

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)
autor(a), o texto completo desta tese
será disponibilizado somente a partir
de 18/09/2022.

GABRIEL LISCIA CATUZO

Investigação das propriedades catalíticas de zeólitas ZSM-5 em reações do glicerol

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins

Araraquara
2020

FICHA CATALOGRÁFICA

C357i Catuzo, Gabriel Liscia
Investigação das propriedades catalíticas de zeólitas ZSM-5 em reações do glicerol / Gabriel Liscia Catuzo. – Araraquara : [s.n.], 2020
119 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Leandro Martins

1. Catálise heterogênea. 2. Glicerina. 3. Materiais porosos. 4. Catalisadores. 5. Coque. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

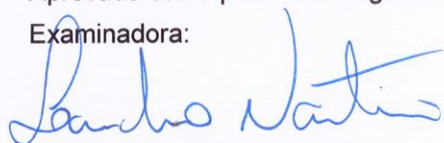
TÍTULO DA TESE: "Investigação das propriedades catalíticas de zeólitas ZSM-5 em reações do glicerol"

AUTOR: GABRIEL LISCIA CATUZO

ORIENTADOR: LEANDRO MARTINS

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão

Examinadora:



Prof. Dr. LEANDRO MARTINS

Departamento de Engenharia, Física e Matemática / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. SIDNEY JOSE LIMA RIBEIRO (POR VIDEOCONFERÊNCIA)

Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI (POR VIDEOCONFERÊNCIA)

Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. DILSON CARDOSO (POR VIDEOCONFERÊNCIA)

Departamento de Engenharia Química / Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - UFSCar - São Carlos

Prof.^a Dr.^a HELOISE DE OLIVEIRA PASTORE (POR VIDEOCONFERÊNCIA)

Departamento de Química Inorgânica / Instituto de Química - UNICAMP - Campinas

Araraquara, 18 de setembro de 2020

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Gabriel Liscia Catuzo

Nome em citações bibliográficas: Catuzo, G. L.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Rua Prof. Francisco Degni, 55; Bairro: Quitandinha - Araraquara, SP

FORMAÇÃO ACADÊMICA/ TITULAÇÃO

-Ensino Fundamental e médio

Colégio Puríssimo Coração de Maria, Rio Claro

- Ensino Superior

Graduação no curso de Bacharelado em química com atribuições tecnológicas pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” /SP no período de 2010 a 2014.

-Pós Graduação

-Mestrado em química, área de concentração: Físico-Química, Título: “Estudo da síntese de zeólitas contendo átomos de alumínio, boro e gálio” sob a orientação do Prof. Dr. Leandro Martins, no Instituto de Química, UNESP, Araraquara, no período de 2014 a 2016 com auxílio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

-Doutorado em química, área de concentração: Físico-Química, Título: “Investigação das propriedades catalíticas de zeólitas ZSM-5 em reações do glicerol” sob a orientação do Prof. Dr. Leandro Martins, no Instituto de Química, UNESP, Araraquara, no período de 2016 a 2020 com auxílio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigo completo publicado em periódico

1. CATUZO, G. L.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. Hydrophobic-hydrophilic balance of ZSM-5 zeolites on the two-phase ketalization of glycerol with acetone, *Catalysis Today*, *In press*, 2020.

Apresentações de Trabalhos em congressos

CATUZO, G. L.; MARTINS, L. Estudo da síntese de zeólitas MCM-22 substituídas isomorficamente com átomos de gálio e boro. Trabalho apresentado na forma de painel no XVIII Congresso Brasileiro de Catálise, 2015, Porto Seguro.

CATUZO, G. L.; MARTINS, L. Estudo da síntese de zeólitas de estrutura MWW e FER incorporadas com átomos de gálio e boro. Trabalho apresentado na forma de painel no XII Encontro Regional de Catálise, 2016, Uberlândia.

CATUZO, G. L.; MARTINS, L. Efeito da acidez de zeólitas ZSM-5 na desidratação do glicerol. Trabalho apresentado na forma de painel no XIX Congresso Brasileiro de Catálise, 2017, Ouro Preto.

CATUZO, G. L.; MARTINS, L. Estudo da desativação de zeólitas ZSM-5 na desidratação do glicerol. Trabalho apresentado na forma de painel no XX Congresso Brasileiro de Catálise, 2019, São Paulo.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- Minicurso: “Espectroscopia no Infravermelho na Determinação da Acidez de Catalisadores Heterogêneos”, 2018.
- Workshop em Catálise: Fundamentos de Cristalografia e Difração de Raios-X”, 2016
- 3º Ciclo de Palestras sobre Peneiras Moleculares, 2015
- Simpósio em Comemoração ao ano internacional da cristalografia: Impacto da Cristalografia nas diferentes áreas da ciência: X-Ray Absorption, 2014.
- Simpósio em Comemoração ao ano internacional da cristalografia: Impacto da Cristalografia nas diferentes áreas da ciência: *Difração e espalhamento de raios-X*, 2014.
- 43ª Semana da química: Curso “O mundo da Nanotecnologia”, 2012.
- 42ª Semana da química: Curso “A química na elucidação de crimes: análises forenses, exames periciais e aspectos legais”, 2011.

Aos meus pais, Paulo (*in memoriam*) e Teresa, pelo apoio em
todos os momentos

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por ter me concedido uma vida repleta de pessoas especiais.

Aos meus pais, por todo o amor, pelo apoio incondicional, pelo modelo que representaram, e por terem me guiado até aqui com toda a dedicação, afeto, esforço e desprendimento.

Ao meu orientador, Leandro, pelos ensinamentos, pelas conversas, pelo profissionalismo e pela humanidade que me conduziram cientificamente nestes últimos seis anos.

A todos os meus familiares, avôs, avós, tios, tias, primos, primas e todos os meus amigos, pelos aprendizados e pelos momentos de alegria.

Aos meus amigos do GPCat (Zilda, Letícia, Mariana, Luiz Henrique, Luiz Gustavo, Thiago Abreu, Thiago Chaves, Davi, Laura, Elen, Natália, Bianca, José Henrique, Adriana e Rodrigo), pelas discussões científicas, pelas inúmeras ajudas, pelas risadas, pelos cafés e confraternizações e, sobretudo, por terem tornado essa jornada mais prazerosa.

Ao grupo GFQM pelo valioso suporte oferecido ao longo desses anos, em especial ao professor Celso Santilli.

Ao grupo argentino GICIC, pelas caracterizações realizadas, em especial à professora Cristina Padró.

Aos técnicos Alberto Alécio, Naira Pesquero, Danúbia Gava, Marina Magnani, à pesquisadora Sílvia Santagneli e aos colegas de Pós-Graduação Rodrigo Santos, Adriana França e Andressa Trentin pelas caracterizações realizadas. A todos os funcionários do Instituto de Química, pelo grande auxílio realizado ao longo desses anos.

Ao Instituto de Química, por toda a infraestrutura que propiciou a realização deste trabalho.

Ao LNLS, pelas medidas realizadas.

À Fapesp e CNPq, pelo apoio de financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Então, finalmente, fica o agradecimento à CAPES, pela bolsa concedida.

“O oposto de uma afirmação correta é uma afirmação falsa.
Mas o oposto de uma verdade profunda pode ser outra verdade profunda”

Niels Bohr

RESUMO

A crescente produção do biodiesel, combustível renovável complementar ao diesel de petróleo, tem levado a um excedente de glicerol, que é o coproduto da síntese. Isso torna a competitividade do biodiesel frente ao diesel de petróleo diminuída, já que o valor de mercado do glicerol tem diminuído ao longo dos anos. Nesse contexto, duas reações catalíticas de transformação do glicerol em produtos de alto valor agregado foram estudadas nesta tese. A primeira foi a reação de cetalização do glicerol com acetona para a formação de solketal, um aditivo oxigenado de combustíveis. A segunda é a reação de desidratação, para a produção de acroleína, um intermediário da produção de uma série de compostos, como o ácido acrílico. A zeólita ZSM-5 foi aplicada nessas reações por possuir uma série de características que a torna a zeólita mais aplicada na indústria, como: alta estabilidade térmica, porosidade que permite seletividade de forma a uma série de reações e uma acidez bastante variável. Portanto, é bastante vantajoso explorar as suas propriedades em reações do glicerol. Ambas as reações apresentam desafios durante o processo catalítico. A reação em fase líquida, de cetalização, por exemplo, ocorre em um sistema trifásico, com o catalisador preferencialmente junto ao glicerol (sistema em duas fases), e com menor contato com a acetona (terceira fase). As zeólitas ZSM-5 de várias razões molares Si/Al foram aplicadas. Como as zeólitas de maior razão Si/Al e com ligações hidrofóbicas $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ abundantes possuem menos afinidade com o glicerol, há uma melhora na miscibilidade interfacial do glicerol/acetona nas proximidades dos sítios ativos. Os resultados foram aperfeiçoados utilizando etanol como cossolvente e aprimorando a hidrofobicidade com a troca de parte dos sítios ácidos com cátions n-hexilamônio. Adicionalmente, a água, um subproduto da reação, adsorve nos sítios ácidos, diminuindo a conversão catalítica do glicerol. Isso ocorre preferivelmente nas zeólitas mais hidrofílicas; essa tendência foi intensificada ao usar zeólitas saturadas com água. Em relação à reação de desidratação do glicerol, em fase gás, há a desativação dos catalisadores, devido a formação de coque, acarretando a diminuição da acessibilidade aos sítios ácidos. Dois tipos de coque foram formados: poliéteres, na superfície externa e aromáticos, nos poros, que representam a maioria (~ 98%, em massa) dos compostos carbonáceos. A formação de coque ocorre quase totalmente nos primeiros minutos da reação, mas ele envelhece com o tempo, tornando-se mais volumoso e desidrogenado, acarretando em alterações na estrutura cristalina da zeólita e perda de acessibilidade. Para as zeólitas com menor razão Si/Al, formou-se coque proporcionalmente ao volume de microporos. Entretanto, para a zeólita menos ácida, a formação de coque é minimizada, devido a pequena densidade de sítios ácidos. Além disso, o grau de desenvolvimento do coque também se mostrou dependente da distância entre os sítios ácidos, já que as etapas de ciclização do coque são favorecidas quando os sítios ácidos estão próximos. Esse estudo da desativação pode fornecer ferramentas importantes para síntese de catalisadores com densidade de sítios ácidos apropriados, visando uma minimização da formação de coque ou facilitando a regeneração do catalisador.

