



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS**  
**DOUTORADO EM QUÍMICA EM ASSOCIAÇÃO**

---

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE  
ÓXIDOS DE MOLIBDÊNIO E FERRO SUPORTADOS EM SÍLICA MESOPOROSA  
PARA A CONVERSÃO DO GLICEROL EM SOLKETAL**

**ADRIENE DE MOURA BARBOZA GONZALEZ**

**23/08/2024**  
**DOURADOS/MS**

---

ADRIENE DE MOURA BARBOZA GONZALEZ

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE  
ÓXIDOS DE MOLIBDÊNIO E FERRO SUPORTADOS EM SÍLICA MESOPOROSA  
PARA A CONVERSÃO DO GLICEROL EM SOLKETAL**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de  
Doutorado em química em Associação  
UFGD/UFCAT/UEG, como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho  
Co-orientador: Prof. Dr. Adriano Buzutti de Siqueira

**23/08/2024**

**DOURADOS/MS**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

G643d      Gonzalez, Adriene De Moura Barboza

Desenvolvimento e Caracterização de Catalisadores à Base de Óxidos de Molibdênio e Ferro Suportados em Sílica Mesoporosa para a Conversão do Glicerol em Solketal [recurso eletrônico] / Adriene De Moura Barboza Gonzalez. -- 2024.

Arquivo em formato pdf.

Orientador:

Cláudio Teodoro de Carvalho.

Coorientador:

Adriano Buzutti de Siqueira.

Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2024. Disponível no Repositório Institucional da UFGD em: <https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.



## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelo dom da vida, por ter permitido que eu chegasse até aqui, por ter me sustentado e pelas infinitas bênçãos recebidas. Agradeço à Virgem Maria, minha mãe intercessora, que me acolhendo em seus braços, me deu todo o auxílio necessário para chegar até aqui.

Agradeço aos meus orientadores, o Professor Cláudio e o Professor Adriano, por terem me dado a oportunidade de cursar o doutorado. Mesmo com todas as minhas dificuldades, não mediram esforços e sempre me apoiaram. Obrigada por proporcionar que esse sonho se tornasse possível. Vocês são um espelho para mim.

A todos os professores que tive durante a graduação, mestrado e doutorado, em especial à professora Marilza e ao professor Ailton. Professor Ailton, sua ajuda desde o início da minha pesquisa foi fundamental. Com os recursos de seus projetos e o uso dos equipamentos e consumíveis dos seus laboratórios, tornou-se possível a conclusão deste trabalho. Ao professor Raphael Rodrigues, agradeço pelo suporte e orientação durante a etapa de catálise. Obrigada por todo o apoio.

Gostaria de agradecer ao meu marido Eduardo. Não tenho palavras para expressar o tamanho da minha gratidão por ter você ao meu lado. Obrigada por acreditar em mim. Você e a Joana são a força que me alimenta e me impulsiona a buscar ser uma pessoa melhor. Amo vocês com todo meu coração.

Agradeço às minhas irmãs Adriele e Evelin, que são minhas parceiras para toda e qualquer batalha que tivermos nesta vida. Vocês tornam os problemas e as dificuldades mais fáceis, são anjos que o Senhor colocou em minha vida. Amo vocês. Obrigada, minha amada mãe Neuza, que sempre batalhou pela criação de seus filhos e sempre buscou o melhor para nós!

Aos meus amigos Anabel e Wellington, que foram verdadeiros anjos, dando apoio, sofrendo e compartilhando as angústias que não foram poucas durante esse tempo que passamos juntos. Anabel, sempre buscando uma solução para os meus problemas que pareciam não ter solução, e Wellington, sempre revisando meus textos e ajudando nas formatações (meu amigo verdadeiro rsrsrsrs). Obrigada pelos inúmeros sorrisos e choros, cafés e bolos, enfim, por tudo.

