

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 30/07/2019.

LUIZ HENRIQUE VIEIRA

Desenvolvimento e aplicação de vanadossilicatos lamelares
como catalisadores na conversão do glicerol

Tese apresentada ao Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins

ARARAQUARA
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

V657d Vieira, Luiz Henrique
Desenvolvimento e aplicação de vanadossilicatos
lamelares como catalisadores na conversão do glicerol / Luiz
Henrique Vieira. – Araraquara : [s.n.], 2018
142 f. : il.

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

1. Catálise heterogênea. 2. Vanádio. 3. Síntese inorgânica.
4. Glicerina. 5. Oxidação. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Desenvolvimento e aplicação de vanadossilicatos lamelares como catalisadores na conversão do glicerol"

AUTOR: LUIZ HENRIQUE VIEIRA

ORIENTADOR: LEANDRO MARTINS

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



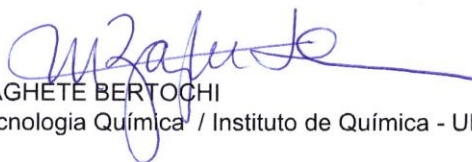
Prof. Dr. LEANDRO MARTINS

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. RODRIGO FERNANDO COSTA MARQUES

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof^a. Dr^a. MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof^a. Dr^a. ELISABETE MOREIRA ASSAF

Departamento de Físico Química / Instituto de Química - USP - São Carlos



Prof. Dr. DILSON CARDOSO

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

Araraquara, 30 de julho de 2018

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Luiz Henrique Vieira

Filiação: José Carlos Vieira e Regina de Fátima Possi Vieira

Data de nascimento: 04/03/1989

Naturalidade: Matão, SP.

Estado civil: Solteiro.

Nome em citações bibliográficas: Luiz H. Vieira; L. H. Vieira; Vieira, Luiz H.; Vieira, L. H.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Rua Prof. Francisco Degni, 55

Bairro: Quitandinha

CEP: 14800-060 - Araraquara, SP, Brasil.

FORMAÇÃO ACADÊMICA

2012 – Graduação em Bacharelado em Química Tecnológica. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil.

2014 – Mestrado em Química. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil. Título da dissertação: Substituição isomórfica de íons gálio em zeólitas de estrutura MFI para modificação da acidez do catalisador e controle da desativação na desidratação do glicerol. Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2006 – Curso Técnico/Profissionalizante em Informática. Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, CEETEPS, Matão, SP, Brasil.

PRÊMIOS

2012 – Menção honrosa concedida ao melhor aluno do curso de Bacharelado em Química Tecnológica, Unesp - Instituto de Química de Araraquara.

2012 – Prêmio Lavoisier, Conselho Regional de Química - 4ª Região.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

1. VIEIRA, LUIZ H.; POSSATO, LUIZ G.; CHAVES, THIAGO F.; PULCINELLI, SANDRA H.; SANTILLI, CELSO V.; MARTINS, LEANDRO. Studies on dispersion and reactivity of vanadium oxides deposited on lamellar ferrierite zeolites for condensation of glycerol into bulky products, *Molecular Catalysis*, *In press*, 2018.
2. RODRIGUES, MARIANA V.; VIEIRA, LUIZ H.; CAMPOS, GUILHERME P.; MARTINS, LEANDRO. Effect of different seed sources on the hydrothermal crystallization of MCM-22 zeolite catalysts, *CrystEngComm*, v. 20, p. 3467-3475, 2018. (*highlighted in the Inside Front Cover*)
3. RASTEIRO, LETÍCIA F.; VIEIRA, LUIZ H.; SANTILLI, CELSO V.; MARTINS, LEANDRO. Surfactant-assisted synthesis of Mo-V mixed oxide catalysts for upgraded one-step conversion of glycerol to acrylic acid, *RSC Advances*, v. 8, p. 11975-11982, 2018.
4. RASTEIRO, LETÍCIA F.; VIEIRA, LUIZ H.; POSSATO, LUIZ G.; PULCINELLI, SANDRA H.; SANTILLI, CELSO V.; MARTINS, LEANDRO. Hydrothermal synthesis of Mo-V mixed oxides possessing several crystalline phases and their performance in the catalytic oxydehydration of glycerol to acrylic acid. *Catalysis Today*, v. 296, p. 10-18, 2017.
5. VIEIRA, LUIZ H.; CARVALHO, KELE T.G.; URQUIETA-GONZÁLEZ, ERNESTO A.; PULCINELLI, SANDRA H.; SANTILLI, CELSO V.; MARTINS, LEANDRO. 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.

