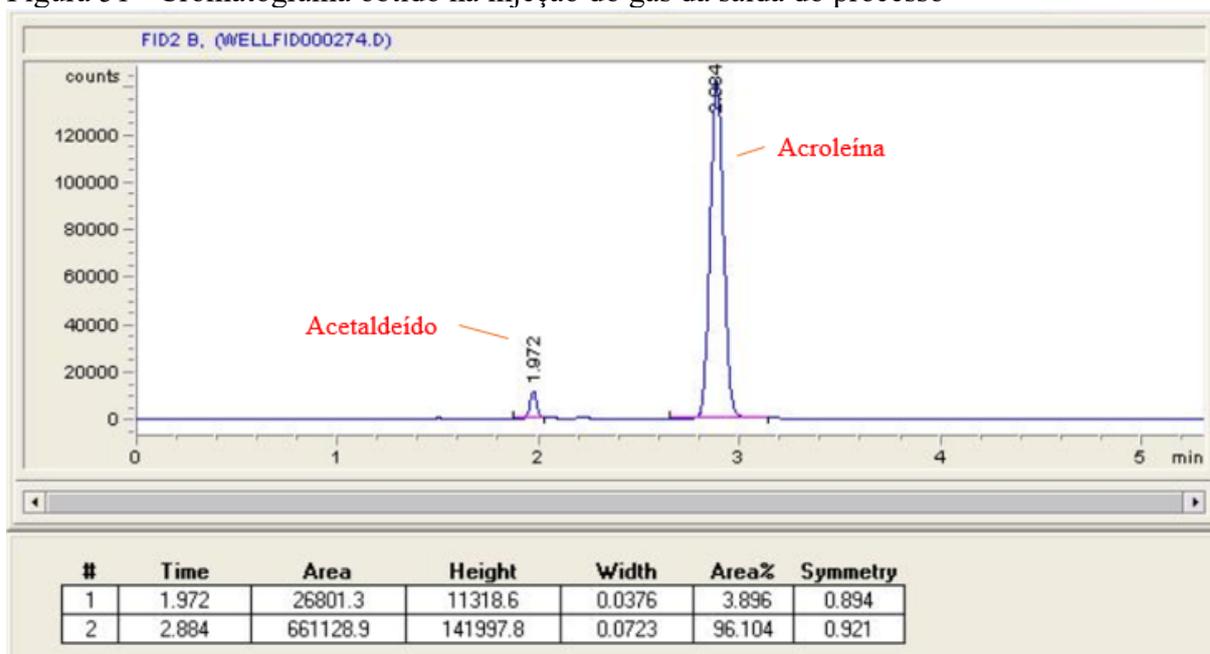
Os produtos obtidos tanto na reação de oxidação da acroleína quanto da oxidesidratação do glicerol são condensáveis a 1 °C, temperatura utilizada no condensador, por isso uma maior quantidade dos componentes formados foi identificada em injeções dos líquidos da saída do processo no detector FID. Porém, um teor residual de acroleína que não condensou foi detectado quando injetada uma amostra do gás de saída no FID, um exemplo de cromatograma é mostrado na Figura 51. Para a quantificação dessa acroleína residual foi utilizada também uma curva de padrão com quantidades conhecidas de acroleína no gás. A fim de cálculos, a acroleína foi considerada um gás ideal.

Para a construção da curva padrão, foram injetadas amostras de gás de um recipiente contendo acroleína pura a 297,6 K variando-se o volume injetado no CG (0,5; 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 mL). A quantidade de mol de acroleína presente na amostra injetada foi calculada considerando a pressão de vapor da acroleína na temperatura do experimento pela equação de estado do gás ideal (Equação 14), na qual P_{ACR} é a pressão de vapor da acroleína, V é o volume de gás injetado no CG, n é o número de mols de acroleína, $R=62,3637 \text{ mmHg L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$$P_{ACR} * V = n * R * T$$

(Equação 14)

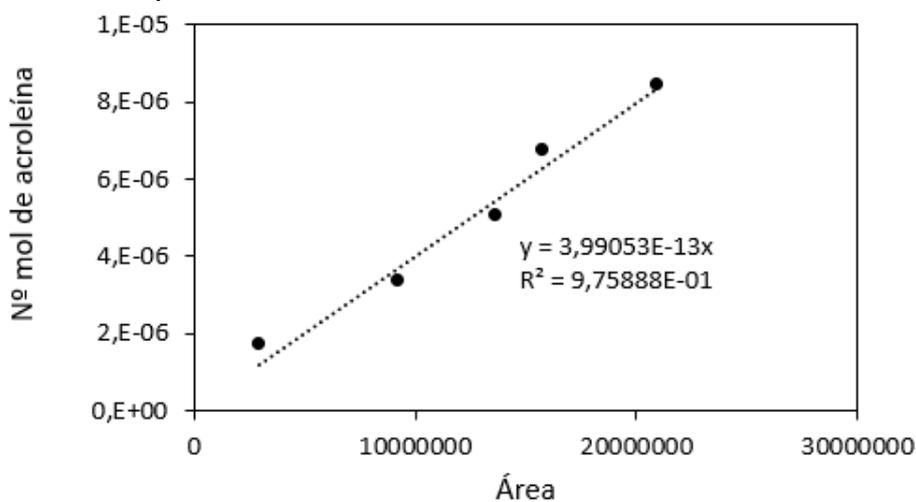
Figura 51 - Cromatograma obtido na injeção do gás da saída do processo



Fonte: Autor

A Figura 52 apresenta a curva padrão para a quantificação da acroleína na fase gasosa na saída do processo. O número de mol de acroleína na amostra injetada é diretamente proporcional ao valor da área do pico do cromatograma. Assim é possível estimar a quantidade de acroleína no gás.

Figura 52 - Curva de calibração para a quantificação da acroleína residual no gás na saída do processo



Fonte: Autor

- **Procedimento para a quantificação dos gases da saída do processo por TCD**

A identificação e quantificação dos gases gerados no processo foi feita por cromatografia gasosa no detector TCD, utilizando uma coluna de separação do tipo Select Permanent Gases para a separação de O₂, N₂, CO₂ e CO.

Os fatores de resposta (FR) no TCD foram assumidos da literatura e normalizados com os dados de resposta obtidos pela curva de calibração feita para cada componente. Os valores citados na literatura são mostrados na Tabela 22 e as curvas de calibração foram obtidas utilizando padrões com diferentes concentrações conhecidas de ar sintético, gás nitrogênio e gás carbônico e são mostradas na Figura 53.