Palavras-Chave: zeólitas, acidez, hidrofobicidade, desativação, glicerol

ABSTRACT

The growing production of biodiesel, a renewable fuel complementary to petroleum diesel, has led to an excess of glycerol, which is the synthesis co-product. It makes biodiesel competitiveness compared to diesel from petrochemical sources reduced since glycerol's market value has decreased over the years. In this context, two catalytic reactions for transforming glycerol into high added value products were studied in this thesis. The first one was the glycerol ketalization reaction with acetone to form solketal, an oxygenated fuel additive. The second is the dehydration reaction, for the production of acrolein, an intermediate in producing a series of compounds, such as acrylic acid. The zeolite ZSM-5 was applied in these reactions because it has a series of characteristics that make it the most applied zeolite in the industry, such as high thermal stability, porosity that allows shape selectivity in a series of reactions, and a highly variable acidity. Therefore, it is quite advantageous to explore its properties in the reactions of glycerol. Both reactions present challenges during the catalytic process. The ketalization liquid-phase reaction, for example, occurs in a three-phase system, with the catalyst preferably next to glycerol (two-phase system), and with minor contact with acetone (third phase). ZSM-5 zeolites of various molar ratios Si/Al and were applied. As zeolites with a higher Si/Al ratio and with abundant $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ hydrophobic bonds have less affinity for glycerol, there is an improvement in glycerol/acetone's interfacial miscibility in the vicinity of active sites. The results were improved using ethanol as a co-solvent and by increasing hydrophobicity by exchanging part of the acidic sites with n-hexylammonium cations. Additionally, water, a by-product of the reaction, adsorbs on acidic sites, decreasing glycerol's catalytic conversion. It occurs preferably in the most hydrophilic zeolites; this trend was intensified when using water-saturated zeolites. In relation to the glycerol dehydration gas-phase reaction, the catalysts were deactivated due to coke formation, resulting in decreased accessibility to acidic sites. Two types of coke were formed: polyethers, on the outer surface, and aromatics, in the pores, representing the majority (~ 98 wt.%) of the carbonaceous compounds. The formation of coke occurs almost entirely in the first minutes of the reaction, but it ages over time, becoming bulkier and more dehydrogenated, resulting in changes in the crystalline structure of the zeolite and loss of accessibility. For zeolites with a lower Si/Al ratio, coke was formed in proportion to micropores' volume. However, for MFI-140 zeolite, coke formation is minimized due to the low density of acidic sites. Besides, the coke's degree of development was also shown to depend on the distance between the acidic sites, since the stages of coke cyclization are favored when the acidic sites are close. This deactivation study can provide important tools for the synthesis of catalysts with an appropriate density of acid sites, aiming to minimize coke formation or facilitate the regeneration of the catalyst.

Keywords: Zeolites, acidity, hydrophobicity, deactivation, glycerol.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Reação de transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel. ..**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 2** - Possíveis destinos do glicerol: (a) aplicações industriais; (b) aplicações energéticas; (c) transformação em compostos de alto valor agregado.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 3** - Processo de cristalização das zeólitas: (1) período de indução; (2) nucleação; (3) crescimento cristalino..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4** - Acidez de Brønsted em zeólitas, gerada pela substituição de um átomo de Si por um de Al. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5** - Acidez de Lewis em zeólitas. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 6** - Elementos constituindo a zeólita de estrutura MFI: (a) Unidades tetraédricas TO_4 ; (b) unidades secundárias do tipo 5-1; (c) grupo pentasil; (d) em cadeia; (e) em camadas; (f) estrutura 3D. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 7** - Reação de cetalização do glicerol com a acetona. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 8** - Síntese (a) do acrilato de sódio; (b) da DL-Metionina a partir da acroleína. ..**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 9** - Síntese da acroleína a partir: (a) do propileno; (b) do glicerol, com os subprodutos da reação..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 10** - Formação de poliéteres a partir do glicerol **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 11** - Etapas envolvidas na formação de coque, a partir de olefinas.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 12** - Representação da reação de (a) cetalização do glicerol com acetona; (b) desidratação do glicerol..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 13** - (a) Difrátogramas de raios-X; (b) isotermas de fisissorção e (c) t-plot para as zeólitas ZSM-5. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 14** - (a) Imagens de microscopia eletrônica de varredura; (b) histogramas de frequência dos tamanhos de partícula das zeólitas ZSM-5. ... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 15** - (a) Curvas de dessorção de amônia a temperatura programada; (b) espectros de RMN de ^{27}Al para as zeólitas ZSM-5. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 16** - Espectros de FTIR após adsorção de piridina seguida de evacuação a 150, 300 e 450 °C para as amostras ZSM-5: (a) MFI-15; (b) MFI-25; (c) MFI-40 e (d) MFI-140..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 17 - Curvas TG de zeólitas com água adsorvida e (b) ângulos de contato de gotas d'água nas pastilhas das zeólitas ZSM-5..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 18 - Conjunto de imagens com silicalita mostrando a formação de três fases durante a cetalização do glicerol com acetona: (a) sem agitação, (b) sob agitação e (c) um min após a interrupção da agitação. Devido à ação da gravidade, a fase do catalisador permanece junto a fase do glicerol..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 19 - Conversão do glicerol e seletividade ao solketal para as zeólitas ZSM-5.....**Erro! Indicador não definido.**

Figura 20 - Valores de TOF_0 e ângulos de contato de gotículas de glicerol para as zeólitas ZSM-5. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 21 - Mecanismo de cetalização do glicerol com acetona.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 22 - (a) Dependência dos valores de TOF_0 (s^{-1}) na velocidade de agitação (rpm) para a amostra MFI-15; (b) Conversões do glicerol para as amostras MFI-15 e MFI-140 sob agitação e sob condições estáticas. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 23 - (a) Conversão do glicerol e (b) ângulos de contato de gotas de glicerol ($^\circ$) e TOF_0 (s^{-1}) para as amostras de MFI-15 sódicas. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 24 - (a) Conversões do glicerol e (b) valores de TOF_0 para as zeólitas ZSM-5, empregando-se uma massa de catalisador de 2,5 mg.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 25 - Etapas de desidratação para a formação de acroleína.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 26 - (a) Conversão do glicerol; (b) seletividade à acroleína; (c) espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS para os catalisadores MFI-15 e γ -alumina após 6 h de reação (o espectro de glicerol líquido é mostrado em comparação).**Erro! Indicador não definido.**

Figura 27 - Seletividade em relação aos subprodutos condensáveis e balanço de carbono para a zeólita ZSM-5 e γ -alumina. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 28 - Mecanismo de desidratação do glicerol em (a) sítios ácidos de Brønsted e (b) sítios ácidos de Lewis..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 29 - Representação de moléculas formadas na reação e seus respectivos picos de RMN de ^{13}C ¹. **Erro! Indicador não definido.**

- Figura 30** - Cromatogramas dos depósitos de coque extraídos dos poros da amostra MFI-15 em (a) 10 min e (b) 6h de reação..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 31** - Proporção relativa (%) entre as moléculas coque contendo 1,2 ou 3 anéis aromáticos, em 10 min e 6 h de reação. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 32** - (a) Perfis termogravimétricos para amostras de MFI-15 com diferentes tempos de reação; (b) curvas dTG das amostras representadas em (a), em atmosfera de ar sintético; (c) Curvas dTG para amostras de MFI-15 após 10 min e 6 h de reação, em atmosfera de N₂. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 33** - (a) Quantidade de coque (% m/m) durante a reação; (b) espectros de refletância difusa UV-Vis para catalisadores ZSM-5 (de 1 min a 6 h) e γ -alumina (6 h); (c) quantidade coque medida por TGA e intensidade do sinal UV-Vis a 410 nm, ambos na forma de intensidade relativa (%) e razão H/C para o coque na zeólita ZSM-5. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 34** - (a) Espectros de RMN-CP/MAS de ¹³C para a MFI-15 após 10 min e 6 h de reação e (b) curva TPO para a MFI-15 após 6 h de reação.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 35** - (a) Difrátogramas de raios-X para as zeólitas ZSM-5 submetidos a diferentes tempos de reação; (b) difratogramas de raios-X com luz Sincrotron da zeólita ZSM-5 após 6 h de reação, tratada termicamente sob vazão de ar de 50 a 650 ° C; (c) decomposição do coque correlacionando a sua massa relativa com a-b (Å) durante a calcinação oxidativa. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 36** - (a) Isotermas de fisissorção de N₂; (b) t-plots das zeólitas ZSM-5 entre 0 min e 6 h de reação; (c) volume de microporos em função do tempo; (d) volume de microporos em função do volume de coque e (e) esquema do progresso do coque nos poros da zeólita. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 37** - Seletividades ao coque, eteno e propeno para a MFI-15.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 38** - (a) Conversão de glicerol; (b) seletividade à acroleína e (c) Produtividade específica da acroleína em 1 h e 6h de reação para as zeólitas ZSM-5.....**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 39** - (a) curvas de dTG deconvoluídas; (b) isotermas de fisissorção de N₂ para as zeólitas ZSM-5; (c) t-plot para as zeólitas ZSM-5.**Erro! Indicador não definido.**

- Figura 40** - (a) Difrátogramas de raios-X refinados; (b) ampliação dos difratogramas, juntamente com os valores de (a-b) (Å) para as zeólitas ZSM-5 antes e após reação. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 41** - Curvas de RMN de ^{13}C (a) e UV-Vis (b) para as zeólitas ZSM-5 após 6 h de reação. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 42** - Cromatogramas dos depósitos de coque extraídos dos poros das zeólitas ZSM-5. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 43** - Proporção relativa (%) entre as moléculas coque contendo 1,2 ou 3 anéis aromáticos, para as amostras MFI-15, 25, 40 e 140. **Erro! Indicador não definido.**

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Exemplo de reações em fase líquida com reagentes imiscíveis. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 2** - Tamanho médio das partículas (imagens de MEV), tamanho dos cristalitos (refinamento de Rietveld), área externa e volume de microporos (fisisorção de N_2). **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 3** - A partir das curvas de TPD- NH_3 : quantificação de sítios dessorvidos a baixa temperatura (BT), alta temperatura (AT) e sítios totais. A partir dos espectros de FTIR, após adsorção de piridina: quantidade relativa de sítios de Brønsted em relação à amostra MFI-15, ligações piridina- H^+ restantes, após evacuação a 450 °C, e relação de sítios de Brønsted com a quantidade total de sítios para as zeólitas ZSM-5. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4** - Teor de nitrato de sódio em solução de troca iônica contendo NaNO_3 e NH_4NO_3 e grau de troca iônica de prótons para as zeólitas sódicas. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5** - Dimensão de algumas das moléculas aromáticas formadas na reação. **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6 - Quantidade de coque total (% m/m), volume de microporos antes (0 h) e depois (6h) da reação e desativação após 6 h de reação, para as zeólitas ZSM-5.**Erro!**
Indicador não definido.