6. VIEIRA, LUIZ H.; RODRIGUES, MARIANA V.; MARTINS, LEANDRO. Seed-assisted behavior of zeolite crystallization. *Química Nova*, v. 37, p. 1515-1524, 2014. (*highlighted in the Front Cover*)

Trabalhos publicados em anais de eventos científicos

1. RASTEIRO, L. F.; VIEIRA, L. H.; MARTINS, L. Effect of the composition phase and reactivity of Mo-V mixed oxide catalysts in one-pot oxydehydration of glycerol to acrylic acid. Rio de Janeiro - RJ - Brasil. 8th International Symposium on Acid-Base Catalysis, 2017.

2. VIEIRA, L. H.; POSSATO, L. G.; MARTINS, L. Effect of active site accessibility for glycerol condensation with acetone under mild acidic conditions. Rio de Janeiro - RJ - Brasil. 8th International Symposium on Acid-Base Catalysis, 2017.

3. VIEIRA, L. H.; MARTINS, L. Development of novel Vanadium-Based Catalysts for One-Pot Glycerol Oxidehydration to Acrylic Acid. Denver - CO - EUA. 25th North American Catalysis Society Meeting, 2017.

4. RASTEIRO, L. F.; VIEIRA, L. H.; MARTINS, L. One-Step Oxydehydration of Glycerol to Acrylic Acid Over Vanadium and Molybdenum Mixed Oxides. Denver - CO - EUA. 25th North American Catalysis Society Meeting, 2017.

5. VIEIRA, L. H.; MARTINS, LEANDRO . Desenvolvimento e aplicação de vanadossilicatos lamelares como catalisadores na desidratação oxidativa do glicerol. Montevideo - Uruguai. XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2016.

6. RASTEIRO, L. F.; VIEIRA, L. H.; MARTINS, L. Efeito da atmosfera de síntese na preparação de óxidos mistos de vanádio e molibdênio aplicados na desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico. Montevideo - Uruguai. XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2016.

7. RASTEIRO, L. F.; VIEIRA, L. H.; MARTINS, L. Efeito da atmosfera de síntese na preparação de óxidos mistos de vanádio e molibdênio aplicados na desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico. Uberlândia – MG – Brasil. XII Encontro Regional de Catálise, 2016.

8. VIEIRA, L. H.; MARTINS, L. Sustainable production of acrylic acid by one-pot glycerol oxidehydration on micro/mesoporous vanadosilicates catalysts. Uberlândia – MG – Brasil. XII Encontro Regional de Catálise, 2016.
9. VIEIRA, L. H.; MARTINS, L. Effect of Zeolite Acidity on Catalytic Performance of Glycerol Dehydration. Pittsburgh – PA – EUA. 24th North American Catalysis Society Meeting, 2015.
10. VIEIRA, L. H.; MARTINS, L. Dependence of glycerol dehydration performance on strength of acid sites and particle sizes of aluminum and gallium MFI zeolite catalysts. Porto Seguro – BA – Brasil. Anais do 18º Congresso Brasileiro de Catálise, 2015.
11. VIEIRA, L. H.; MARTINS, L. Substituição isomórfica de íons Ga^{3+} em zeólitas MFI para modificação da acidez do catalisador e controle da desativação na desidratação do glicerol. Campinas – SP – Brasil. XI Encontro Regional de Catálise, 2014.
12. VIEIRA, L. H.; MARTINS, L. Síntese e caracterização de aluminossilicatos cristalinos com inserção isomórfica de heteroátomos de gálio. Gramado – RS - Brasil. 17º Congresso Brasileiro de Catálise, 2013.
13. CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T.; MAGDALENA, A. G.; VIEIRA, L. H.; SILVA, R. A. G. Cinética da reação eutetóide na liga Cu-11%Al com adições de Ag. Florianópolis – SC – Brasil. 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.
14. ADORNO, A. T.; MAGDALENA, A. G.; CARVALHO, T. M.; SANTOS, C. M. A.; VIEIRA, L. H.; SILVA, R. A. G. Effect of Ag additions on phase transformations of the Cu-9%Al-6%Mn alloy. Foz do Iguaçu – PR – Brasil. Encontro de Física 2011, 2011.
15. VIEIRA, L. H.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G. Estudo das transformações de fase na liga Cu-9%Al-6%Ag-6%Mn. Araraquara – SP – Brasil. XXIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2011.
16. VIEIRA, L. H.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G. Estudo da cinética isotérmica de envelhecimento das ligas Cu-9%Al e Cu-9%Al-6%Ag. Araraquara – SP – Brasil. XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2010.