Tabela 22 - Fatores de resposta no detector TCD

Componente	Fator de Resposta
O ₂	0,80
N ₂	0,67
CO ₂	0,915
CO	0,67

Fonte: MCNAIR, BONELLI, 1968

A normalização e validação dos fatores de resposta foram feitas pela comparação entre os valores encontrados na literatura e os valores obtidos experimentalmente. Para o cálculo do FR foi selecionada a injeção de uma amostra padrão, cujas as áreas dos picos referente a cada componente e toda a linha de cálculo são mostradas na Tabela 23. Primeiramente foi calculada a concentração teórica de cada componente utilizando as relações concentração/área obtidas graficamente. Em seguida, foi utilizada ferramenta de cálculo de atingir metas para igualar a concentração teórica à calculada, variando-se o fator de resposta. No cálculo foi utilizada a Equação 15, na qual $c_{teo\ i}$ é a concentração teórica, c_i é a concentração calculada pelo fator de resposta, $Area_i$ é a área do pico do cromatograma referente ao componente i e FR_i é o fator de resposta do componente i.

$$c_{teo\ i} \cong c_i = \frac{Area_i * FR_i}{\sum Area_i * FR_i} \quad \text{(Equação 15)}$$

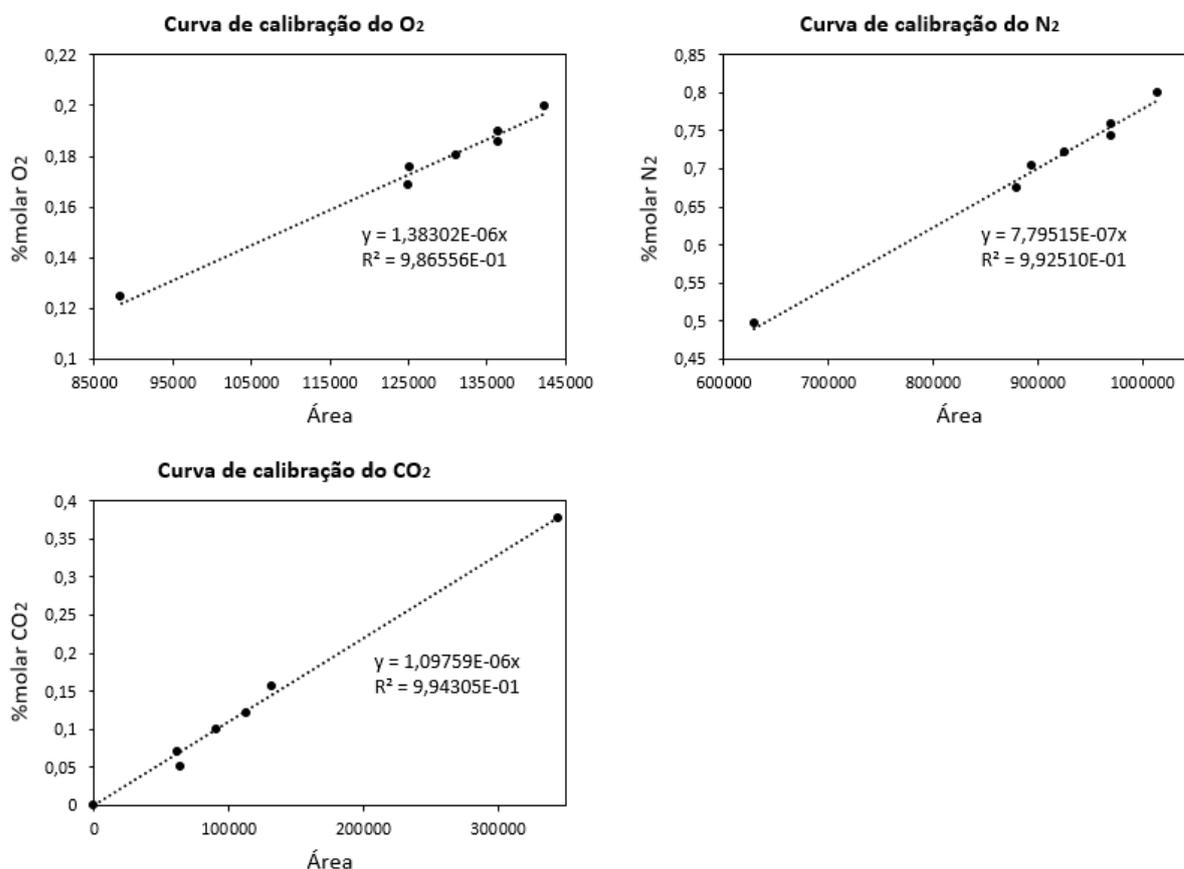
Tabela 23 - Determinação do fator de resposta para análises no TCD

Componente	Área	Concentração teórica (%molar)	Fator de resposta	Concentração calculada pelo FR (%molar)	%Erro
O ₂	131061	0,1813	1,1853	0,1806	0,000499610
N ₂	925517,9	0,7215	0,6700	0,7207	0,000540481
CO ₂	90560,2	0,0994	0,9383	0,0988	0,000453967
CO			0,6700		

Fonte: Autor.

O fator de resposta do monóxido de carbono foi considerado o da literatura, pois não havia o gás disponível para uma injeção de amostra padrão.

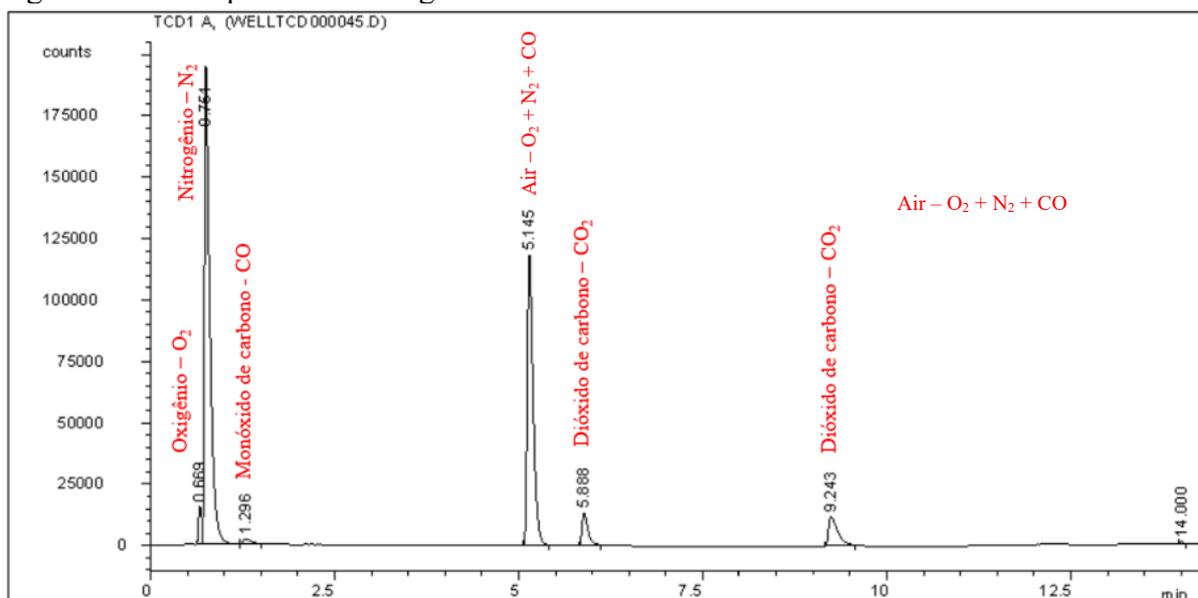
Figura 53 - Curva dos padrões para a quantificação dos gases na saída do processo por CG no detector TCD.