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BEA - Topologia da zeólita beta polimorfo A, de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA.

CIF - Arquivos de informações cristalográficas, do inglês “Crystallographic Information File”

DTG - Termogravimetria Derivada.

ETBE - Éter etil-terc-butílico, do inglês “Ethyl tert-butyl ether”.

FAU - Topologia da zeólita faujasita, de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA;

FCC - craqueamento catalítico fluido, do inglês “Fluid catalytic cracking”.

FER - Topologia da zeólita ferrerita, de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA.

FTIR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês “Fourier transform infrared spectroscopy”);

HC - Hidro craqueamento, do inglês “Hydrocracking”.

HHV – Calor de combustão, do inglês “Higher Heating Values”.

ICP-OES - Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma, do inglês “Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy”.

IZA - Associação internacional de zeólitas, do inglês “International Zeolite Association”.

MFI - Topologia da zeólita ZSM-5, de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA.

MOR - Topologia da zeólita mordenita, de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA.

GC - Cromatografia a gás, do inglês “gas chromatography”.

GC-MS - Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas o inglês “gas chromatography-mass spectrometry”.

MTBE - Éter metil-terc-butílico, do inglês “Methyl tert-butyl ether”.

MEV - Microscopia eletrônica de varredura.

MWW - Topologia da zeólita MCM-22, de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA.

MONG - Matéria orgânica não glicerol, do inglês “matter organic non- glycerol”.

TOF - taxa de reação, do inglês “turnover frequency”.

TG - Termogravimetria.

TPD-NH₃ - Dessorção de amônia a temperatura programada, do inglês “Temperature programmed desorption of ammonia”.

TPO - Oxidação a temperatura programada, do inglês “Temperature programmed oxidation”.

UV-vis DRS - Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta-Visível do inglês “Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy”.

ZSM-5 - Zeolite Socony Mobil-5. Zeólita de topologia MFI.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	Erro! Indicador não definido.
2.1. Do biodiesel ao glicerol.....	Erro! Indicador não definido.
2.2. As zeólitas.....	Erro! Indicador não definido.
2.2.1. A acidez das zeólitas.....	Erro! Indicador não definido.
2.2.2. A razão molar Si/Al das zeólitas	Erro! Indicador não definido.
2.2.3. A zeólita ZSM-5	Erro! Indicador não definido.
2.3. Reação de cetalização do glicerol com a acetona	Erro! Indicador não definido.
2.4. Reação de desidratação do glicerol	Erro! Indicador não definido.
3. OBJETIVOS	Erro! Indicador não definido.
4. DESENVOLVIMENTO	Erro! Indicador não definido.
4.1. Materiais e métodos.....	Erro! Indicador não definido.
4.1.1 Preparo dos catalisadores.....	Erro! Indicador não definido.
4.1.1.1. Zeólitas ZSM-5 protônicas	Erro! Indicador não definido.
4.1.1.2. Zeólitas de estrutura MFI-15 contendo sódio.....	Erro! Indicador não definido.
4.1.1.3. Zeólita de estrutura MFI-15 trocada ionicamente com n-hexilamônio	Erro! Indicador não definido.
4.1.2. Caracterizações	Erro! Indicador não definido.
4.1.3. Reação de cetalização do glicerol com acetona.....	Erro! Indicador não definido.
4.1.4. Reação de desidratação do glicerol	Erro! Indicador não definido.
4.1.5. Caracterização dos catalisadores após reação de desidratação.....	Erro! Indicador não definido.
4.2. Resultados e discussão.....	Erro! Indicador não definido.
4.2.1. Caracterizações das zeólitas ZSM-5.....	Erro! Indicador não definido.
4.2.2. Reação de cetalização do glicerol com acetona.....	Erro! Indicador não definido.
4.2.2.1. Influência da hidrofobicidade dos catalisadores na miscibilidade entre as fases ..	Erro! Indicador não definido.
4.2.2.2. Influência do número de sítios ácidos	Erro! Indicador não definido.
4.2.3. Reação de desidratação do glicerol	Erro! Indicador não definido.
4.2.3.1. Formação de coque ao longo da reação.....	Erro! Indicador não definido.
4.2.4. Zeólitas de diferentes razões Si/Al aplicadas na desidratação do glicerol	Erro! Indicador não definido.
5. CONCLUSÃO.....	24
5.1. Perspectivas futuras	Erro! Indicador não definido.

REFERÊNCIAS	26
APÊNDICE	Erro! Indicador não definido.

1. INTRODUÇÃO

O esgotamento das reservas de petróleo, além da necessidade de se buscar alternativas ambientalmente sustentáveis aos combustíveis fósseis, tem ascendido o biodiesel a um protagonismo na questão energética. Na produção desse combustível, é gerado 10% de glicerol, em massa. Como a produção de biodiesel tem sido crescente ao longo dos anos, a oferta de glicerol tem subido na mesma proporção. Isso tem levado a um grande esforço da parte dos cientistas em se buscar alternativas de transformação desse coproduto, já que sua demanda não tem crescido, acarretando o abaixamento significativo do preço, prejudicando a rentabilidade da produção do biodiesel. Valorizar o glicerol representa, portanto, valorizar toda a cadeia produtiva do biodiesel.

Nesse contexto, dois compostos de alto valor agregado, a acroleína e o solketal, produtos da desidratação e da condensação do glicerol com acetona, respectivamente, podem ser sintetizados na presença de catalisadores ácidos heterogêneos. O solketal é um aditivo de combustíveis que aumenta o número de octanagem da gasolina, enquanto a acroleína é um intermediário da síntese de DL-metionina e acrilato de sódio; o primeiro é utilizado na produção de ração animal e o segundo é um superabsorvente empregado na indústria de absorventes.

Ambas as reações possuem desafios que precisam ser enfrentados de modo a obter uma produção industrial em ampla escala. No caso da reação de cetalização, que ocorre na fase líquida, um problema bastante comum é a formação de água, que adsorve nos sítios ativos competitivamente aos reagentes; esse efeito é mais intenso em catalisadores altamente hidrofílicos. Adicionalmente, a reação ocorre em três fases; então, um controle da relação hidrofiliicidade-hidrofobicidade dos catalisadores pode ser uma boa maneira de aumentar o contato entre o glicerol e a acetona na proximidade dos sítios ativos. Na reação de desidratação, em fase gasosa, o inconveniente mais comum é a formação de compostos a base de carbono altamente polimerizados, denominados coque, que se formam dentro dos poros das zeólitas, obstruindo totalmente a passagem do reagente pelos canais desses catalisadores. A formação de coque ocorre tanto devido a fatores reacionais, como temperatura e vazão do gás de arraste, como pelas propriedades dos catalisadores, como número e tipo de sítios ácidos e porosidade.

Em relação à reação de cetalização do glicerol, o estudo da hidrofobicidade de catalisadores aqui desenvolvido pode guiar a síntese de catalisadores apropriados, em trabalhos futuros, envolvendo reações bifásicas. Analogamente, se estudar a maneira com que o coque é formado ao longo do tempo pode fornecer ferramentas para próximos estudos visando a minimização desses compostos.

Dentro da classe de catalisadores heterogêneos, as zeólitas são materiais com grande destaque no cenário científico por apresentarem uma série de características muito úteis, como: elevada área de superfície, poros de dimensões moleculares, que proporcionam efeitos de confinamento e seletividade de forma, alta capacidade de adsorção e elevado número de sítios ácidos, cuja quantidade pode ser regulável no processo de síntese. As zeólitas são aluminossilicatos contendo grupos tetraédricos $[\text{AlO}_4]^-$ e SiO_4 ligados; cada grupo $[\text{AlO}_4]^-$ é responsável pela formação de um sítio ácido. Desta forma, modulando-se as razões molares Si/Al das zeólitas, o número de sítios ativos é alterado, além de outras propriedades, como força e distribuição deles, balanço hidrofílico-hidrofóbico dos materiais e as propriedades texturais dos catalisadores. Por meio do uso de zeólitas ZSM-5 (estrutura MFI) com diferentes razões Si/Al, espera-se que as propriedades distintas desses catalisadores acarretem comportamentos distintos, porém, sistemáticos, nas reações e que isso possa auxiliar no entendimento de questões importantes em catálise ácida heterogênea.

5. CONCLUSÃO

As zeólitas ZSM-5 com diferentes razões molares de Si/Al foram aplicadas em duas reações de valorização do glicerol. Na reação de cetalização do glicerol com acetona, há uma relação entre a hidrofobicidade dos catalisadores e as taxas de reação no tempo 0, uma vez que as zeólitas mais ácidas, apesar da maior disponibilidade de sítios ácidos, são mais suscetíveis à adsorção de água formada na reação, enfraquecendo mais intensamente os sítios ativos. A baixa miscibilidade entre a acetona e o glicerol também desempenha um papel negativo na reação; entretanto, empregando-se catalisadores adequadamente hidrofóbicos, esta questão é minimizada. Os ângulos de contato de gotas de glicerol tendem a crescer com a razão Si/Al, indicando uma intensificação no caráter hidrofóbico e, portanto, facilitando o contato da acetona com os sítios ativos. Além disso, por meio da troca de sítios ácidos com pequenas quantidades de cátions n-hexilamônio, a hidrofobicidade foi melhorada, aumentando a atividade catalítica. Esse estudo reforça o uso catalisadores hidrofóbicos para aumentar a proximidade dos reagentes nos sítios ativos em reações catalisadas por ácidos em três fases e como uma maneira de tornar os sítios ativos menos solvatados.