Às minhas amigas Ana e Marcia, minhas irmãs de outra mãe. Vocês são presentes que recebi da UFMT e que levarei para o resto da minha vida. Mesmo de longe, vocês estão sempre comigo. Obrigada por estarem presentes quando precisei desabafar, chorar e sorrir; sempre encontrei em vocês um ombro para me apoiar. Além disso, agradeço pelos presentes, as Marias mais lindas do mundo.

Aos meus amigos, Mateus, Ana Carolina e Crislaurio, pelas tardes de companheirismos, conversar, pelos momentos de distração, café com bolo, obrigada por dividirem comigo esse tempo de pós-graduação.

À Rafaela, técnica do departamento de Geologia, sou grata pelas inúmeras análises de DRX. Sempre que chegava desesperada, você estava lá, sempre prestativa. Obrigada pela sua amizade. Espero ter mais amostras para poder te incomodar mais vezes e que o DRX dê menos problemas. E ao professor Dr. Rogério e a professora Dra. Kamilla Borges por sempre disponibilizar o Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas- LaMuTA /FAGEO.

A todos os meus amigos e familiares em geral, vocês completam minha vida e dão sentido à minha história. Obrigada por caminharem comigo nesta jornada da vida. Quero agradecer em especial à minha turma das clandestinas de sextas-feiras: Liliane, Leiziane e Marcos. Obrigada por estarem comigo nos momentos mais difíceis e por todas as sextas a noite que passamos juntos, sorrindo e comendo.

A Polícia Científica do Estado de Mato Grosso -POLITEC, na pessoa do perito Thiago Francisco Zys, pelas análises de FTIR-ATR, e por toda parceria.

A Central Analítica de Combustíveis-CEANC pelas análises de cromatografia gasosa.

Ao Laboratório de Caracterização de Novos Materiais -LACANM pelas análises térmicas, DRX e MEV.

Ao Laboratório de Eletroquímica e Novos Materiais -GENMAT laboratório onde toda parte prática desse trabalho foi desenvolvida

Ao Laboratório de Pesquisa Química em Produtos Naturais -CALPQPN /ICET pelas análises de RMN e FTIR-ATR.

Esta pesquisa utilizou as instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). A equipe da instalação Laboratório de Espectroscopia e Espalhamento é reconhecida pela assistência durante os experimentos (20232069).

*Dedico este trabalho à memória do meu pai, Hélió Barboza.*

##

## ABSTRACT

Biodiesel is a renewable alternative to fossil fuels gradually introduced into the Brazilian energy matrix. However, it faces challenges, including the need to diversify raw materials and sustainable management of glycerol, its main byproduct. The large amount of glycerol generated during biodiesel production demands solutions to enhance its economic value, which has encouraged the development of new catalysts to convert it into higher-value compounds, such as solketal, a promising fuel additive that improves performance and reduces emissions. This study aimed to develop and characterize iron and molybdenum oxide-based catalysts supported on mesoporous silica for application in the conversion of glycerol to solketal via acetalization. The catalyst synthesis included characterization techniques to evaluate structural and surface properties, such as X-ray diffraction (XRD), which revealed amorphous or crystalline structures depending on the synthesis methodology. Textural studies demonstrated the formation of a mixed mesoporous network with type IV isotherms, an important characteristic for catalytic processes. ICP-OES analyses confirmed that iron and molybdenum contents remained close to the theoretical values with negligible losses during synthesis. The thermal stability of the catalysts was assessed by TG-DTA, showing greater thermal stability in bimetallic materials compared to molybdenum monometallics. Additionally, XPS and Raman spectra confirmed the presence of molybdenum (VI) and iron (III) in the samples, while FTIR analysis using pyridine as a probe revealed the formation of Lewis and Brønsted acid sites, essential for efficient conversion of glycerol to solketal. Catalytic tests indicated that the synthesized catalysts are promising, with the best performance recorded for the C\_FeMo2 catalyst, which achieved a glycerol conversion rate above 70% and solketal selectivity of 97% at room temperature ( $25\pm 1$  °C) after 90 minutes of reaction. These results highlight the potential of iron and molybdenum bimetallic catalysts as a sustainable alternative for adding value to glycerol, contributing to the economic and environmental feasibility of biodiesel production in Brazil.