Fonte: Autor.

A Figura 54 apresenta um exemplo de cromatograma obtido para as análises dos gases no TCD identificando o pico e tempo de retenção correspondente de cada componente.

Figura 54 - Exemplo de cromatograma obtido nas análises no TCD



Fonte: Autor

APÊNDICE C- CÁLCULOS DE CONVERSÃO E SELETIVIDADE

Tabela 24 - Cálculos de conversão e seletividade amostrar B1-EV e B1-TH

Dados gerais do ensaio						
Catalisador	B1-EV	B1-EV	B1-EV	B1-TH	B1-TH	B1-TH
Reagente	Acroleína	Acroleína	Acroleína	Acroleína	Acroleína	Acroleína
Amostra	60 min	90 min	120 min	60 min	90 min	120 min
Áreas Obtidas no CG						
FID - líquido						
Acetaldeído - 2,011	186149,1	172853,5	124317,4	104572,2	97564,3	93427,1
Metanol - 2,318	105886,3	112342,5	74179,3	136344,6	146234	156743
Acroleína- 2,851	2219744,2	2339771,3	1388940,6	3234873,3	3457261,1	3445613,9
Ac. Acético - 7,947	34052,5	17810,5	12982,9	21755,3	26437,4	27469,3
Desconhecido - 8,726	0	0	0	0	0	0
Ac. Acrílico - 9,450	182635,8	130702,8	91678,3	107269,5	104973,5	100649,2
Etilenoglicol - 10,073	857244,2	1101982,5	965528,9	2379257,5	2356417,3	2467952
FID - gás						
Desconhecido - 1,5	0	536	536	0	0	0
Desconhecido - 1,5	0	679,3	679,3	2066,5	3124,2	3124,2
Acetaldeído - 2,010	1435	24784,5	24784,5	3161,4	2971	2971
Desconhecido - 2,280	0	2816,6	2816,6	0	0	0
Acroleína - 2,856	33699,3	743066,3	743066,3	186060	192034	192034
TCD - gás						
O ₂ - 0,667	132413,1	137250,9	137250,9	113467,1	121476,3	121476,3
N ₂ - 0,748	966646,1	978151,6	978151,6	968252,2	978352,4	978352,4
CO - 1,326	4020,6	2872,9	2872,9	22957	21369	21369
N ₂ +O ₂ - 5,151	692583,6	700531,1	700531,1	681047	679143	679143
CO ₂ 1 - 5,894	14072,8	11013,5	11013,5	34091,6	30176,4	30176,4
CO ₂ 2 - 9,312	20252,9	13940	13940	69593,6	64714,2	64714,2
Desconhecido - 14,001	15485,8	20277,9	20277,9	0	0	0
Cálculos						
Conversão (%)						
Conversão Acroleína (%)	52,12%	39,21%	56,74%	25,68%	20,17%	20,64%
Conversão O ₂ (%)	4,36%	2,03%	2,03%	19,04%	14,51%	14,51%
Rendimento (%)						
Acetaldeído	12,21%	12,66%	6,14%	14,68%	17,54%	16,37%
Metanol	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Acroleína	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Ácido acético	2,26%	1,32%	0,65%	3,09%	4,80%	4,86%
Ácido acrílico	7,56%	6,04%	2,86%	9,50%	11,91%	11,13%
CO₂	39,05%	39,20%	27,09%	81,66%	91,07%	89,00%
CO	7,97%	7,30%	5,05%	39,27%	46,05%	45,00%
Seletividade (%)						
Acetaldeído	8,14%	8,44%	4,09%	9,79%	11,69%	10,91%
Metanol						
Acroleína						
Ácido acético	1,50%	0,88%	0,43%	2,06%	3,20%	3,24%
Ácido acrílico	7,56%	6,04%	2,86%	9,50%	11,91%	11,13%
CO₂	13,02%	13,07%	9,03%	27,22%	30,36%	29,67%
CO	2,66%	2,43%	1,68%	13,09%	15,35%	15,00%
BALANÇO DE C, H N e O						
C (%)	34,98%	27,11%	46,47%	9,85%	5,55%	6,20%
H (%)	1,52%	8,50%	17,44%	-4,81%	3,64%	2,76%
N (%)	1,33%	1,34%	1,34%	2,37%	2,70%	2,70%
O (%)	0,08%	6,75%	14,64%	-5,36%	2,92%	2,06%
Balanco de massa (%)						
	97,63%	89,83%	80,61%	104,29%	96,18%	97,03%

Fonte: Autor

Tabela 25 - Cálculos de conversão e seletividade para as amostras B2-TH e B3-TH

Dados gerais do ensaio						
Catalisador	B2-TH	B2-TH	B2-TH	B3-TH	B3-TH	B3-TH
Reagente	Acroleína	Acroleína	Acroleína	Acroleína	Acroleína	Acroleína
Amostra	60 min	90 min	120 min	60 min	90 min	120 min
Áreas Obtidas no CG						
FID - líquido						
Acetaldeído - 2,011	229734,5	149345,2	97946,3	100806,6	78512	104651,3
Metanol - 2,318	310028,2	118495,3	117624,7	114800	18763,9	14562
Acroleína - 2,851	5269794	3691700	1487332	2475424,3	2358782,3	2387137,1
Ac. Acético - 7,947	152582,5	49814,8	72498,4	17812,9	5661,6	7523,4
Desconhecido - 8,726	0	0	0	0	0	0
Ac. Acrílico - 9,450	305198,8	307550	35749,1	15188,2	7955,4	9465
Etilenoglicol - 10,073	6560091,5	4999080,5	812746,2	947328,1	828248,9	814946,7
FID - gás						
Desconhecido - 1,5	0	0	0	0	0	0
Desconhecido - 1,5	0	0	0	992,7	992,7	992,7
Acetaldeído - 2,010	23492	23492	23492	17225,8	17225,8	17225,8
Desconhecido - 2,280	0	0	0	0	0	0
Acroleína - 2,856	1215382,9	1215382,9	1215382,9	855337,9	855337,9	855337,9
TCD - gás						
O ₂ - 0,667	133829	142040,1	142040,1	119561,1	125898,2	125898,2
N ₂ - 0,748	987553,1	996361,1	996361,1	995151,8	1000344,2	1000344,2
CO - 1,326	0	0	0	28644,1	5421	5421
N ₂ +O ₂ - 5,151	701887,6	712867,3	712867,3	711176,3	717869,1	717869,1
CO ₂ 1 - 5,894	9338,7	9838,8	9838,8	32064,3	12359	12359
CO ₂ 2 - 9,312	11892,4	11522,4	11522,4	46629,6	14801,5	14801,5
Desconhecido - 14,001	21578,9	22489,9	22489,9	0	22321	22321
Cálculos						
Conversão (%)						
Conversão Acroleína (%)	51,66%	53,39%	34,98%	28,21%	15,42%	21,05%
Conversão O ₂ (%)	4,33%	0,39%	0,39%	17,39%	10,61%	10,61%
Rendimento (%)						
Acetaldeído	2,27%	1,63%	10,23%	11,63%	20,72%	18,09%
Metanol	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Acroleína	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Ácido acético	1,52%	0,55%	7,65%	2,08%	1,51%	1,31%
Ácido acrílico	1,90%	2,12%	2,36%	1,11%	1,32%	1,03%
CO₂	25,55%	26,83%	38,56%	152,44%	126,88%	92,91%
CO	0,00%	0,00%	0,00%	97,24%	39,74%	29,10%
Seletividade (%)						
Acetaldeído	1,51%	1,09%	6,82%	7,75%	13,81%	12,06%
Metanol						
Acroleína						
Ácido acético	1,01%	0,37%	5,10%	1,38%	1,01%	0,88%
Ácido acrílico	1,90%	2,12%	2,36%	1,11%	1,32%	1,03%
CO₂	8,52%	8,94%	12,85%	50,81%	42,29%	30,97%
CO	0,00%	0,00%	0,00%	32,41%	13,25%	9,70%
BALANÇO DE C, H N e O						
C (%)	44,97%	46,71%	25,49%	1,84%	4,36%	9,55%
H (%)	9,43%	0,52%	1,46%	12,22%	-5,10%	8,74%
N (%)	0,24%	1,27%	1,27%	2,83%	-0,37%	-0,37%
O (%)	7,65%	-1,04%	0,27%	10,28%	-4,61%	7,92%
Balanco de massa (%)						
	87,70%	96,22%	96,06%	86,20%	103,06%	89,41%