17. VIEIRA, L. H.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G. Estudo das transformações de fase nas ligas Cu-9%Al e Cu-9%Al-6%Ag. São José do Rio Preto – SP – Brasil. XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2009.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

1. 25th North American Catalysis Society Meeting, 2017. Denver – CO, EUA.
2. XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2016. Montevideo, Uruguai.
3. XII Encontro Regional de Catálise, 2016. Uberlândia – MG, Brasil.
4. 24th North American Catalysis Society Meeting, 2015. Pittsburgh – PA, EUA.
5. 18º Congresso Brasileiro de Catálise, 2015. Porto Seguro – BA, Brasil.
6. XI Encontro Regional de Catálise, 2014. Campinas – SP, Brasil.
7. Simpósio Internacional em Comemoração ao Ano Internacional da Cristalografia, 2014. Araraquara – SP, Brasil.
8. 17º Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013. Gramado – RS, Brasil.
9. XXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp (1ª fase), 2011. Araraquara – SP, Brasil.
10. XXII Congresso de Iniciação Científica da Unesp (1ª fase), 2010. Araraquara – SP, Brasil.
11. XL Semana da Química do Instituto de Química de Araraquara, 2010. Araraquara – SP, Brasil.
12. XXI Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 2009. São José do Rio Preto – SP, Brasil.
13. XXXIX Semana da Química do Instituto de Química de Araraquara, 2009. Araraquara – SP, Brasil.
14. XXXVIII Semana da Química do Instituto de Química de Araraquara, 2008. Araraquara – SP, Brasil.

Agradeço a Deus, que me iluminou durante esta caminhada.

Aos meus pais José Carlos e Regina, minha irmã Maria Cristina e meus avós Antônio (in memorian) e Maria (in memorian), por acreditarem e investirem em mim, que com cuidado e dedicação me deram, em muitos momentos, a esperança de seguir e a certeza de que não estou sozinho nesta caminhada.

À minha namorada Letícia, pessoa com quem amo partilhar todos os momentos. Minha companheira na ciência e na vida, que me traz paz na correria de cada dia.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Leandro Martins pela orientação e disponibilidade em ajudar no desenvolvimento do trabalho. Foi uma honra e me orgulho da oportunidade de aprender com você durante esses anos.

Ao Dr. Luiz G. Possato pela amizade e pelas ótimas sugestões e colaboração para este trabalho. Sem a ajuda do Luiz, muito do que é apresentado nessa tese não seria possível.

Aos companheiros do Grupo de Pesquisa em Catálise, Me. Mariana V. Rodrigues, Me. Thiago H. de Abreu, Me. Gabriel L. Catuzo e Dra. Laura L. da Silva. Com vocês, a pausa entre um parágrafo e outro de produção melhora tudo que tenho produzido na vida.

Ao Prof. Dr. Christopher W. Jones pela oportunidade de estágio em seu grupo de pesquisa no Instituto de Tecnologia da Geórgia. Sem dúvidas foi um período de muito aprendizado e trabalho duro nos EUA, que me proporcionou um grande crescimento pessoal e profissional.

Ao Dr. Taylor P. Sulmonetti e Jason J. Lee pela paciência e por me ajudarem imensamente durante a fase de adaptação e também com os experimentos no Instituto de Tecnologia da Geórgia.