Com relação à desidratação do glicerol, para a produção de acroleína, a acessibilidade é comprometida por reações paralelas envolvendo a formação de moléculas de coque, especialmente compostos aromáticos. Há também a formação de espécies oxigenadas, sobretudo poliéteres, na superfície dos catalisadores. A formação de coque ocorre quase inteiramente no início da reação, mas envelhece com o tempo, tornando-se mais volumoso e menos hidrogenado. Além disso, a formação desses compostos causa distorções na rede da zeólita, acarretando transformações na estrutura cristalina dessas zeólitas. Para as zeólitas mais ácidas, a formação desses compostos é limitada pelo volume disponível para a acomodação dessas moléculas, ou seja, pelo volume de microporos. Quando a densidade de sítios ácidos é muito pequena, entretanto, o coque é minimizado. A densidade de sítios ácidos também afeta no grau de ciclização do coque; esse grau é menor quando a distância aumenta. Além disso, como essa reação ocorre na presença de vapor d'água, a polaridade dos catalisadores também influencia na transformação do glicerol, já que as moléculas são mais suscetíveis às transformações químicas em sítios ácidos menos solvatados.

Em linhas gerais, os resultados desse trabalho vão de encontro ao senso comum em ciência de zeólitas que colocam o número de sítios ácidos como parâmetro de importância máxima em catálise heterogênea. Dependendo do sistema reacional empregado, outros parâmetros dos catalisadores podem ser tão ou mais importantes. A zeólita ZSM-5 é estudada

há décadas; entretanto, ainda há muitas de suas propriedades que possam ser exploradas em uma infinidade de reações químicas. Do mesmo modo, ainda que as reações de cetalização e desidratação do glicerol sejam estudadas há muito tempo e em grande número de trabalhos, ainda há muito a que ser compreendido e um grande número de caminhos possíveis visando bons rendimentos aos produtos desejados.

REFERÊNCIAS

- 1 HE, Q.; *et al.* Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 63-76, 2017.
- 2 GARCÍA-SANCHO, C.; *et al.* Influence of the niobium supported species on the catalytic dehydration of glycerol to acrolein. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 139-149, 2015.
- 3 ANDRÉ CREMONEZ, P.; *et al.* Biodiesel production in Brazil: Current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, n. 2015, p. 415-428, 2015.
- 4 CESPI, D.; *et al.* Glycerol as feedstock in the synthesis of chemicals: A life cycle analysis for acrolein production. **Green Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 343-355, 2015.
- 5 LUO, X.; *et al.* Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 144-154, 2016.
- 6 GERPEN, J. Biodiesel Production. In: KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. (ed.). **The Biodiesel Handbook**. New York: Elsevier, 2010. chap. 10, p. 31-96.
- 7 NOMANBHAY, S.; *et al.* Organic carbonate production utilizing crude glycerol derived as by-product of biodiesel production: A review. **Energies**, v. 13, n. 6, 2020.
- 8 MONTEIRO, M. R.; *et al.* Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 109-122, 2018.
- 9 MEHRPOOYA, M.; GHORBANI, B.; ABEDI, H. Biodiesel production integrated with glycerol steam reforming process, solid oxide fuel cell (SOFC) power plant. **Energy Conversion and Management**, v. 206, p. 112467, 2020.
- 10 BRISSON, D.; *et al.* Glycerol: A neglected variable in metabolic processes? **BioEssays**, v. 23, n. 6, p. 534-542, 2001.
- 11 KATRYNIOK, B.; *et al.* Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2079-2098, 2010.
- 12 TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AISHAH, N.; HEZAVEH, H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 28-59, 2014.
- 13 BEHR, A.; *et al.* Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. **Green Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 13-30, 2008.
- 14 CIRIMINNA, R.; *et al.* Understanding the glycerol market. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, n. 10, p. 1432-1439, 2014.
- 15 QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475-493, 2013.
- 16 MOREIRA, M. N.; *et al.* Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone: Catalyst Selection and Thermodynamic and Kinetic Reaction Study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 38, p. 17746-17759, 2019.

- 17 KAUR, J.; *et al.* Valorisation of crude glycerol to value-added products: Perspectives of process technology, economics and environmental issues. **Biotechnology Reports**, v. 27, 2020.
- 18 RODRIGUES, A.; BORDADO, J. C.; dos SANTOS, R. G. Upgrading the glycerol from biodiesel production as a source of energy carriers and chemicals - A technological review for three chemical pathways. **Energies**, v. 10, n. 11, p. 1817, 2017.
- 19 ABDUL RAMAN, A. A.; TAN, H.W.; BUTHIYAPPAN, A. Two-Step Purification of Glycerol as a Value Added by Product From the Biodiesel Production Process. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 1-9, 2019.
- 20 LIU, X.; JENSEN, P. R.; WORKMAN, M. Bioconversion of crude glycerol feedstocks into ethanol by *Pachysolen tannophilus*. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 579-586, 2012.
- 21 ALMEIDA, A.; *et al.* Gasification of Crude Glycerol after Salt Removal. **Energy and Fuels**, v. 33, n. 10, p. 9942-9948, 2019.
- 22 SUN, D.; *et al.* Glycerol hydrogenolysis into useful C3 chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 193, p. 75-92, 2016.
- 23 VICENTE, G.; *et al.* Acetalisation of bio-glycerol with acetone to produce solketal over sulfonic mesostructured silicas. **Green Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 899-907, 2010.
- 24 MARTIN, A.; RICHTER, M. Review Article Oligomerization of glycerol - a critical review. p. 100-117, 2011.
- 25 ANITHA, M.; KAMARUDIN, S.K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 119-130, 2016.
- 26 KEOGH, J.; TIWARI, M.S.; MANYAR, H. Esterification of Glycerol with Acetic Acid Using Nitrogen-Based Brønsted-Acidic Ionic Liquids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 37, p. 17235-17243, 2019.
- 27 OROZCO-NÚÑEZ, S. I.; DÍAZ-JIMENEZ, L.; CARLOS-HERNANDEZ, S. The glycerol's way. A brief review of opportunities. **Latin American Applied Research**, v. 49, n. 3, p. 163-173, 2019.
- 28 NANDA, M. R.; *et al.* Catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive in a continuous flow reactor: Process optimization. **Fuel**, v. 128, p. 113-119, 2014.
- 29 DEROUANE, E. G.; *et al.* The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity. **Catalysis Reviews**, v. 55, n. 4, p. 454-515, 2013.
- 30 WECKHUYSEN, B. M.; Yu, J. Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 20, p. 7022-7024, 2015.
- 31 COLELLA, C.; GUALTIERI, A.F. Cronstedt's zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 105, n. 3, p. 213-221, 2007.
- 32 PRIMO, A.; GARCIA, H. Zeolites as catalysts in oil refining. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7548-7561, 2014.
- 33 RAHMAN, M. M.; LIU, R.; CAI, J. Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil - A review. **Fuel Processing Technology**, v. 180, p. 32-46, 2018.

- 34 BORONAT, M.; CORMA, A. Factors Controlling the Acidity of Zeolites. **Catalysis Letters**, v. 145, n. 1, p. 162-172, 2015.
- 35 LI, S.; *et al.* Strategies to control zeolite particle morphology. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 3, p. 885-907, 2019.
- 36 ARMAROLI, T.; *et al.* Effects of crystal size and Si/Al ratio on the surface properties of H-ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 306, p. 78-84, 2006.
- 37 ZOUBIDA, L., HICHEM, B. The Nanostructure Zeolites MFI-Type ZSM5. *In*: SIMONESCU, C. M. (ed.). **Nanocrystals and Nanostructures**. InTech, 2018, Cap. 3. p. 43-62.
- 38 GRAND, J.; AWALA, H.; MINTOVA, S. Mechanism of zeolites crystal growth: New findings and open questions. **CrystEngComm**, v. 18, n. 5, p. 650-664, 2016.
- 39 CULFAZ, A.; SAND, L. B. Mechanism of Nucleation and Crystallization of Zeolites from Gels. *In*: MEIER, W. M.; UYTTERHOEVEN, J. B. (ed.). **Molecular Sieves**. 1973, Cap. 11, p. 140-151
- 40 NIKOLAKIS, V.; VLACHO, D. G.; TSAPATSIS, M. Modeling of zeolite crystallization: The role of gel microstructure. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 21, n. 4-6, p. 337-346, 1998.
- 41 SASTRE, G.; CORMA, A. The confinement effect in zeolites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 305, n. 1-2, p. 3-7, 2009.
- 42 SILVA, L. L. *et al.* Evolution of Structure and Active Sites during the Synthesis of ZSM-5: From Amorphous to Fully Grown Structure. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 4, p. 2439-2449, 2020.
- 43 BORONAT, M.; CORMA, A. What Is Measured When Measuring Acidity in Zeolites with Probe Molecules? **ACS Catalysis**, v. 9, n. 2, p. 1539-1548, 2019.
- 44 GAFFEN, J. R.; *et al.* A Simple and Effective Method of Determining Lewis Acidity by Using Fluorescence. **Chem**, v. 5, n. 6, p. 1567-1583, 2019.
- 45 PAIK, S.-H. Understanding the Relationship Among Arrhenius, Brønsted-Lowry, and Lewis Theories. **Journal of Chemical Education**, v. 92, n. 9, p. 1484-1489, 2015.
- 46 MORENO, E.; RAJAGOPAL, K. Challenges of catalysis acidity in solids. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.
- 47 CORMA, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 559-614, 1995.
- 48 SANDOVAL-DÍAZ, L. E.; GONZÁLEZ-AMAYA, J. A.; TRUJILLO, C.-A. General aspects of zeolite acidity characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 215, p. 229-243, 2015.
- 49 DEKA, R. C. Acidity in zeolites and their characterization by different spectroscopic methods. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 5, n. 3, p. 109-123, 1998.
- 50 HUNGER, M. Catalytically Active Sites : Generation and Characterization. *In*: ČEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. (ed.). **Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH (Wiley-VCH Verlag), 2010. v.1, Cap. 17, p. 493-546.