Fonte: Autor

Tabela 26 - Cálculos de conversão e seletividade para as amostras B1-EV+TH e B2-EV+TH

Dados gerais do ensaio						
Catalisador	B1-EV+TH	B1-EV+TH	B1-EV+TH	B2-EV+TH	B2-EV+TH	B2-EV+TH
Reagente	Acroleína	Acroleína	Acroleína	Acroleína	Acroleína	Acroleína
Amostra	60 min	90 min	120 min	60 min	90 min	120 min
Áreas Obtidas no CG						
FID - líquido						
Acetaldeído - 2,011	130312,6	120029,8	127416,5	168390,6	164846,5	193516,1
Metanol - 2,318	94863,3	119569,2	85532,2	112592,3	69713,7	106385,5
Acroleína - 2,851	1895502	1755899,4	1974160,4	2056871,6	1949299,9	2334292,5
Ac. Acético - 7,947	79820	61483,1	63387	98468,8	27828,3	35323,6
Desconhecido - 8,726	0	0	0	0	0	0
Ac. Acrílico - 9,450	1246595,6	1084566,1	1106213,3	57779,6	88277,1	146347
Etilenoglicol - 10,073	1020015,2	1337825	1155959,7	1526437	966216,9	1125901,5
FID - gás						
Desconhecido - 1,5	686,3	596,4	596,4	0	536	536
Desconhecido - 1,5	1719,2	1549	1549	0	679,3	679,3
Acetaldeído - 2,010	20155,1	16247,7	16247,7	4562,7	24784,5	24784,5
Desconhecido - 2,280	0	0	0	0	2816,6	2816,6
Acroleína - 2,856	635727,3	465721,2	465721,2	556913,7	743066,3	743066,3
TCD - gás						
O ₂ - 0,667	135322,8	146550,1	146550,1	204015,1	204015,1	193166,5
N ₂ - 0,748	1000823,9	1026182,1	1026182,1	1441846,9	1441846,9	1461538,5
CO - 1,326	8977	6574,7	6574,7	14656,1	14656,1	16723,4
N ₂ +O ₂ - 5,151	715739,9	729901,9	729901,9	1046458,9	1046458,9	1040864,6
CO ₂ 1 - 5,894	15931	13411,4	13411,4	25241,4	25241,4	28536,3
CO ₂ 2 - 9,312	20089,5	19558,9	19558,9	37868,2	37868,2	41461
Desconhecido - 14,001	3183	15066,2	15066,2	26929,7	26929,7	23049
Cálculos						
Conversão (%)						
Conversão Acroleína (%)	47,28%	56,02%	52,93%	45,56%	47,50%	42,38%
Conversão O ₂ (%)	5,86%	1,10%	1,10%	2,60%	2,60%	8,13%
Rendimento (%)						
Acetaldeído	8,38%	6,26%	6,87%	11,61%	9,99%	12,18%
Metanol	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Acroleína	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Ácido acético	5,19%	3,24%	3,45%	6,86%	1,70%	2,25%
Ácido acrílico	50,59%	35,69%	37,61%	2,51%	3,37%	5,81%
CO₂	47,57%	32,09%	33,97%	51,88%	45,94%	62,29%
CO	19,14%	11,23%	11,89%	21,51%	19,05%	26,06%
Seletividade (%)						
Acetaldeído	5,59%	4,17%	4,58%	7,74%	6,66%	8,12%
Metanol						
Acroleína						
Ácido acético	3,46%	2,16%	2,30%	4,57%	1,14%	1,50%
Ácido acrílico	50,59%	35,69%	37,61%	2,51%	3,37%	5,81%
CO₂	15,86%	10,70%	11,32%	17,29%	15,31%	20,76%
CO	6,38%	3,74%	3,96%	7,17%	6,35%	8,69%
BALANÇO DE C, H N e O						
C (%)	8,57%	24,39%	21,29%	27,66%	31,91%	23,36%
H (%)	4,10%	5,97%	9,58%	0,03%	22,78%	2,66%
N (%)	1,61%	2,14%	2,14%	2,72%	2,72%	1,78%
O (%)	2,48%	3,80%	7,19%	-1,59%	19,59%	1,28%
Balanco de massa (%)						
	94,99%	93,12%	89,61%	98,30%	75,71%	95,48%

Fonte: Autor

Tabela 27 - Cálculos de conversão e seletividade para as amostras B3-EV+TH e B1-P123-F