Ao Grupo de Físico-Química de Materiais, na pessoa do Prof. Dr. Celso V. Santilli, pela acessibilidade e colaboração durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Dr. Thiago F. Chaves pela amizade, conversas descontraídas e ótimos conselhos durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos servidores do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química, em especial a Zilda Donnangelo por toda a ajuda no dia a dia do laboratório de pesquisa.

Ao Instituto de Química de Araraquara, que forneceu toda a infraestrutura necessária para a realização do trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelo acesso as instalações para a realização de diversos experimentos. Cada visita ao LNLS, proporciona um aprendizado imensurável.

Aos amigos que fiz durante esses 10 anos de UNESP, com os quais compartilhei ótimos momentos.

A todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos de mim, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena.

À FAPESP pelo apoio financeiro durante o período (Processo 2014/20116-6).

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

RESUMO

A conversão catalítica em produtos de maior valor agregado é apresentada como alternativa interessante para a valorização do excesso de glicerol disponível como coproduto no processo de produção do biodiesel. Este estudo apresenta o desenvolvimento e o aplicação de um processo para a transformação eficiente do glicerol em ácido acrílico pela rota da desidratação oxidativa em única etapa, e glicerol em solketal pela rota da cetalização com acetona, utilizando catalisadores do tipo vanadossilicatos derivados de estruturas zeolíticas. Devido às propriedades oxidantes e ácidas únicas que surgem com a substituição isomórfica de vanádio em comparação ao alumínio, em estruturas zeolíticas, o projeto envolve o desenvolvimento de vanadossilicatos onde os sítios ativos apresentem características bifuncionais para a desidratação oxidativa do glicerol, ou seja, em uma primeira etapa desidratam o glicerol a acroleína e em uma segunda etapa oxidam a acroleína para produzir ácido acrílico. Outro aspecto avaliado foi a acidez dos sítios ativos necessária na cetalização do glicerol com acetona para a produção do solketal. Foram utilizadas estruturas zeolíticas lamelares com o intuito de possibilitar uma maior acessibilidade aos sítios ativos pelos reagentes. Dentre os materiais lamelares destaca-se a zeólita ITQ-6, de estrutura FER, que possui desempenho catalítico destacado em relação as zeólitas puramente microporosas e, portanto, foram os catalisadores desenvolvidos e investigados neste trabalho. Foram sintetizados dois tipos de materiais, sendo eles, vanadossilicatos, onde o precursor de vanádio foi adicionado a mistura de síntese, e silicatos impregnados com vanádio, onde foi realizada a impregnação via úmida de um sal de vanádio sobre os catalisadores seguida de calcinação. Foram aplicados aos materiais um amplo conjunto de técnicas que permitiram desvendar e entender os mecanismos de formação de vanadossilicatos, seu comportamento como catalisador na reação, a identificação e funcionalidade dos sítios ativos. Foram realizadas caracterizações estruturais, texturais e superficiais *ex situ* e *in situ*, entre elas, difração de raios X, fisissorção de nitrogênio, ressonância magnética nuclear de ^{29}Si , espectroscopias na região do UV-Visível e no infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia de absorção de raios X, dessorção a temperatura programada de amônia, termogravimetria e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Com estas informações foram, sistematicamente, estabelecidas as condições de operação durante a síntese e a atividade catalítica desses materiais. A combinação entre acessibilidade, alta dispersão, acidez moderada e alto potencial oxidativo dos sítios ativos nos materiais micro/mesoporosos V-ITQ-6, foram fatores determinantes no aumento considerável na produtividade de ácido acrílico para a desidratação oxidativa e, solketal para a cetalização, quando comparados aos vanadossilicatos puramente microporosos, V-FER, e ao pentóxido de vanádio não poroso.

Palavras-chave: glicerol; ácido acrílico; solketal; zeólita, vanádio, desidratação oxidativa, cetalização.