**Keywords:** bimetallic catalysts, molybdenum oxide, glycerol, solketal

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Principais produtos obtidos a partir da reação de transesterificação de triglicerídeos (presentes em óleos ou gorduras) para a produção de biodiesel. ....                                                | 23 |
| Figura 2 – Representação da estrutura química da molécula de glicerol. ....                                                                                                                                          | 23 |
| Figura 3 – Reação química não balanceada de acetalização do glicerol com acetona, (A) solketal e (B) A6M. ....                                                                                                       | 25 |
| Figura 4 – Proposta de mecanismo de acetalização do glicerol com acetona na presença de catalisador ácido de Brønsted.....                                                                                           | 26 |
| Figura 5 – Proposta de mecanismo de acetalização do glicerol com acetona na presença de catalisador ácido de Lewis.....                                                                                              | 27 |
| Figura 6 – Diferentes estruturas de materiais M41S mesoporosos: (a) composição móvel da matéria MCM-41, (b) MCM-48, (c) MCM-50.....                                                                                  | 32 |
| Figura 7 – Interações possíveis entre as espécies inorgânicas de sílica e o grupo principal do tipo de surfactante, considerando a possível via sintética em meio ácido, básico ou neutro. Fonte (Hoffman 2006)..... | 34 |
| Figura 8 – Possíveis localização de confinamento de espécies metálicas na estrutura da SMs.....                                                                                                                      | 35 |
| Figura 9 – Propostas para as espécies isoladas de óxido de molibdênio (VI) (A, B) e de molibdênio (IV) (C, D) na superfície sílica.....                                                                              | 40 |
| Figura 10 - Estrutura do catalisador baseado em sílica modificada com molibdênio.....                                                                                                                                | 41 |
| Figura 11 – Difrátogramas de raios X em ângulo ( $2\theta = 10 - 70$ ) normal dos suportes C_MCM-41 e H_MCM-41. ....                                                                                                 | 52 |
| Figura 12 – Difrátogramas de raios X a baixo ângulo: C_MS e H_SM obtidos pelo método de Grun (2018). ....                                                                                                            | 53 |
| Figura 13 – Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> dos suportes (A) C_SM, (B) H_SM. Insert curvas de distribuição de tamanho dos poros.....                                                               | 55 |
| Figura 14 – Curvas TG-DTA, (A) C_SM/CTAB, (B) H_SM/CTAB obtidas em atmosfera de ar a 20 °C/min <sup>-1</sup> . ....                                                                                                  | 56 |
| Figura 15 – Curvas TG-DTA, (A) C_SM (B) H_SM obtidas em atmosfera de ar a 20 °C/min <sup>-1</sup> . ....                                                                                                             | 57 |
| Figura 16 – Espectros no FTIR para (a) CTAB, (b) C_SM/CTAB e (c) H_SM/CTAB...                                                                                                                                        | 58 |
| Figura 17 – Micrografias MEV das amostras (A) e (B) C_SM e (C) e (D) H_SM. ....                                                                                                                                      | 59 |
| Figura 18 (A,B) – Imagens de TEM (A) C_SM e (B) H_SM.....                                                                                                                                                            | 61 |