Dados gerais do ensaio						
Catalisador	B3-EV+TH	B3-EV+TH	B3-EV+TH	B1-P123-F	B1-P123-F	B1-P123-F
Reagente	Acroleína	Acroleína	Acroleína	Acroleína	Acroleína	Acroleína
Amostra	60 min	90 min	120 min	60 min	90 min	120 min
Áreas Obtidas no CG						
FID - líquido						
Acetaldeído - 2,011	137702,2	128153,4	86215,6	135826,6	110938,5	116171,4
Metanol - 2,318	88461	89751,6	91636,9	115540,4	90808,2	92028,8
Acroleína - 2,851	2102917,7	1756478,3	1638416,5	2615144	2292767,5	2247631
Ac. Acético - 7,947	37815,6	27463,1	15346,9	12761,8	5440,4	6767,7
Desconhecido - 8,726	0	0	0	1240,5	1309,1	1585,7
Ac. Acrílico - 9,450	80841,3	74481,7	56691,6	35695,3	22373,3	30885,6
Etilenoglicol - 10,073	821648,7	882467,1	777997,4	1188854,7	983810,6	1241796
FID - gás						
Desconhecido - 1,5	0	0	0	0	735,8	735,8
Desconhecido - 1,5	1852,7	1852,7	1852,7	0	0	0
Acetaldeído - 2,010	12343,7	12343,7	12343,7	6467	20472,2	20472,2
Desconhecido - 2,280	0	0	0	0	2593,2	2593,2
Acroleína - 2,856	439736,2	439736,2	439736,2	233384,9	896832,4	896832,4
TCD - gás						
O ₂ - 0,667	135237,7	142092,8	142092,8	134641	138582,3	138582,3
N ₂ - 0,748	1012731,7	1018163,3	1012201,1	998023,9	996832,2	996832,2
CO - 1,326	5200,6	0	0	0	0	0
N ₂ +O ₂ - 5,151	720434,8	723474,8	723474,8	714011,5	715869,8	715869,8
CO ₂ 1 - 5,894	8125,1	6159,4	6159,4	11016,7	9874,3	9874,3
CO ₂ 2 - 9,312	11496,9	9146,1	9146,1	29399,7	12363,7	12363,7
Desconhecido - 14,001	14917,5	16949,1	16949,1	18271,2	20795,4	20795,4
Cálculos						
Conversão (%)						
Conversão Acroleína (%)	34,72%	48,60%	51,61%	39,12%	19,56%	31,97%
Conversão O ₂ (%)	5,70%	1,66%	1,20%	4,85%	2,39%	2,39%
Rendimento (%)						
Acetaldeído	16,18%	9,59%	6,02%	11,71%	22,71%	11,61%
Metanol	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Acroleína	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Ácido acético	4,49%	2,08%	1,08%	1,11%	1,13%	0,68%
Ácido acrílico	5,99%	3,52%	2,50%	1,94%	2,89%	1,95%
CO₂	34,17%	17,92%	16,96%	40,67%	70,82%	43,34%
CO	15,62%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Seletividade (%)						
Acetaldeído	10,79%	6,39%	4,01%	7,80%	15,14%	7,74%
Metanol						
Acroleína						
Ácido acético	2,99%	1,38%	0,72%	0,74%	0,75%	0,46%
Ácido acrílico	5,99%	3,52%	2,50%	1,94%	2,89%	1,95%
CO₂	11,39%	5,97%	5,65%	13,56%	23,61%	14,45%
CO	5,21%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
BALANÇO DE C, H N e O						
C (%)	22,10%	40,21%	44,96%	29,71%	11,27%	24,11%
H (%)	-1,90%	0,66%	5,66%	2,19%	3,92%	11,32%
N (%)	0,21%	0,43%	0,55%	0,33%	0,78%	0,78%
O (%)	-2,28%	-0,40%	4,07%	1,23%	3,03%	9,60%
Balanco de massa (%)						
	100,58%	97,73%	92,73%	96,77%	94,41%	86,86%

Fonte: Autor

Tabela 28 - Cálculos de conversão e seletividade para as amostras B1.2-EV e B1.2-EV+TH

Dados gerais do ensaio						
Catalisador	B1.2-EV	B1.2-EV	B1.2-EV	B1.2-EV+TH	B1.2-EV+TH	B1.2-EV+TH
Reagente	Acroleína	Acroleína	Acroleína	Acroleína	Acroleína	Acroleína
Amostra	60 min	90 min	120 min	60 min	90 min	120 min
Áreas Obtidas no CG						
FID - líquido						
Acetaldeído - 2,011	142871,8	146721,3	148183	140997,1	129402,1	150141,3
Metanol - 2,318	83015,1	82413,7	78808,6	113956,5	119384,2	64798,8
Acroleína - 2,851	1825995,2	1643461,2	2265201,3	2265728,5	1939218	2141084,8
Ac. Acético - 7,947	27796,2	33467,1	41198,2	59151,2	61659,8	66462,8
Desconhecido - 8,726	0	0	0	0	0	0
Ac. Acrílico - 9,450	11985,8	10742,1	11620,8	551118,2	632459,4	695928,1
Etilenoglicol - 10,073	747155,4	742136,1	635266,1	1275716	1260954,9	1099850,5
FID - gás						
Desconhecido - 1,5	2322	2322	2322	2597,3	619,1	619,1
Desconhecido - 1,5	0	0	0	1968,2	0	0
Acetaldeído - 2,010	34959,6	34959,6	34959,6	17057,8	1062,7	1062,7
Desconhecido - 2,280	0	0	0	0	0	0
Acroleína - 2,856	859502,4	859502,4	859502,4	564412,6	34564,5	34564,5
TCD - gás						
O2 - 0,667	129978,1	129978,1	129978,1	122121,5	125265,7	125265,7
N2 - 0,748	1016392,9	1016392,9	1016392,9	1007602,3	1003543,2	1003543,2
CO - 1,326	1097	1097	1097	14468,3	8796,4	8796,4
N2+O2 - 5,151	715534,4	715534,4	715534,4	705622,9	703171,5	703171,5
CO2 1 - 5,894	13601,6	13601,6	13601,6	14932,9	14839,5	14839,5
CO2 2 - 9,312	16442	16442	16442	21228,6	19738,1	19738,1
Desconhecido - 14,001	28477,2	28477,2	28477,2	5723,2	15587	15587
Cálculos						
Conversão (%)						
Conversão Acroleína (%)	11,65%	13,91%	16,52%	43,48%	58,65%	55,04%
Conversão O2 (%)	9,22%	9,22%	9,22%	14,20%	11,69%	11,69%
Rendimento (%)						
Acetaldeído	70,25%	65,62%	38,81%	9,55%	7,44%	9,07%
Metanol	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Acroleína	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Ácido acético	13,81%	15,13%	10,90%	4,05%	3,58%	4,06%
Ácido acrílico	3,72%	3,03%	1,92%	23,54%	22,94%	26,54%
CO2	169,22%	137,13%	115,45%	49,30%	33,87%	36,10%
CO	9,75%	7,90%	6,65%	34,11%	14,34%	15,28%
Seletividade (%)						
Acetaldeído	46,84%	43,75%	25,88%	6,36%	4,96%	6,05%
Metanol						
Acroleína						
Ácido acético	9,21%	10,08%	7,27%	2,70%	2,39%	2,71%
Ácido acrílico	3,72%	3,03%	1,92%	23,54%	22,94%	26,54%
CO2	56,41%	45,71%	38,48%	16,43%	11,29%	12,03%
CO	3,25%	2,63%	2,22%	11,37%	4,78%	5,09%
BALANÇO DE C, H N e O						
C (%)	-2,26%	-0,72%	4,00%	17,22%	31,46%	26,19%
H (%)	-15,45%	-15,88%	12,13%	7,18%	-6,78%	6,99%
N (%)	-0,32%	-0,32%	-0,32%	-0,04%	0,02%	0,02%
O (%)	-14,11%	-14,59%	11,13%	6,16%	-7,17%	5,67%
Balanco de massa (%)						
	113,62%	114,08%	86,55%	91,63%	106,00%	92,61%