ABSTRACT

The catalytic conversion to higher value-added products is presented as an interesting alternative for the valorization of excess of glycerol available as a co-product in the biodiesel production process. This study presents the development and application of a process for the efficient transformation of glycerol into acrylic acid by single-step oxidative dehydration route, and glycerol into solketal by ketalization route, using vanadosilicate catalysts derived from zeolitic structures. Due to the unique oxidizing and acidic properties that arise with the isomorphic substitution of vanadium, compared to aluminum, in zeolitic structures, the work involves the development of vanadosilicates with the active sites presenting bi-functional characteristics for the oxidative dehydration of glycerol, where, in a first step dehydrate the glycerol to acrolein and in a second step oxidize the acrolein to produce acrylic acid. Another aspect evaluated was the acidity of the active sites required in the ketalization of glycerol with acetone to produce solketal. Lamellar zeolitic structures were used in order to allow greater accessibility to the active sites by the reagents. Among the lamellar materials, the ITQ-6 zeolite, with FER structure, has outstanding catalytic performance in relation to the purely microporous zeolites and, therefore, were the catalysts developed and investigated in this work. Two types of materials were synthesized, vanadosilicates, where the vanadium precursor was added to the synthesis mixture, and vanadium-impregnated silicates, where the wet impregnation of a vanadium salt was carried out on the catalysts followed by calcination. A wide range of techniques were applied to the materials that allowed to unveil and understand the mechanisms of formation of vanadosilicates, their behavior as a catalyst in the reaction, the identification and functionality of the active sites. Structural, textural and superficial characterizations were carried out *ex situ* and *in situ*, among them, X-ray diffraction, nitrogen physisorption, ^{29}Si nuclear magnetic resonance, spectroscopies in the UV-Visible region, in the infrared region with Fourier transform and X-ray absorption, temperature-programmed desorption of ammonia, thermogravimetry and X-ray photoelectron spectroscopy. With this information, the operating conditions were systematically established during the synthesis and catalytic activity of these materials. The combination of accessibility, high dispersion, moderate acidity and high oxidative potential of the active sites in the micro-mesoporous materials V-ITQ-6 were determinant factors in the considerable increase of acrylic acid productivity for oxidative dehydration and solketal productivity for ketalization, when compared to purely microporous vanadosilicates, V-FER, and non-porous vanadium pentoxide.

Keywords: glycerol; acrylic acid; solketal; zeolite; vanadium; oxidative dehydration; ketalization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** - (A) Esquema de reação para a produção de biodiesel a partir da transesterificação de triglicerídeos com metanol, destacando-se as principais matérias-primas utilizadas no processo. (B) Produção mundial de biodiesel no período de 2002-2017 e estimativa de produção para o período 2018-2026. (C) Classificação dos 10 países que mais produziram biodiesel em 2016. (D) Glicerol disponível no mercado no período de 2006-2017 e estimativa de disponibilidade entre 2018-2024. 24
- Figura 2** - (A) Lucro obtido com a produção de combustíveis a partir do petróleo comparado ao lucro da produção de biodiesel com ou sem a valorização do coproduto glicerol. (B) Preço e demanda de mercado dos principais produtos derivados do glicerol. 25
- Figura 3** - Principais produtos obtidos para a valorização do glicerol e catalisadores comumente utilizados durante o processo. 27
- Figura 4** - Esquema de reação para a conversão do glicerol em 1,2-propanodiol. 28
- Figura 5** - Esquema de reação para a conversão do glicerol em 1,3-propanodiol. 30
- Figura 6** - Esquema de reação para a conversão de glicerol em álcool alílico. 31
- Figura 7** - Esquema de reação para a conversão de glicerol em carbonato de glicerol. 32
- Figura 8** - Esquema de reação para a conversão de glicerol em ácido láctico. 34
- Figura 9** - Esquema de reação para a conversão de glicerol em epícloridrina. 35
- Figura 10** - (A) Esquema de reação para a eterificação do glicerol com o isobuteno. (B) Esquema de reação para a esterificação do glicerol com o ácido acético. (C) Esquema de reação para a cetalização do glicerol com a acetona. 37
- Figura 11** - Esquema de reação para a conversão de glicerol em epícloridrina. 39
- Figura 12** - Mecanismos de formação de coque do tipo poliglicóis (A) e poliaromáticos (B) durante a desidratação do glicerol. 43
- Figura 13** - Distribuição de coque sobre zeólitas hierárquicas produzidas a partir do processo de (A) desilicalização e (B) esfoliação a partir de um precursor lamelar. 46
- Figura 14** - Mecanismo simplificado de Mars Van Krevelen para a oxidação da acroleína em ácido acrílico. 48
- Figura 15** - (a) Potencial de aquecimento global (PAG), (b) demanda de energia cumulativa (DEC) e (c) custos operacionais (CO) para os processos (A) P1, P2, (B) P3, (C) P4 e (D) P5. 53