- 51 KARGE, H. G.; HUNGER, M.; BEYER, H. K. Characterization of Zeolites - Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and X-Ray Diffraction. In: WEITKAMP J.; PUPPE, L. (ed.). **Catalysis and Zeolites**. Berlin: Springer, 1999. Cap. 4, p. 198-326.
- 52 YI, X.; *et al.* Origin and Structural Characteristics of Tri-coordinated Extra-framework Aluminum Species in Dealuminated Zeolites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 34, p. 10764-10774, 2018.
- 53 GACKOWSKI, M.; *et al.* IR and NMR studies of hierarchical material obtained by the treatment of zeolite Y by ammonia solution. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 193, p. 440-446, 2018.
- 54 STÖCKER, M. Gas phase catalysis by zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 3, p. 257-292, 2005.
- 55 MILLINI, R.; BELLUSSI, G. Hybrid organic-inorganic zeolites: Status and perspectives. **Catalysis Science and Technology**, v. 6, n. 8, p. 2502-2527, 2016.
- 56 XU, R.; *et al.* Structural chemistry of microporous materials. In: _____. Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure. Singapore: John Wiley & Sons, 2007. v. 1, chap. 2, p. 19-116.
- 57 STACH, H.; *et al.* Mordenite acidity: Dependence on the Si/Al ratio and the framework aluminum topology. 2. Acidity investigations. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 21, p. 8480-8485, 1992.
- 58 DATKA, J. Dehydroxylation of NaHY zeolites studied by infrared spectroscopy. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 77, n. 12, p. 2877-2881, 1981.
- 59 BARTHOMEUF, D. Zeolite acidity dependence on structure and chemical environment. Correlations with catalysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 17, n. 1-2, p. 49-71, 1987.
- 60 JARMAN, R. H.; JACOBSON, A.J.; MELCHIOR, M. T. Interpretation of the silicon-29 nuclear magnetic resonance spectra of zeolites: Synthetic mazzite. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 23, p. 5748-5752, 1984.
- 61 FENG, X.; KEITH HALL, W. Limitations on the formation of oxygen-bridged divalent cations in FeZSM-5. **Catalysis Letters**, v. 46, n. 1-2, p. 11-16, 1997.
- 61 BERNAUER, M.; *et al.* Proton proximity - New key parameter controlling adsorption, desorption and activity in propene oligomerization over H-ZSM-5 zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 344, p. 157-172, 2016.
- 63 SKLENAK, S.; *et al.* Aluminium siting in the ZSM-5 framework by combination of high resolution ²⁷Al NMR and DFT/MM calculations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 8, p. 1237-1247, 2009.
- 64 HAN, O. H.; KIM, C. S.; HONG, S. B. Direct evidence for the nonrandom nature of Al substitution in zeolite ZSM-5: An investigation by ²⁷Al MAS and MQ MAS NMR. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 41, n. 3, p. 469-472, 2002.
- 65 DATKA, J.; GIL, B. Heterogeneity of OH Groups in Faujasites Studied by IR Spectroscopy. **Journal of Catalysis**, v. 145, n. 2, p. 372-376, 1994.

- 66 CRUCIANI, G. Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, n. 9-10, p. 1973-1994, 2006.
- 67 CHUNG, S. Y.; *et al.* Effect of Si/Al ratio of mordenite and ZSM-5 type zeolite catalysts on hydrothermal stability for no reduction by hydrocarbons. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 130, p. 1511-1516, 2000.
- 68 KAWAI, T.; TSUTSUMI, K. Evaluation of hydrophilic-hydrophobic character of zeolites by measurements of their immersional heats in water. **Colloid & Polymer Science**, v. 270, n. 7, p. 711-715, 1992.
- 69 TSUTSUMI, K.; KAWAI, T.; YANAGIHARA, T. Adsorption Characteristics of Hydrophobic Zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 83, p. 217-224, 1994.
- 70 ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. **Crystalline zeolite ZSM-5 and Method of Preparing the Same**. Depositante: ExxonMobil Oil Corp. US3702886A. Depósito: 14 Abr. 1967. Concessão: 14 Nov. 1972.
- 71 WOJCIECHOWSKA, K. M.; *et al.* Sorption of heavy metal cations on mesoporous ZSM-5 and mordenite zeolites. **Materials**, v. 12, n. 19, p. 1-18, 2019.
- 72 DÍAZ, I.; *et al.* Surface Structure of Zeolite (MFI) Crystals. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 3, p. 5226-5232, 2004.
- 73 VOGT, E. T. C.; WECKHUYSEN, B.M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 20, p. 7342-7370, 2015.
- 74 LE MAO, R. VAN. Modification of the micropore characteristics of the desilicated ZSM-5 zeolite by thermal treatment. **Zeolites**, v. 19, n. 4, p. 270-278, 1997.
- 75 NANDA, M. R.; *et al.* A new continuous-flow process for catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive: Catalyst screening. **Applied Energy**, v. 123, p. 75-81, 2014.
- 76 TRIFOI, A. R.; AGACHI, P. Ş.; PAP, T. Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 804-814, 2016.
- 77 KHAYOON, M. S.; *et al.* Selective acetalization of glycerol with acetone over nickel nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes. **Catalysis Letters**, v. 144, n. 6, p. 1009-1015, 2014.
- 78 KOWALSKA-KUS, J.; HELD, A.; NOWINSKA, K. Solketal formation from glycerol and acetone over hierarchical zeolites of different structure as catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 426, p. 205-212, 2017.
- 79 ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Performance and emission characteristics of solketal-gasoline fuel blend in a vehicle with spark ignition engine. **Applied Thermal Engineering**, v. 124, p. 504-509, 2017.
- 80 KONWAR, L. J.; *et al.* Lignosulfonate-based macro/mesoporous solid protonic acids for acetalization of glycerol to bio-additives. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 220, p. 314-323, 2018.

- 81 Balen, M. **Aditivos melhoradores das propriedades de fluxo a frio em biodiesel.** Orientador: Yamamoto, C. I. 2012. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012
- 82 NANDA, M. R.; *et al.* Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, n. 1, p. 1022-1031, 2016.
- 83 FERREIRA, P.; *et al.* Valorisation of glycerol by condensation with acetone over silica-included heteropolyacids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 1-2, p. 94-99, 2010.
- 84 LI, L.; *et al.* Highly-efficient conversion of glycerol to solketal over heterogeneous Lewis acid catalysts. **Green Chemistry**, v. 14, n. 6, p. 1611-1619, 2012.
- 85 SILVA, M. J. DA; JULIO, A. A.; DORIGETTO, F. C. S. Solvent-free heteropolyacid-catalyzed glycerol ketalization at room temperature. **RSC Advances**, v. 5, n. 55, p. 44499-44506, 2015.
- 86 REDDY, P. S.; SUDARSANAM, P.; *et al.* Acetalisation of glycerol with acetone over zirconia and promoted zirconia catalysts under mild reaction conditions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 377-381, 2011.
- 87 SILVA, C. X. A. DA; GONALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. **Green Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 38-41, 2009.
- 88 ABREU, T. H.; *et al.* Acidic V-MCM-41 catalysts for the liquid-phase ketalization of glycerol with acetone. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 273, p. 219-225, 2019.
- 89 RODRIGUES, M. V.; *et al.* Effect of different seed sources on the hydrothermal crystallization of MCM-22 zeolite catalysts. **CrystEngComm**, v. 20, n. 25, p. 3467-3475, 2018.
- 90 MALLESHAM, B.; SUDARSANAM, P.; REDDY, B. M. Eco-friendly synthesis of bio-additive fuels from renewable glycerol using nanocrystalline SnO₂-based solid acids. **Catalysis Science and Technology**, v. 4, n. 3, p. 803-813, 2014.
- 91 KOWALSKA-KUS, J.; HELD, A.; NOWINSKA, K. Enhancement of the catalytic activity of H-ZSM-5 zeolites for glycerol acetalization by mechanical grinding. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 117, n. 1, p. 341-352, 2016.
- 92 VENKATESHA, N. J.; BHAT, Y.S.; JAI, P. B. S. Dealuminated BEA zeolite for selective synthesis of five-membered cyclic acetal from glycerol under ambient conditions. **RSC Advances**, v. 6, n. 23, p. 18824-18833, 2016.
- 93 MANJUNATHAN, P.; *et al.* Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 396, p. 47-54, 2015.
- 94 VASANTHA, V. T.; *et al.* Sulphated Zirconia Supported on Cordierite Honeycomb Monolith for Effective Synthesis of Solketal from Acetalisation of Glycerol with Acetone. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 2, p. 602-608, 2018.
- 95 ESTEBAN, J.; LADERO, M.; GARCÍA-OCHOA, F. Kinetic modelling of the solventless synthesis of solketal with a sulphonic ion exchange resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 269, p. 194-202, 2015.