Fonte: Autor

Tabela 29 - Cálculos de conversão e seletividade para as amostras B1.3-EV+TH

Dados gerais do ensaio			
Catalisador	B1.3-EV+TH	B1.3-EV+TH	B1.3-EV+TH
Reagente	Acroleína	Acroleína	Acroleína
Amostra	60 min	90 min	120 min
Áreas Obtidas no CG			
FID - líquido			
Acetaldeído - 2,011	205148,5	162325,7	203233,2
Metanol - 2,318	140624,7	102032,4	70275,3
Acroleína - 2,851	2810665,8	2309845,7	2801377,3
Ac. Acético - 7,947	41129,6	31037,3	30272,2
Desconhecido - 8,726	0	0	0
Ac. Acrílico - 9,450	142432,5	101442,2	105829,6
Etilenoglicol - 10,073	903994,1	834633,8	865226,3
FID - gás			
Desconhecido - 1,5	702,7	5388,7	5388,7
Desconhecido - 1,5	12	0	0
Acetaldeído - 2,010	6117,4	22726	22726
Desconhecido - 2,280	0	715,9	715,9
Acroleína - 2,856	183687,9	695251,2	695251,2
TCD - gás			
O2 - 0,667	126072,5	129876,2	129876,2
N2 - 0,748	1008316,6	1015112,6	1015112,6
CO - 1,326	17285,6	9315,7	9315,7
N2+O2 - 5,151	701372,1	705038,6	705038,6
CO2 1 - 5,894	14940,6	15747,7	15747,7
CO2 2 - 9,312	21091,5	22969,7	22969,7
Desconhecido - 14,001	6062,4	15980,4	15980,4
Cálculos			
Conversão (%)			
Conversão Acroleína (%)	36,93%	27,42%	21,06%
Conversão O2 (%)	12,16%	9,98%	9,98%
Rendimento (%)			
Acetaldeído	18,55%	22,07%	33,19%
Metanol	0,00%	0,00%	0,00%
Acroleína	0,00%	0,00%	0,00%
Ácido acético	3,76%	4,26%	5,00%
Ácido acrílico	8,13%	8,70%	10,91%
CO2	57,59%	83,58%	108,82%
CO	47,58%	35,31%	45,97%
Seletividade (%)			
Acetaldeído	12,37%	14,71%	22,13%
Metanol			
Acroleína			
Ácido acético	2,50%	2,84%	3,33%
Ácido acrílico	8,13%	8,70%	10,91%
CO2	19,20%	27,86%	36,27%
CO	15,86%	11,77%	15,32%
BALANÇO DE C, H N e O			
C (%)	15,49%	9,36%	2,54%
H (%)	2,86%	-2,82%	1,71%
N (%)	0,72%	0,58%	0,58%
O (%)	2,11%	-3,04%	1,25%
Balanço de massa (%)			
	96,42%	101,20%	96,87%

Fonte: Autor

Tabela 30 - Cálculos de conversão e seletividade para as reações com glicerol (1)

Dados gerais do ensaio						
Catalisador	B1-EV	B2-EV	B3-EV	B1-TH	B2-TH	B3-TH
Reagente	Glicerol	Glicerol	Glicerol	Glicerol	Glicerol	Glicerol
Amostra	60 min	60 min	60 min	60 min	60 min	60 min
Áreas Obtidas no CG	0	0	0	0	0	0
FID - líquido	0	0	0	0	0	0
Acetaldeído - 2,011	57085,4	19232,2	54727,9	62967,8	61234,2	76117,2
Metanol - 2,318	116570,1	14264,9	114775,1	106957,5	53497,3	124763
Acroleína - 2,851	92517,2	22646,1	311431,9	132888	121437,2	211001,3
Ac. Acético - 7,947	196190,9	117908,4	47755,9	186132,6	179643,9	169742,4
Desconhecido - 8,726	0	0	3334,7	0	0	0
Ac. Acrílico - 9,450	51784	0	0	30974,4	9764,7	6140,2
Etilenoglicol - 10,073	1301282,1	1868240,8	2395334	938138,7	794138,2	923190,7
FID - gás	0	0	0	0	0	0
Desconhecido - 1,5	816,9	0	0	1255,8	0	851,5
Desconhecido - 1,5	1622,1	3887,3	0	800,8	2915,7	1701,9
Acetaldeído - 2,010	8825	8658,7	83,7	14701,6	14413,4	9739,9
Desconhecido - 2,280	0	0	0	0	0	0
Acroleína - 2,856	64499,1	21297,6	552,1	73374,1	58602	166665,9
TCD - gás	0	0	0	0	0	0
O2 - 0,667	85918,3	43805,8	47009,8	45283,2	55289	67486
N2 - 0,748	989345,2	977651,1	988882,3	1041347,2	976083,8	1008976,3
CO - 1,326	22876,3	38478	23818,2	28073,6	29349,7	42242,9
N2+O2 - 5,151	686272,8	694126,1	654256,1	697597,4	660487,6	688405
CO2 1 - 5,894	56477,4	90135,5	81433,7	72039,7	76991,1	67459,1
CO2 2 - 9,312	83463,7	87104,6	113469,8	94412,1	115501,9	101076,1
Desconhecido - 14,001	1485,8	0	4548,2	0	0	0
Cálculos	0	0	0	0	0	0
Conversão (%)						
Conversão Acroleína (%)	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
Conversão O2 (%)	38,87%	68,23%	65,63%	67,97%	59,62%	52,81%
Rendimento (%)						
Acetaldeído	1,88%	0,57%	1,93%	2,43%	2,72%	2,62%
Metanol	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Acroleína	3,68%	1,04%	6,79%	5,93%	4,92%	9,11%
Ácido acético	6,53%	3,55%	1,70%	7,27%	8,05%	5,90%
Ácido acrílico	1,08%	0,00%	0,00%	0,76%	0,27%	0,13%
CO2	84,35%	145,74%	42,04%	144,65%	114,89%	99,03%
CO	24,40%	44,43%	8,78%	40,25%	31,27%	44,28%
Seletividade (%)						
Acetaldeído	1,25%	0,38%	1,28%	1,62%	1,81%	1,74%
Metanol						
Acroleína	3,68%	1,04%	6,79%	5,93%	4,92%	9,11%
Ácido acético	4,36%	2,37%	1,13%	4,85%	5,37%	3,93%
Ácido acrílico	1,08%	0,00%	0,00%	0,76%	0,27%	0,13%
CO2	28,12%	48,58%	14,01%	48,22%	38,30%	33,01%
CO	8,13%	14,81%	2,93%	13,42%	10,42%	14,76%
BALANÇO DE C, H N e O	0	0	0	0	0	0
C (%)	53,39%	32,82%	73,86%	25,21%	38,91%	37,31%
H (%)	-5,12%	31,55%	-0,10%	0,94%	0,52%	13,59%
N (%)	0,53%	-0,18%	-2,16%	-4,10%	-0,75%	0,31%
O (%)	-6,21%	27,96%	-1,41%	1,99%	-0,36%	11,59%
Balanco de massa (%)						
	103,14%	67,03%	98,24%	97,27%	97,61%	84,75%