Figura 16 - (a) Potencial de aquecimento global (PAG), (b) demanda de energia cumulativa (DEC) e (c) custos operacionais (CO) para os processos (A) P6, (B) P7 e (C) P8. Economia de recursos gerada pelos processos individuais de valorização do glicerol, e nas biorefinarias 1 e 2.	54
Figura 17 - Unidades de construção secundárias, estruturas tridimensionais e diâmetro de poros das zeólitas faujasita, X, Y, ZSM-12, ZSM-5, silicalite-1, theta-1 e ZSM-22.	56
Figura 18 - Mecanismos de formação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis nas zeólitas.	57
Figura 19 - Representação esquemática dos efeitos da seletividade de forma em zeólitas para (A) o desproporcionamento do tolueno em p-xileno sobre HZSM-5 e (B) o desproporcionamento do m-xileno sobre HMOR.	58
Figura 20 - Representação esquemática dos tratamentos pós-síntese do precursor lamelar MCM-22(P).	59
Figura 21 - Representação esquemática dos tratamentos pós-síntese do precursor lamelar MCM-22(P).	61
Figura 22 - Modelos propostos para os sítios de vanádio em vanadossilicatos em (a) ref. 168, (b) ref. 171 e (c) ânion vanado(IV)silicato no mineral <i>haradaite</i>	65
Figura 23 - Difratomogramas de raios X para o precursor lamelar, [V]-PreFer, e os catalisadores [V]-FER e [V]-ITQ-6 nas razões Si/V utilizadas na mistura de síntese iguais a (a) 15, (b) 25 e (c) 40.	74
Figura 24 - Modelos estruturais propostos para o precursor lamelar [V]-PreFER(25) e a zeólita [V]-FER(25).	75
Figura 25 - (A) Difratomogramas de raios X da região de difração no plano de difração (200), (B) evolução da intensidade do pico de difração do plano (200) com a temperatura e (C) compostos formados, acompanhados por espectrometria de massas, durante a calcinação do precursor lamelar, PreFER, para uma (a) amostra puramente silícica e nas razões Si/V utilizadas na mistura de síntese iguais a (b) 40, (c) 25 e (d) 15.	76
Figura 26 - Difratomogramas de raios X refinados pelo método de Le Bail para as amostras (a) Si-PreFER, (b) Si-FER, (c) [V]-PreFER(40), (d) [V]-FER(40), (e) [V]-PreFER(25), (f) [V]-FER(25), (g) [V]-PreFER(15), (h) [V]-FER(15).	78
Figura 27 - (A) Isotermas de fisissorção de N ₂ e (B) distribuição do volume de poros para (a) [V]-ITQ-6(15), (b) [V]-ITQ-6(25), (c) [V]-ITQ-6(40), (d) [V]-FER(15), (e) [V]-FER(25) e (f) [V]-FER(40).	79