## LISTA DE TABELA

|                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – Algumas propriedades físico-químicas do glicerol [15]. .....                                                                                                                                                                | 24 |
| Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do solketal. ....                                                                                                                                                                              | 25 |
| Tabela 3 – Estudo sobre a síntese e aplicação de catalisadores sólidos para produção de solketal a partir do glicerol.....                                                                                                             | 28 |
| Tabela 4 – Pureza e procedência dos reagentes empregados na realização dos experimentos. ....                                                                                                                                          | 42 |
| Tabela 5 – Relação dos catalisadores sintetizados. ....                                                                                                                                                                                | 45 |
| Tabela 6 – Parâmetros estruturais obtidos por DRX dos suportes baseados em MCM-41 .....                                                                                                                                                | 53 |
| Tabela 7 – Propriedades texturais dos suportes C_SM e H_SM.....                                                                                                                                                                        | 55 |
| Tabela 8 – Valores referentes às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para o espectro de infravermelho dos materiais. CTAB- Reagente analítico, C_SM/CTAB e H_SM/CTAB sem tratamento térmico..... | 58 |
| Tabela 9 – Propriedades texturais dos catalisadores a base de sílica modificadas com ferro e molibdênio pelo método de impregnação via úmida.....                                                                                      | 67 |
| Tabela 10 – Perda de massa obtidas a partir das curvas TG-DTA para amostras preparadas pelo método de co-condensação em condições ambientes.....                                                                                       | 71 |
| Tabela 11 – Perdas de massas obtidas partir das curvas TG-DTA para os catalisadores preparados pelo método hidrotermal.....                                                                                                            | 73 |
| Tabela 12 – Perdas de massas obtidas a partir das curvas TG-DTA para amostras modificadas pelo método de enxerto.....                                                                                                                  | 75 |
| Tabela 13 – Valores percentuais de ferro e molibdênio nos catalisadores sintetizados pelo método de co-condensação, hidrotermal e impregnação via úmida.....                                                                           | 75 |
| Tabela 14 – Energia de ligação (eV) e FWHM obtidos por XPS para os materiais estudados. ....                                                                                                                                           | 89 |
| Tabela 15 – Resultados das reação utilizando os materiais como catalisadores na reação de valorização do glicerol com acetona. ....                                                                                                    | 95 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CTAB: Brometo de hexadeciltrimetilamônio

DRX: Difractometria de Raios X

XPS: Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

FTIR: Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier

ICP-OES: Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada

MCM-41: *Mobil Composition of Matter*

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

SiOH: Grupo Silanol

SM: Sílica Mesoporosa

Py: Piridina

TG-DTA: Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial simultânea

## SUMÁRIO

|                                                                                                                                  |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>                                                                                                       | <b>18</b> |
| <b>2. OBJETIVO .....</b>                                                                                                         | <b>21</b> |
| 2.1 Objetivo Geral .....                                                                                                         | 21        |
| 2.2 Objetivos específicos.....                                                                                                   | 21        |
| <b>3. REVISÃO DE LITERATURA .....</b>                                                                                            | <b>22</b> |
| 3.1 Biocombustíveis .....                                                                                                        | 22        |
| 3.2 Glicerol .....                                                                                                               | 23        |
| 3.3 Acetalização do glicerol .....                                                                                               | 24        |
| 3.4 Aspectos gerais da catálise heterogênea.....                                                                                 | 29        |
| 3.5 Materiais mesoporosos .....                                                                                                  | 30        |
| 3.6 Sílica mesoporosa.....                                                                                                       | 31        |
| 3.6.1 Síntese da Sílica mesoporosa.....                                                                                          | 32        |
| 3.6.2 Modificação da Sílica Mesoporosa para geração da sítios ácidos.....                                                        | 35        |
| 3.7 Métodos de modificação com metais no suporte SM.....                                                                         | 37        |
| 3.7.1 Método de Co-condensação .....                                                                                             | 37        |
| 3.7.2 Método de Enxerto .....                                                                                                    | 38        |
| 3.8 Óxido de ferro.....                                                                                                          | 38        |
| 3.9 Óxido de molibdênio .....                                                                                                    | 39        |
| <b>4. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>                                                                                               | <b>42</b> |
| 4.1 Reagentes.....                                                                                                               | 42        |
| 4.2 Síntese .....                                                                                                                | 42        |
| 4.2.1 Síntese do suporte mesoporoso .....                                                                                        | 42        |
| 4.2.2 Síntese do suporte mesoporoso com tratamento hidrotermal .....                                                             | 43        |
| 4.2.3 Síntese do catalisador a base SM modificado com molibdênio por co-<br>condensação e condições ambientes.....               | 43        |
| 4.2.4 Síntese do catalisador a base SM modificado com molibdênio por co-<br>condensação e tratamento hidrotermal. ....           | 44        |
| 4.2.5 Síntese do catalisador a base SM modificado com molibdênio e ferro por co-<br>condensação em condições ambiente. ....      | 44        |
| 4.2.6 Síntese do catalisador a base SM modificado com ferro e molibdênio por co-<br>condensação com tratamento hidrotermal ..... | 45        |