- 95 NANDA, M.R.; *et al.* Thermodynamic and kinetic studies of a catalytic process to convert glycerol into solketal as an oxygenated fuel additive. **Fuel**, v. 117, p. 470-477, 2014.
- 97 GADAMSETTI, S.; *et al.* Acetalization of glycerol with acetone to bio fuel additives over supported molybdenum phosphate catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 410, p. 49-57, 2015.
- 98 CHURIPARD, S. R.; *et al.* Remarkable catalytic activity of a sulfonated mesoporous polymer (MP-SO₃H) for the synthesis of solketal at room temperature. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 13, p. 5745-5751, 2017.
- 99 MIURA, H.; *et al.* Quantitative Evaluation of the Effect of the Hydrophobicity of the Environment Surrounding Brønsted Acid Sites on Their Catalytic Activity for the Hydrolysis of Organic Molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 4, p. 1636-1645, 2019.
- 100 DEUTSCH, J.; MARTIN, A.; LIESKE, H. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. **Journal of Catalysis**, v. 245, n. 2, p. 428-435, 2007.
- 101 BAGHERI, S.; *et al.* Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 113-127, 2015.
- 102 YAN, X.; CHENG, H.; ZARE, R. N. Two-Phase Reactions in Microdroplets without the Use of Phase-Transfer Catalysts. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 13, p. 3562-3565, 2017.
- 103 LIU, F.; *et al.* Hydrophobic Solid Acids and Their Catalytic Applications in Green and Sustainable Chemistry. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 1, p. 372-391, 2018.
- 104 NUR, H.; IKEDA, S.; OHTANI, B. Phase-boundary catalysts for acid-catalyzed reactions: The role of bimodal amphiphilic structure and location of active sites. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 5, p. 719-724, 2004.
- 105 NUR, H.; IKEDA, S.; OHTANI, B. Phase-boundary catalysis: A new approach in alkene epoxidation with hydrogen peroxide by zeolite loaded with alkylsilane-covered titanium oxide. **Chemical Communications**, n. 22, p. 2235-2236, 2000.
- 106 SOUZA, T. E.; *et al.* Modified niobium oxyhydroxide catalyst: An acetalization reaction to produce bio-additives for sustainable use of waste glycerol. **ChemCatChem**, v. 6, n. 10, p. 2961-2969, 2014.
- 107 KONG, P. S.; *et al.* Development of a Novel Hydrophobic ZrO₂-SiO₂ Based Acid Catalyst for Catalytic Esterification of Glycerol with Oleic Acid. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 29, p. 9386-9399, 2018.
- 108 HAO, Y.; *et al.* Growing a hydrophilic nanoporous shell on a hydrophobic catalyst interface for aqueous reactions with high reaction efficiency and: In situ catalyst recycling. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 31, p. 16162-16170, 2017.
- 109 ZAPATA, P. A.; *et al.* Hydrophobic Zeolites for Biofuel Upgrading Reactions at the Liquid-Liquid Interface in Water/Oil Emulsions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 20, p. 8570-8578, 2012.
- 110 SHAN, X.; CHENG, Z.; YUAN, P. Reaction kinetics and mechanism for hydration of cyclohexene over ion-exchange resin and H-ZSM-5. **Chemical Engineering Journal**, v. 175, n. 1, p. 423-432, 2011.

- 111 TATSUMI, T. Importance of hydrophobicity in the liquid phase oxidation catalyzed by titanosilicates. **Research on Chemical Intermediates**, v. 26, n. 1, p. 7-12, 2000.
- 112 NUR, H.; IKEDA, S.; OHTANI, B. Amphiphilic NaY zeolite particles loaded with niobic acid: Materials with applications for catalysis in immiscible liquid-liquid system. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 82, n. 2, p. 255-261, 2004.
- 113 UMBARKAR, S. B.; *et al.* Acetalization of glycerol using mesoporous MoO₃/SiO₂ solid acid catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 310, n. 1-2, p. 150-158, 2009.
- 114 CHEN, N. Y. Hydrophobic properties of zeolites. **Journal of Physical Chemistry**, v. 80, n. 1, p. 60-64, 1976.
- 115 XU, S.; *et al.* Hydrophobic aluminosilicate zeolites as highly efficient catalysts for the dehydration of alcohols. **Catalysis Communications**, v. 78, p. 75-79, 2016.
- 116 WOLF, P.; *et al.* NMR Signatures of the Active Sites in Sn- β Zeolite. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 38, p. 10179-10183, 2014.
- 117 RODRIGUES, M. V.; *et al.* Organosilane-Assisted Synthesis of Hierarchical MCM-22 Zeolites for Condensation of Glycerol into Bulky Products. **Crystal Growth and Design**, v. 19, n. 1, p. 231-241, 2019.
- 118 ROSAS, I. P.; *et al.* Catalytic Dehydration of Glycerine to Acrolein. In: FREDIANI, M. (ed.). **Glycerine Production and Transformation - An Innovative Platform for Sustainable Biorefinery and Energy**. InTech, 2019, Cap. 2. p. 1-19.
- 119 KIM, Y. T.; JUNG, K. D.; PARK, E. D. A comparative study for gas-phase dehydration of glycerol over H-zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, n. 1-2, p. 275-287, 2011.
- 120 SANDERS, J. P. M.; SHELDON, R. A. Comparison of the sustainability metrics of the petrochemical and biomass-based routes to methionine. **Catalysis Today**, v. 239, p. 44-49, 2015.
- 121 NEVES, T. M.; *et al.* Glycerol dehydration over micro- and mesoporous ZSM-5 synthesized from a one-step method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 275, p. 244-252, 2019.
- 122 PANOV, G. I.; *et al.* Quasi-Catalytic Identification of Intermediates in the Oxidation of Propene to Acrolein over a Multicomponent Bi-Mo Catalyst. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 2, p. 1173-1177, 2018.
- 123 DUBOIS, J.; DUQUENN, C.; HÖLDERLICH, W. **Process for dehydrating glycerol to acrolein**. Depositante: WIPO (PCT). WO2006087083A2. Depósito: 15 Fev. 2005. Concessão: 06 Jan. 2006.
- 124 ATIA, H.; ARMBRUSTER, U.; MARTIN, A. Dehydration of glycerol in gas phase using heteropolyacid catalysts as active compounds. **Journal of Catalysis**, v. 258, n. 1, p. 71-82, 2008.
- 125 DALIL, M.; *et al.* Gas phase dehydration of glycerol to acrolein: Coke on WO₃/TiO₂ reduces by-products. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 421, p. 146-155, 2016.

- 126 CHAI, S. H.; *et al.* 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.
- 127 CAVANI, F.; *et al.* The control of selectivity in gas-phase glycerol dehydration to acrolein catalysed by sulfated zirconia. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1-2, p. 197-204, 2010.
- 128 CARRIÇO, C. S.; *et al.* MWW-type catalysts for gas phase glycerol dehydration to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 334, p. 34-41, 2016.
- 129 ALHANASH, A.; *et al.* Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt. **Applied Catalysis A: General**, v. 378, n. 1, p. 11-18, 2010.
- 130 LIMA, D. S.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Preparation of alumina with different precipitants for the gas phase dehydration of glycerol and their characterization by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 1, 2020.
- 131 HAIDER, M. H.; *et al.* Efficient green methanol synthesis from glycerol. **Nature Chemistry**, v. 7, n. 12, p. 1028-1032, 2015.
- 132 VELASQUEZ, M.; SANTAMARIA, A.; BATIOT-DUPEYRAT, C. Selective conversion of glycerol to hydroxyacetone in gas phase over La_2CuO_4 catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160-161, n. 1, p. 606-613, 2014.
- 133 SMITH, P. J.; *et al.* Investigating the influence of reaction conditions and the properties of ceria for the valorisation of glycerol. **Energies**, v. 12, n. 7, 2019.
- 134 XIE, Q.; *et al.* Microwave-assisted catalytic dehydration of glycerol for sustainable production of acrolein over a microwave absorbing catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 243, p. 455-462, 2019.
- 135 CHAI, S. H.; *et al.* Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO_2 and SiO_2 . **Green Chemistry**, v. 10, n. 10, p. 1087-1093, 2008.
- 136 ZHAO, S.; *et al.* Cooperation of hierarchical pores with strong Brønsted acid sites on SAPO-34 catalysts for the glycerol dehydration to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 389, p. 166-175, 2020.
- 137 SANCHEZ, A.; *et al.* Mechanism of glycerol dehydration and dehydrogenation: an experimental and computational correlation. **Dyna**, v. 86, n. 208, p. 126-135, 2019.
- 138 FOO, G. S.; *et al.* Role of Lewis and Brønsted acid sites in the dehydration of glycerol over niobia. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 9, p. 3180-3192, 2014.
- 139 FERNANDES, A.; RIBEIRO, M. F.; LOURENÇO, J. P. Gas-phase dehydration of glycerol over hierarchical silicoaluminophosphate SAPO-40. **Catalysis Communications**, v. 95, p. 16-20, 2017.
- 140 RODRIGUES, M. V.; *et al.* Glycerol dehydration catalyzed by MWW zeolites and the changes in the catalyst deactivation caused by porosity modification. **Applied Catalysis A: General**, v. 495, p. 84-91, 2015.
- 141 LAGO, C. D.; *et al.* Gas phase glycerol dehydration over H-ZSM-5 zeolite modified by alkaline treatment with Na_2CO_3 . **Journal of Catalysis**, v. 366, p. 16-27, 2018.

- 142 POSSATO, L. G.; *et al.* A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 102-112, 2013.
- 143 MARTINUZZI, I.; *et al.* Deactivation study of a heteropolyacid catalyst for glycerol dehydration to form acrolein. **Chemical Engineering Science**, v. 134, p. 663-670, 2015.
- 144 DALIL, M.; *et al.* Coke promoters improve acrolein selectivity in the gas-phase dehydration of glycerol to acrolein. **Applied Catalysis A: General**, v. 522, p. 80-89, 2016.
- 145 LAURIOL-GARBAY, P.; *et al.* Acid-base properties of niobium-zirconium mixed oxide catalysts for glycerol dehydration by calorimetric and catalytic investigation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 1-2, p. 94-102, 2011.
- 146 LIU, L.; *et al.* Supported $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$ solid acid catalysts for dehydration of glycerol to acrolein: Evolution of catalyst structure and performance with calcination temperature. **Applied Catalysis A: General**, v. 489, p. 32-41, 2015.
- 147 CAVANI, F.; *et al.* Unexpected events in sulfated zirconia catalyst during glycerol-to-acrolein conversion. **Applied Catalysis A: General**, v. 409-410, p. 267-278, 2011.
- 148 ZHAO, H.; *et al.* Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over sulfuric acid-activated montmorillonite catalysts. **Applied Clay Science**, v. 74, p. 154-162, 2013.
- 149 WANG, F.; DUBOIS, J. L.; UEDA, W. Catalytic dehydration of glycerol over vanadium phosphate oxides in the presence of molecular oxygen. **Journal of Catalysis**, v. 268, n. 2, p. 260-267, 2009.
- 150 HUANG, L.; *et al.* Hierarchical ZSM-5 zeolite synthesized by an ultrasound-assisted method as a long-life catalyst for dehydration of glycerol to acrolein. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 27, p. 7318-7327, 2016.
- 151 WANG, Z.; *et al.* Cooperativity of Brønsted and Lewis acid sites on zeolite for glycerol dehydration. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 4, p. 1144-1147, 2014.
- 152 DECOLATTI, H. P.; DALLA COSTA, B. O.; QUERINI, C. A. Dehydration of glycerol to acrolein using H-ZSM5 zeolite modified by alkali treatment with NaOH. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 204, n. C, p. 180-189, 2015.
- 153 KATRYNIOK, B.; *et al.* Catalytic dehydration of glycerol to acrolein in a two-zone fluidized bed reactor. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, 2019.
- 154 MASSA, M.; *et al.* Performance of ZrO_2 -supported Nb- and W-oxide in the gas-phase dehydration of glycerol to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 297, p. 93-109, 2013.
- 155 CORMA, A.; *et al.* Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network. **Journal of Catalysis**, v. 257, n. 1, p. 163-171, 2008.
- 156 GUISNET, M.; COSTA, L.; RIBEIRO, F. R. Prevention of zeolite deactivation by coking. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 305, n. 1-2, p. 69-83, 2009.
- 157 GUISNET, M.; MAGNOUX, P. Prevention of zeolite deactivation by coking. *In*: Guisnet, M.; Magnoux, P (ed.). **Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts**, London: Imperial College Press. 1992, Cap. 11, p. 195-216.
- 158 LOPEZ-PEDRAJAS, S.; *et al.* Insight into the gas-phase glycerol dehydration on transition metal modified aluminium phosphates and zeolites. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 92, n. 10, p. 2661-2672, 2017.