Fonte: Autor

Tabela 31 - Cálculos de conversão e seletividade para as reações com glicerol (2)

Dados gerais do ensaio						
Catalisador	B1-EV+TH	B2-EV+TH	B3-EV+TH	B1-P123-F	B1.2-EV+TH	B1.3-EV+TH
Reagente	Glicerol	Glicerol	Glicerol	Glicerol	Glicerol	Glicerol
Amostra	60 min	60 min	60 min	60 min	60 min	60 min
Áreas Obtidas no CG	0	0	0	0	0	0
FID - líquido	0	0	0	0	0	0
Acetaldeído - 2,011	23199,1	108033,7	97653,9	64576,4	55138,3	79849,8
Metanol - 2,318	123133	56499,9	108798,8	132553,1	86841,9	99848,4
Acroleína - 2,851	106244,3	241583,5	390050,8	186511,3	173478	211355
Ac. Acético - 7,947	275456	179426,6	242788,6	96276	196754,7	198166,7
Desconhecido - 8,726	0	0	0	0	0	0
Ac. Acrílico - 9,450	148195,2	17806,9	25521,9	8561,6	103977,5	23995,3
Etilenoglicol - 10,073	905410,9	1164391,5	1004260	603390,1	917102,8	944923,7
FID - gás	0	0	0	0	0	0
Desconhecido - 1,5	1289,3	2607,6	1250	947,8	415,4	11088,4
Desconhecido - 1,5	1634,7	3947,3	1191,9	0	101,6	0
Acetaldeído - 2,010	5381	25541,4	13726,1	10788	1606,3	21082,7
Desconhecido - 2,280	1494,2	1985,5	0	0	254,2	844,7
Acroleína - 2,856	18232,5	146826,7	96138,3	75812,1	11210,9	126480
TCD - gás	0	0	0	0	0	0
O2 - 0,667	58950,6	67241,6	49504,9	87176	51829,3	42830,9
N2 - 0,748	990319,4	1423237,5	1009691	1033101,6	1078725,5	994735,8
CO - 1,326	47082,1	50580,8	55798,1	11962,4	51431,6	47390,7
N2+O2 - 5,151	681976,7	966312,9	692423,1	698282,5	729129,9	665086,8
CO2 1 - 5,894	72155,2	116729,3	59987,5	53777,4	66744,5	72788,8
CO2 2 - 9,312	103083,3	179418	78844,8	69456,3	88185,3	89004,5
Desconhecido - 14,001	0	0	0	0	0	0
Cálculos	0	0	0	0	0	0
Conversão (%)						
Conversão Acroleína (%)	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	99,86%	99,99%
Conversão O2 (%)	58,04%	66,13%	64,60%	39,50%	65,14%	68,94%
Rendimento (%)						
Acetaldeído	0,90%	3,61%	3,88%	3,41%	2,19%	2,98%
Metanol	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Acroleína	3,07%	8,96%	12,42%	8,79%	4,60%	8,81%
Ácido acético	10,75%	6,06%	9,75%	5,14%	7,91%	7,47%
Ácido acrílico	3,61%	0,38%	0,64%	0,29%	2,61%	0,56%
CO2	111,93%	120,12%	95,63%	100,32%	99,73%	124,27%
CO	52,15%	37,17%	63,51%	15,93%	54,87%	57,77%
Seletividade (%)						
Acetaldeído	0,60%	2,41%	2,59%	2,28%	1,46%	1,99%
Metanol						
Acroleína	3,07%	8,96%	12,42%	8,79%	4,60%	8,81%
Ácido acético	7,17%	4,04%	6,50%	3,43%	5,27%	4,98%
Ácido acrílico	3,61%	0,38%	0,64%	0,29%	2,61%	0,56%
CO2	37,31%	40,04%	31,88%	33,44%	33,24%	41,42%
CO	17,38%	12,39%	21,17%	5,31%	18,29%	19,26%
BALANÇO DE C, H N e O						
C (%)	30,87%	31,78%	24,81%	46,47%	34,47%	22,98%
H (%)	0,29%	1,24%	2,17%	-1,21%	2,68%	-2,48%
N (%)	0,39%	-1,30%	-2,02%	-1,32%	-2,52%	-1,93%
O (%)	-0,69%	0,72%	2,45%	-1,72%	2,79%	-1,99%
Balanco de massa (%)						
	98,14%	96,79%	96,24%	99,48%	95,74%	100,59%

Fonte: Autor

Tabela 32 - Dados de conversão e seletividade para os testes com acroleína sem catalisador

Dados gerais do ensaio			
Catalisador	Sem Catalisador	Sem Catalisador	Sem Catalisador
Reagente	Acroleína	Acroleína	Acroleína
Amostra	1	2	3
Áreas Obtidas no CG	0	0	0
FID - líquido	0	0	0
Acetaldeído - 2,011	104205	106907	100219,9
Metanol - 2,318	102546,7	114925,1	90397,4
Acroleína - 2,851	2696412,7	2595516,5	2771187,8
Desconhecido - 5,485	0	0	0
Desconhecido - 6,624	0	0	0
Desconhecido - 7,838	0	0	0
Ac. Acético - 7,947	0	0	0
Desconhecido - 8,726	0	0	0
Ac. Acrílico - 9,450	0	0	0
Etilenoglicol - 10,073	789462,4	776211,8	749779,4
Desconhecido - 11,346	104875,2	102632,2	102125,8
Glicerol - 16,010	0	0	0
0	0	0	0
FID - gás	0	0	0
Desconhecido - 1,5	0	0	0
Desconhecido - 1,5	0	0	0
Acetaldeído - 2,010	26801,3	26801,3	26801,3
Desconhecido - 2,280	0	0	0
Acroleína - 2,856	872643,1	861128,9	894521,9
TCD - gás	0	0	0
O2 - 0,667	161800,2	161800,2	161800,2
N2 - 0,748	1000018,6	1000018,6	1000018,6
CO - 1,326	0	0	0
N2+O2 - 5,151	719704,6	719704,6	719704,6
CO2 1 - 5,894	6193,6	6193,6	6193,6
CO2 2 - 9,312	8120,7	8120,7	8120,7
Desconhecido - 14,001	16261,6	16261,6	16261,6
Cálculos	0	0	0
Conversão (%)			
Conversão Acroleína (%)	17,72%	15,13%	13,18%
Conversão O2 (%)	-10,53%	-10,53%	-10,53%
Rendimento (%)			
Acetaldeído	20,83%	27,28%	27,98%
Metanol	0,00%	0,00%	0,00%
Acroleína	0,00%	0,00%	0,00%
Ácido acético	0,00%	0,00%	0,00%
Ácido acrílico	0,00%	0,00%	0,00%
CO2	47,93%	56,15%	64,47%
CO	0,00%	0,00%	0,00%
Seletividade (%)			
Acetaldeído	13,89%	18,19%	18,65%
Metanol			
Acroleína	464,25%	560,96%	658,89%
Ácido acético	0,00%	0,00%	0,00%
Ácido acrílico	0,00%	0,00%	0,00%
CO2	15,98%	18,72%	21,49%
CO	0,00%	0,00%	0,00%
BALANÇO DE C, H N e O	0	0	0
C (%)	12,43%	9,55%	7,89%
H (%)	15,15%	4,30%	9,14%
N (%)	3,47%	3,47%	3,47%
O (%)	12,35%	2,40%	6,90%
Balanço de massa (%)			
	83,47%	94,19%	89,39%