|                                                                        |            |
|------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.2.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) ..... | 85         |
| 5.2.8 Espectroscopia Raman.....                                        | 90         |
| 5.3 Natureza dos sítios ácidos nos catalisadores por FTIR .....        | 92         |
| 5.4 Avaliação dos catalisadores.....                                   | 94         |
| 5.4.1 Reação de acetalização do glicerol com acetona.....              | 94         |
| 5.4.2 Avaliação da reação em função do tempo .....                     | 96         |
| 5.4.3 Efeito da massa dos catalisadores C_FeMo2 e C_FeMo3 .....        | 97         |
| 5.4.4 Estudo de reuso do catalisador C_FeMo2 .....                     | 98         |
| <b>6. CONCLUSÕES.....</b>                                              | <b>100</b> |
| <b>7. REFERÊNCIAS .....</b>                                            | <b>102</b> |
| <b>APÊNDICES.....</b>                                                  | <b>114</b> |



sulfú

ao petróleo, conversão de biomassa em energia renovável, desidrogenação oxidativa, transesterificação e hidrodessulfurização [10,11].

Diante das considerações apresentadas, o presente estudo teve como objetivo sintetizar uma série de catalisadores usando o SiO<sub>2</sub> mesoporoso como suporte, os quais foram modificados com óxido de ferro e óxido de molibdênio. Os novos materiais foram caracterizados com o objetivo de elucidar os sítios catalíticos ativos e investigar os efeitos ocasionados com os óxidos metálicos de ferro (Fe) e molibdênio (Mo). Também foi avaliada a interferência da metodologia de modificação do suporte, adotando diferentes rotas de sínteses. Por fim, os novos materiais foram aplicados em reações de catálise voltadas à valorização do glicerol com acetona para produção do aditivo solketal.

## **2. OBJETIVO**

### **2.1 Objetivo Geral**

Este trabalho teve como objetivo geral sintetizar e caracterizar catalisadores à base de sílica mesoporosa, modificando-os com óxidos de ferro e molibdênio por diferentes rotas de síntese, com o intuito de aprimorar suas propriedades ácidas para aplicação na reação de acetalização do glicerol, visando à produção de solketal.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar a matriz mesoporosa, e modificá-la com agentes dopantes de óxido de ferro e molibdênio, usando o método de co-condensação, com e sem tratamento hidrotérmico, e por impregnação via úmida.
- Caracterizar os novos materiais por diferentes técnicas espectroscópicas (FTIR, XPS, ICP-OES, Raman), microscópicas (MEV e TEM), além da difratometria de raios X, análise térmica (TG-DTA) e análise textural;
- Avaliar a influência da rota de síntese nas propriedades dos catalisadores;
- Verificar a formação de sítios ácidos na superfície dos catalisadores utilizando a molécula sonda piridina, e empregando a técnica de espectroscopia FTIR;
- Avaliar a eficiência dos materiais sintetizados como catalisadores da reação de produção do solketal, a partir da reação de glicerol com acetona.

























































&lt;

















































































































