- 159 REYNIERS, M. -F.; TANG, Y.; MARIN, G. B. Influence of coke formation on the conversion of hydrocarbons. **Applied Catalysis A: General**, v. 202, n. 1, p. 65-80, 2000.
- 160 SUPRUN, W.; *et al.* Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: Activity and deactivation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 309, n. 1-2, p. 71-78, 2009.
- 161 GUISNET, M.; MAGNOUX, P. Organic chemistry of coke formation. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n. 1-2, p. 83-96, 2001.
- 162 ROSTAMI, R. B.; *et al.* Study of coke deposition phenomena on the SAPO-34 catalyst and its effects on light olefin selectivity during the methanol to olefin reaction. **RSC Advances**, v. 5, n. 100, p. 81965-81980, 2015.
- 163 LOPEZ-PEDRAJAS.; *et al.* Catalytic behaviour of mesoporous metal phosphates in the gas-phase glycerol transformation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 421, p. 92-101, 2016.
- 164 BARTHOLOMEW, C.H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n. 1-2, p. 17-60, 2001.
- 165 GUISNET, M.; MAGNOUX, P. Deactivation by coking of zeolite catalysts. Prevention of deactivation. Optimal conditions for regeneration. **Catalysis Today**, v. 36, n. 4, p. 477-483, 1997.
- 166 GUISNET, M.; MAGNOUX, P. Coking and deactivation of zeolites. **Applied Catalysis**, v. 54, n. 1, p. 1-27, 1989.
- 167 VIEIRA, L.H.; *et al.* Effects of crystal size, acidity, and synthesis procedure on the catalytic performance of gallium and aluminum MFI zeolites in glycerol dehydration. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 148-157, 2016.
- 168 POSSATO, L.G.; *et al.* One-step glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional zeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 492, p. 243-251, 2015.
- 169 JIANG, X.C.; *et al.* Coking of Catalysts in Catalytic Glycerol Dehydration to Acrolein. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 32, p. 10736-10753, 2018.
- 170 WITSUTHAMMAKUL, A.; SOOKNOI, T. Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration-oxidation bed system. **Applied Catalysis A: General**, v. 413-414, p. 109-116, 2012.
- 171 SOUZA, G. E. B.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S. H. Evolution of the fractal structure during sintering of SnO₂ compacted sol-gel powder. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 97, n. 3, p. 217-225, 1995.
- 172 PETHAN RAJAN, N.; *et al.* Vapour phase dehydration of glycerol over VPO catalyst supported on zirconium phosphate. **Catalysis Science and Technology**, v. 4, n. 1, p. 81-92, 2014.
- 173 MURAOKA, K.; CHAIKITTISILP, W.; OKUBO, T. Energy Analysis of Aluminosilicate Zeolites with Comprehensive Ranges of Framework Topologies, Chemical Compositions, and Aluminum Distributions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 19, p. 6184-6193, 2016.
- 174 Hudec, P., Smiešková, A., *et al.* Determination of microporous structure of zeolites by t-plot method—State-of-the-art. **Studies In Surface Science And Catalysis**. v. 142, p. 1587-1594, 2002.

- 175 NIWA, M.; KATADA, N. New Method for the Temperature- Programmed Desorption (TPD) of Ammonia Experiment for Characterization of Zeolite Acidity: A Review. **The Chemical Record**, v. 13, n. 5, p. 432-455, 2013.
- 176 HEMMANN, F.; JAEGER, C.; KEMNITZ, E. Comparison of acidic site quantification methods for a series of nanoscopic aluminum hydroxide fluorides. **RSC Advances**, v. 4, n. 100, p. 56900-56909, 2014.
- 177 NIWA, M.; *et al.* Temperature-programmed desorption of ammonia with readsorption based on the derived theoretical equation. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 21, p. 8812-8816, 1995.
- 178 RAJAEI, H.; ESMAEILZADEH, F.; MOWLA, D. Elucidation of Si/Al ratio on physicochemical properties of HZSM-5 zeolites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. In press.
- 179 KATADA, N.; *et al.* Determination of the acidic properties of zeolite by theoretical analysis of temperature-programmed desorption of ammonia based on adsorption equilibrium. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 31, p. 5969-5977, 1997.
- 180 TAGO, T.; *et al.* Size-Controlled Synthesis of Nano-Zeolites and Their Application to Light Olefin Synthesis. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 16, n. 3, p. 148-163, 2012.
- 181 WU, J.; *et al.* High Si/Al ratio HZSM-5 zeolite: An efficient catalyst for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from dimethoxymethane and trioxymethylene. **Green Chemistry**, v. 17, n. 4, p. 2353-2357, 2015.
- 182 GAO, Y.; *et al.* Effect of the Si/Al ratio on the performance of hierarchical ZSM-5 zeolites for methanol aromatization. **RSC Advances**, v. 6, n. 87, p. 83581-83588, 2016.
- 183 ENGTRAKUL, C.; *et al.* Effect of ZSM-5 acidity on aromatic product selectivity during upgrading of pine pyrolysis vapors. **Catalysis Today**, v. 269, p. 175-181, 2016.
- 184 KATADA, N.; *et al.* Correlation of the cracking activity with solid acidity and adsorption property on zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 373, n. 1-2, p. 208-213, 2010.
- 185 NIWA, M.; IWAMOTO, M.; KOH-ICHI, S. Temperature-Programmed Desorption of Ammonia on Zeolites. Influence of the Experimental Conditions on the Acidity Measurement. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 59, n. 12, p. 3735-3739, 1986.
- 186 YUE, Y.; *et al.* Template-Free Synthesis and Catalytic Applications of Microporous and Hierarchical ZSM-5 Zeolites from Natural Aluminosilicate Minerals. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 36, p. 10069-10077, 2017.
- 187 EMEIS, C.A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for IR Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 141, n. 2, p. 347-354, 2010.
- 188 VENKATESHA, N. J.; BHAT, Y. S.; PRAKASH, B. S. J. Dealuminated BEA zeolite for selective synthesis of five-membered cyclic acetal from glycerol under ambient conditions. **RSC Advances**, v. 6, n. 23, p. 18824-18833, 2016.
- 189 LI, L.; *et al.* Highly-efficient conversion of glycerol to solketal over heterogeneous Lewis acid catalysts. **Green Chemistry**, v. 14, n. 6, p. 1611-1619, 2012.

- 190 SOUZA, T. E.; *et al.* Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal. **Catalysis Today**, v. 254, p. 83-89, 2015.
- 191 SILVA, L. L. *et al.* Evolution of Structure and Active Sites during the Synthesis of ZSM-5: From Amorphous to Fully Grown Structure. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 4, p. 2439-2449, 2020.
- 192 KAZEMIMOGHADAM, M.; MOHAMMADI, T. Synthesis of MFI zeolite membranes for water desalination. **Desalination**, v. 206, n. 1-3, p. 547-553, 2007.
- 193 SHAHINUR, M.; *et al.* Hydrophobic functionalization of HY zeolites for efficient conversion of glycerol to solketal. **Applied Catalysis A, General**, v. 592, n. August 2019, p. 117369, 2020.
- 194 WANG, L.; ZHANG, J.; *et al.* Creation of Brønsted acid sites on Sn-based solid catalysts for the conversion of biomass. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 11, p. 3725-3729, 2014.
- 195 RODRIGUES, R.; GONÇALVES, M.; *et al.* Solvent-free conversion of glycerol to solketal catalysed by activated carbons functionalised with acid groups. **Catalysis Science and Technology**, v. 4, n. 8, p. 2293-2301, 2014.
- 196 OZORIO, L. P.; PIANZOLLI, R.; *et al.* Reactivity of glycerol/acetone ketal (solketal) and glycerol/formaldehyde acetals toward acid-catalyzed hydrolysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 5, p. 931-937, 2012.
- 197 RODRIGUES, R.; MANDELLI, D.; *et al.* Acetalization of acetone with glycerol catalyzed by niobium-aluminum mixed oxides synthesized by a sol-gel process. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 122-130, 2016.
- 198 SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C.; SNYDER, S. A. Aldehydes and Ketones: Nucleophilic Addition to the Carbonyl Group. In: _____ **Organic Chemistry**. 12. ed. Weinheim: Wiley-VCH (Wiley-VCH Verlag), 2016. v. 2, chap. 16, p. 712-760.
- 199 ESPOSITO, R.; CUCCIOLITO, M. E.; *et al.* Highly efficient iron(III) molecular catalysts for solketal production. **Fuel Processing Technology**, v. 167, p. 670-673, 2017.
- 200 ALMEIDA, K. A.; HAMMER, P.; CARDOSO, D. Faujasites exchanged with alkylammonium cations applied to basic catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 282, n. October 2018, p. 159-168, 2019.
- 201 KATRYNIOK, B.; LANCELOT, C.; *et al.* A long-life catalyst for glycerol dehydration to acrolein. v. 2, p. 1922-1925, 2010.
- 202 KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; DUMEIGNIL, F. Recent Developments in the Field of Catalytic Dehydration of Glycerol to Acrolein. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 8, p. 1819-1834, 2013.
- 203 SUGANUMA, S.; *et al.* Influence of Acidic Property on Catalytic Activity and Selectivity in Dehydration of Glycerol. **ChemistrySelect**, v. 2, n. 20, p. 5524-5531, 2017.
- 204 MASSA, M.; ANDERSSON, A.; *et al.* Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over Al₂O₃-, SiO₂-, and TiO₂-supported Nb- and W-oxide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 307, p. 170-184, 2013.