Figura 28 - Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si utilizando <i>magic-angle spinning</i> (MAS) com polarização direta (DP) para (a) [V]-FER(25) e (b) [V]-ITQ-6(25).....	80
Figura 29 - Espectros na região do infravermelho para os catalisadores desidratados a 400 °C.	81
Figura 30 - Espectros na região do infravermelho para as referências Si-FER e Si-ITQ-6, os precursores lamelares [V]-PreFER e os catalisadores [V]-FER e [V]-ITQ-6 nas diferentes razões Si/V estudadas.	82
Figura 31 - Espectros na região do UV-Visível para as razões Si/V de síntese iguais a (A) 15, (B) 25 e (C) 40, dos materiais (a) [V]PreFER, (b) [V]-FER e (c) [V]-ITQ-6 e (D) modelos para as diferentes coordenações de vanádio observadas.....	83
Figura 32 - Espectros de absorção de raios X na região do XANES para os catalisadores de razão Si/V de síntese igual a 25 e para padrões de vanádio.	85
Figura 33 - Perfis para a dessorção a temperatura programada de NH_3 para as estruturas (A) puramente microporosas, [V]-FER, e para as estruturas (B) micro/mesoporosas, [V]-ITQ-6	85
Figura 34 - Conversão de glicerol em função do tempo para diferentes condições de temperatura e atmosfera de reação nos catalisadores [V]-FER(25) (em vermelho) e [V]-ITQ-6(25) (em preto).	87
Figura 35 - Rendimentos de ácido acrílico durante a desidratação oxidativa do glicerol em uma única etapa obtidos em função da temperatura para (a) [V]-FER(25) e (b) [V] ITQ 6(25) e em função da atmosfera de reação para (c) [V]-FER(25) e (d) [V]-ITQ-6(25).....	87
Figura 36 - Espectros na região do UV-Vis para os catalisadores (a) [V]-FER(25) em diferentes atmosferas e (b) [V]-ITQ-6(25) em diferentes temperaturas. XPS da amostra [V]-FER(25) após a reação em temperatura de (c) 290 °C e (d) 350 °C.....	88
Figura 37 - Rendimento para os produtos condensáveis durante a desidratação oxidativa do glicerol sobre os catalisadores [V]-FER e [V]-ITQ-6 nas diferentes razões Si/V de síntese estudadas.	89
Figura 38 - Produtividade específica média (mol de ác. acrílico por mol de vanádio por segundo) em 6 h de reação para os catalisadores [V]-FER e [V]-ITQ-6 nas diferentes razões Si/V de síntese durante a desidratação oxidativa do glicerol. ...	89
Figura 39 - (A) Espectros no infravermelho para adsorção de piridina a 25°C dos catalisadores [V]-FER(25) e [V]-ITQ-6(25). (B) Mecanismo proposto para a formação de sítios de Brønsted na superfície dos vanadossilicatos após tratamento com vapor de água.	

(B) Mecanismo proposto para a formação preferencial de acroleína sobre os vanadossilicatos na etapa de desidratação.	90
Figura 40 - (A) Difrátogramas de raios X para o precursor lamelar, Si-PreFER, e para os suportes Si-FER e Si-ITQ-6. (B) Difrátogramas de raios X para os catalisadores (a) [1V]Si-FER, (b) [5V]Si-FER e (c) [10V]Si-FER. (C) Difrátogramas de raios X para os catalisadores (a) [1V]Si-ITQ-6, (b) [5V]Si-ITQ-6 e (c) [10V]Si-ITQ-6. Circunferências em cinza marcam as posições referentes aos picos de difração da fase cristalina V_2O_5	92
Figura 41 - Isotermas de fisissorção de N_2 e distribuição do volume de poros para os suportes (A,B) e para os catalisadores impregnados (C,D) [1V] Si-ITQ-6 (a), [5V] Si-ITQ-6 (b), [10V] Si-ITQ-6 (c), [1V]Si-FER (d), [5V]Si-FER (e) and [10V]Si-FER (f). 94	94
Figura 42 - Representação dos diferentes canais da estrutura FER.....	95
Figura 43 - (A) Espectros na região do infravermelho para as amostras desidratadas a 350 °C (B) Absorbância no infravermelho dos grupos silanol isolados (símbolos preenchidos) e dos grupos silanol próximos interagindo por ligações de hidrogênio (símbolos abertos) para os catalisadores Si-FER (em azul) e Si-ITQ-6 (em preto).	96
Figura 44 - Perfis de redução a temperatura programada para os catalisadores impregnados e o pentóxido de vanádio.	97
Figura 45 - Espectros na região do UV-Visível com refletância difusa para os catalisadores impregnados com suporte Si-FER e Si-ITQ-6.	98
Figura 46 - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES na borda K de absorção do vanádio para o óxido padrão (a) V_2O_5 e as amostras impregnadas (b) [1V]Si-FER, (c) [5V]Si-FER, (d) [10V]Si-FER, (e) [1V]Si-ITQ-6, (f) [5V]Si-ITQ-6 e (g) [10V]Si-ITQ-6. (B) Espectros de EXAFS para o padrão V_2O_5 e as amostras impregnadas no suporte tridimensional (a) Si-FER e no lamelar (b) Si-ITQ-6, e as respectivas transformadas de Fourier para amostras impregnadas em (c) Si-FER e (d) Si-ITQ-6.	99
Figura 47 - Comparação entre os espectros experimentais filtrados de EXAFS e o ajuste teórico para a primeira esfera de coordenação dos catalisadores V_2O_5 , [5V]Si-FER e [5V]Si-ITQ-6.	101
Figura 48 - Perfis para a dessorção de amônia a temperatura programada nos catalisadores impregnados com suporte Si-FER e Si-ITQ-6.	102
Figura 49 - Etapas simplificadas da oxidação seletiva do metanol para formação de formaldeído e regeneração do sítio catalítico.	103