Fonte: Autor

Tabela 33 - Dados de conversão e seletividade para os testes com glicerol sem catalisador

Dados gerais do ensaio			
Catalisador	Sem Catalisador	Sem Catalisador	Sem Catalisador
Reagente	Glicerol	Glicerol	Glicerol
Amostra	2	3	4
Áreas Obtidas no CG	0	0	0
FID - líquido	0	0	0
Acetaldeído - 2,011	28205,1	48032,8	38291
Metanol - 2,318	93180,9	132452,3	31384
Acroleína - 2,851	33653,5	78974	48670,4
Desconhecido - 5,485	14488,4	17365,9	14868,5
Desconhecido - 6,624	6011,3	6905	0
Desconhecido - 7,838	30481,8	28819,7	27724
Ac. Acético - 7,947	21929,1	25199,8	21738,6
Desconhecido - 8,726	10166,4	10406,6	8452,6
Ac. Acrílico - 9,450	0	9551,4	8080,4
Etilenoglicol - 10,073	1152476,4	980190,3	752018,4
Desconhecido - 11,346	44128,6	40933,5	36447,9
Glicerol - 16,010	857413,5	1216494,5	952447
0	0	0	0
FID - gás	0	0	0
Desconhecido - 1,5	0	0	0
Desconhecido - 1,5	657,1	657,1	657,1
Acetaldeído - 2,010	6923	6923	6923
Desconhecido - 2,280	0	0	0
Acroleína - 2,856	21961,1	21961,1	21961,1
TCD - gás	0	0	0
O2 - 0,667	95250,2	95250,2	95250,2
N2 - 0,748	1028377,3	1028377,3	1028377,3
CO - 1,326	6185,3	6185,3	6185,3
N2+O2 - 5,151	700580,8	700580,8	700580,8
CO2 1 - 5,894	53276,2	53276,2	53276,2
CO2 2 - 9,312	63426,6	63426,6	63426,6
Desconhecido - 14,001	0	0	0
Cálculos	0	0	0
Conversão (%)			
Conversão Acroleína (%)	81,46%	71,47%	73,05%
Conversão O2 (%)	34,06%	34,06%	34,06%
Rendimento (%)			
Acetaldeído	1,18%	2,49%	2,34%
Metanol	0,00%	0,00%	0,00%
Acroleína	1,65%	3,42%	2,71%
Ácido acético	0,93%	1,32%	1,34%
Ácido acrílico	0,00%	0,31%	0,31%
CO2	99,13%	113,00%	110,55%
CO	8,22%	9,37%	9,16%
Seletividade (%)			
Acetaldeído	0,79%	1,66%	1,56%
Metanol			
Acroleína	1,65%	3,42%	2,71%
Ácido acético	0,62%	0,88%	0,89%
Ácido acrílico	0,00%	0,31%	0,31%
CO2	33,04%	37,67%	36,85%
CO	2,74%	3,12%	3,05%
BALANÇO DE C, H N e O	0	0	0
C (%)	49,82%	37,84%	39,90%
H (%)	7,37%	-2,18%	-8,36%
N (%)	-0,61%	-0,61%	-0,61%
O (%)	5,69%	-2,86%	-8,57%
Balanço de massa (%)			
	91,12%	100,79%	106,66%

Fonte: Autor

ANEXO A - REFERÊNCIAS DE APOIO PARA ANÁLISES DE FTIR E DRX

Figura 55 - Bandas características de diferentes molibdatos metálicos

K_2MoO_4	Rb_2MoO_4	Cs_2MoO_4	$Zr(MoO_4)_2$	$Hf(MoO_4)_2$	$VMoO_5$	$Cr_2(MoO_4)_3$	$CuMoO_4$	$ZnMoO_4$
1765 vw								
1705 vw								
1650 vw, sh	1640 vw							
1110 vw, sp		1110 m, sp						
		1090 m, sp						
		1085 m, sp		1020 w			990 w, sh	985 w, sh
				925 s	970 s	970 s	950 s	950 s
		870 s				930 s	905 m	
830 s	825 s	820 s	ca. 800 s, vb	815 s	840 s	850 s, b	880 m	890 m
							845 m	865 m
							825 m	
						770 s	790 m	
							725 s	750 s
				610 vw		610 w		
485 vw				515 w	540 w	555 w	485 w	
					390 s	380 m, vb		435 m
	335 m, sh	335 m	345 s, b	325 m	350 m			335 m
328 s, b	315 s, b	312 s						
310 w		303 m, sh	290 m	290 s	300 m	310 m		310 m, b
			280 m	275 m	275 m		290 vw	290 w
			250 s			250 m	260 vw	

Fonte, CLARK, DOYLE, 1965.

Figura 56 - Bandas características de diferentes tungstatos metálicos

K_2WO_4	Rb_2WO_4	Cs_2WO_4	Cr_2WO_6	$CuWO_4$	Ag_2WO_4	$CdWO_4$
1800 w	1790 w					
1745 w	1740 w	1740 vw				
1650 w	1640 w	1640 vw				
1110 w, sp	1105 w, sp	1110 w, sp				
1095 w, sp		1095 w, sp				
	1090 vw, sp	1090 w, sp				
			975 w		975 w	
			940 w			
			920 w		920 w	
				910 s		885 s
			895 vw		900 w	
					870 m	
830 s	835 s	830 s		800 s	800 s	835 s
				740 s	740 m	700 s
					680 w	
					630 w	
			ca. 600 s, vb	605 m		560 m
			535 w	550 m	570 m	505 m
						455 m
						410 m
		340 w	365 s, b	415 w		355 s
315 s				375 m	380 m	310 s, vb
295 m	290 s, vb	290 m	295 s, b	340 s	335 m	
				290 m		
				270 m	270 vw	

Fonte: CLARK, DOYLE, 1965