- 205 BALLINGER, T. H.; YATES, J. T. IR Spectroscopic Detection of Lewis Acid Sites on Al_2O_3 Using Adsorbed CO. Correlation with Al-OH Group Removal. **Langmuir**, v. 7, n. 12, p. 3041-3045, 1991.
- 206 LAGAUCHE, M.; LARMIER, K.; *et al.* Thermodynamic Characterization of the Hydroxyl Group on the γ -Alumina Surface by the Energy Distribution Function. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 31, p. 16770-16782, 2017.
- 207 BEHERA, B.; GUPTA, P.; RAY, S. S. Structure and composition of hard coke deposited on industrial fluid catalytic cracking catalysts by solid state ^{13}C nuclear magnetic resonance. **Applied Catalysis A: General**, v. 466, p. 123-130, 2013.
- 208 HUNGER, M.; SEILER, M.; BUCHHOLZ, A. In situ MAS NMR spectroscopic investigation of the conversion of methanol to olefins on silicoaluminophosphates SAPO-34 and SAPO-18 under continuous flow conditions. **Catalysis Letters**, v. 74, n. 1-2, p. 61-68, 2001.
- 209 HAW, J. F.; SONG, W.; *et al.* The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 36, n. 5, p. 317-326, 2003.
- 210 JIANG, Y.; HUANG, J.; *et al.* In situ MAS NMR-UV/Vis investigation of H-SAPO-34 catalysts partially coked in the methanol-to-olefin conversion under continuous-flow conditions and of their regeneration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 105, n. 1-2, p. 132-139, 2007.
- 211 STOTHERS, J. B.; TAN, C. T.; WILSON, N. K. ^{13}C n.m.r. studies of some phenanthrene and fluorene derivatives. **Organic Magnetic Resonance**, v. 9, n. 7, p. 408-413, 1977.
- 212 MENON, P. G. Coke on catalysts-harmful, harmless, invisible and beneficial types. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 59, n. 2, p. 207-220, 1990.
- 213 BOSÁČEK, V.; KUBELKOVÁ, L.; NOVÁKOVÁ, J. Contribution of ^{13}C Nmr Spectroscopy to the Analysis of Surface Compounds Formed in the Transformation of Acetone on Zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 65, p. 337-346, 1991.
- 214 STEINBECK, C.; KRAUSE, S.; KUHN, S. NMRShiftDB - Constructing a Free Chemical Information System with Open-Source Components. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, v. 43, n. 6, p. 1733-1739, 2003.
- 215 MEDEIROS, M. A.; *et al.* Acid-catalyzed oligomerization of glycerol investigated by electrospray ionization mass spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 9, p. 1667-1673, 2009.
- 216 SAMAIN, L.; *et al.* Structural analysis of highly porous γ - Al_2O_3 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 217, p. 1-8, 2014.
- 217 ELORDI, G.; *et al.* Role of pore structure in the deactivation of zeolites (HZSM-5, H β and HY) by coke in the pyrolysis of polyethylene in a conical spouted bed reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, n. 1-2, p. 224-231, 2011.
- 218 XU, W. Q.; *et al.* Coke formation and its effects on shape selective adsorptive and catalytic properties of ferrierite. **Journal of physical chemistry**, v. 99, n. 2, p. 758-765, 1995.
- 219 RUTKOWSKA, M.; *et al.* Hierarchically structured ZSM-5 obtained by optimized mesotemplate-free method as active catalyst for methanol to DME conversion. **Catalysis Science and Technology**, v. 6, n. 13, p. 4849-4862, 2016.

- 220 KONNOV, S. V.; *et al.* Mechanism of SAPO-34 catalyst deactivation in the course of MTO conversion in a slurry reactor. **Catalysis Science and Technology**, v. 8, n. 6, p. 1564-1577, 2018.
- 221 HEMELSOET, K.; *et al.* Identification of intermediates in zeolite-catalyzed reactions by in situ UV/Vis microspectroscopy and a complementary set of molecular simulations. **Chemistry - A European Journal**, v. 19, n. 49, p. 16595-16606, 2013.
- 222 YAWS, C. L. NARASIMHAN, P. K. Critical Properties and Acentric Factor - Organic Compounds. In: YAWS, C. L. (ed.) **Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons**. New York: Elsevier, 2009. Cap. 1. p. 1-95.
- 223 ZENG, S.; *et al.* Differentiating Diffusivity in Different Channels of ZSM-5 Zeolite by Pulsed Field Gradient (PFG) NMR. **ChemCatChem**, v. 12, n. 2, p. 463-468, 2020.
- 224 RUTHVEN, D. M.; Kaul, B.K. Adsorption of Aromatic Hydrocarbons in NaX Zeolite. 2. Kinetics. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 9, p. 2053-2057, 1993.
- 225 SONG, C.; MA, X.; SCHOBERT, H. H. Computational analysis for shape-selective alkylation of naphthalene over zeolite catalysts. **ACS Symposium Series**, v. 738, p. 305-321, 1999.
- 226 WEBSTER, C. E.; DRAGO, R. S.; ZERNER, M. C. A method for characterizing effective pore sizes of catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 8, p. 1242-1249, 1999.
- 227 OLSON, D. H.; *et al.* Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. **Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 15, p. 2238-2243, 1981.
- 228 PARISE, J. B.; *et al.* A high-resolution synchrotron X-ray powder diffraction study of trans-stilbene in zeolite ZSM-5. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 3, p. 226, 1993.
- 229 KONINGSVELD, H. V.; *et al.* The location of p-xylene in a single crystal of zeolite H-ZSM-5 with a new, sorbate-induced, orthorhombic framework symmetry. **Acta Crystallographica Section B**, v. 45, n. 4, p. 423-431, 1989.
- 230 GIES, H.; *et al.* The combination of synchrotron powder diffraction and high-resolution solid-state NMR experiments. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 52, n. 10, p. 1235-1241, 1991.
- 231 ALVAREZ, A. G.; VITURRO, H.; BONETTO, R. D. Structural changes on deactivation of ZSM-5. A study by X-ray powder diffraction. **Materials Chemistry and Physics**, v. 32, n. 2, p. 135-140, 1992.
- 232 ROJO-GAMA, *et al.* A Straightforward Descriptor for the Deactivation of Zeolite Catalyst H-ZSM-5. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 12, p. 8235-8246, 2017.
- 233 LI, Y.; ZHANG, C.; *et al.* Simulation of the effect of coke deposition on the diffusion of methane in zeolite ZSM-5. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 458-467, 2017.
- 234 KARGER, J.; *et al.* Controlled coke deposition on zeolite ZSM5 and its influence on molecular transport. **Applied Catalysis**, v. 29, n. 1, p. 21-30, 1987.

- 235 DING, J.; et al. Microstructured ZSM-11 Catalyst on Stainless Steel Microfibers for Improving Glycerol Dehydration to Acrolein. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 19, p. 16225-16232, 2019.
- 236 GARCÍA-SANCHO, C.; et al. Effect of the treatment with H₃PO₄ on the catalytic activity of Nb₂O₅ supported on Zr-doped mesoporous silica catalyst. Case study: Glycerol dehydration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, n. April 2017, p. 158-168, 2018.
- 237 CECILIA, J. A. A.; et al. WO₃ supported on Zr doped mesoporous SBA-15 silica for glycerol dehydration to acrolein. **Applied Catalysis A: General**, v. 516, p. 30-40, 2016.
- 238 CELIK, F. E.; KIM, T. J.; BELL, A. T. Effect of zeolite framework type and Si/Al ratio on dimethoxymethane carbonylation. **Journal of Catalysis**, v. 270, n. 1, p. 185-195, 2010.
- 239 DEROUANE, E. G. Shape selectivity in catalysis by zeolites: The nest effect. **Journal of Catalysis**, v. 100, n. 2, p. 541-544, 1986.
- 240 JANDA, A.; BELL, A. T. Effects of Si/Al ratio on the distribution of framework Al and on the rates of alkane monomolecular cracking and dehydrogenation in H-MFI. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 51, p. 19193-19207, 2013.
- 241 TAE, Y.; JUNG, K.; PARK, E. D. Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 131, n. 1-3, p. 28-36, 2010.
- 242 MARTINS, T.; et al. Microporous and Mesoporous Materials Glycerol dehydration over micro- and mesoporous ZSM-5 synthesized from a one-step method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 275, p. 244-252, 2019.
- 243 CHU, W.; et al. Gas-phase hydration of ethene over tungstena-zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 259, n. 2, p. 199-205, 2004.
- 244 EGUCHI, K.; TOKIAI, T.; ARAI, H. High pressure catalytic hydration of olefins over various proton-exchanged zeolites. **Applied Catalysis**, v. 34, p. 275-287, 1987.
- 245 CHEN, N. Y.; WALSH, D.E.; KOENIG, L. R. Fluidized-bed upgrading of wood pyrolysis liquids and related compounds. **ACS Symposium Series**, n. 376, p. 277-289, 1988.
- 246 ZHANG, H.; et al. Catalytic conversion of biomass-derived feedstocks into olefins and aromatics with ZSM-5: The hydrogen to carbon effective ratio. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 6, p. 2297-2307, 2011.
- 247 BAUER, F.; KARGE, H.G. Characterization of coke on zeolites. In: WEITKAMP, J.; KARGE, H.G (ed.). **Characterization II**. New York: Springer, 2006. v. 5, p. 249-364, 2006.
- 248 BLEKEN, F.L.; et al. Catalyst deactivation by coke formation in microporous and desilicated zeolite H-ZSM-5 during the conversion of methanol to hydrocarbons. **Journal of Catalysis**, v. 307, p. 62-73, 2013.