- Figura 50** - Espectros na região do infravermelho para altos números de onda das amostras (A) [5V]Si-ITQ-6 and (B) [5V]Si-FER durante 1 h de reação do metanol a (a) 70, (b) 150, (c) 250 and (d) 350 °C em ar. 104
- Figura 51** - Espectros na região do infravermelho para baixos números de onda das amostras (A) [5V]Si-ITQ-6 and (B) [5V]Si-FER durante 1 h de reação do metanol a (a) 70, (b) 150, (c) 250 and (d) 350 °C em ar. 105
- Figura 52** - Evolução com o tempo do sinal correspondente as espécies V-OCH₃ em relação ao sinal total das espécies Si-OCH₃ na superfície dos catalisadores..... 106
- Figura 53** - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES coletados a cada 1,5 minutos, durante a oxidação do metanol, do catalisador V₂O₅, em ciclos alternados de reação em atmosfera inerte e oxidação de 30 minutos cada um. (B) Especificação do vanádio no catalisador V₂O₅ durante os ciclos de reação em atmosfera inerte e reoxidação..... 108
- Figura 54** - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES coletados a cada 1,5 minutos, durante a oxidação do metanol, do catalisador [5V]Si-FER, em ciclos alternados de reação em atmosfera inerte e oxidação de 30 minutos cada um. (B) Especificação do vanádio no catalisador [5V]Si-FER durante os ciclos de reação em atmosfera inerte e reoxidação. 109
- Figura 55** - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES coletados a cada 1,5 minutos, durante a oxidação do metanol, do catalisador [5V]Si-ITQ-6, em ciclos alternados de reação em atmosfera inerte e oxidação de 30 minutos cada um. (B) Especificação do vanádio no catalisador [5V]Si-ITQ-6 durante os ciclos de reação em atmosfera inerte e reoxidação. 110
- Figura 56** - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES coletados a cada 1,5 minutos, durante a oxidação do metanol, do catalisador V₂O₅, em ciclos alternados de reação em atmosfera oxidante e oxidação de 30 minutos cada um. (B) Especificação do vanádio no catalisador V₂O₅ durante os ciclos de reação em atmosfera oxidante e reoxidação..... 111
- Figura 57** - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES coletados a cada 1,5 minutos, durante a oxidação do metanol, do catalisador [5V]Si-FER, em ciclos alternados de reação em atmosfera oxidante e oxidação de 30 minutos cada um. (B) Especificação do vanádio no catalisador [5V]Si-FER durante os ciclos de reação em atmosfera oxidante e reoxidação. 112
- Figura 58** - (A) Espectros de absorção de raios X na região de XANES coletados a cada 1,5 minutos, durante a oxidação do metanol, do catalisador [5V]Si-ITQ-6, em ciclos alternados de reação em atmosfera oxidante e oxidação de 30 minutos cada um. (B) Especificação do vanádio no catalisador [5V]Si-ITQ-6 durante os ciclos de reação em atmosfera oxidante e reoxidação. 113

Figura 59 - Distribuição de produtos formados durante as etapas de reação e reoxidação dos catalisadores V_2O_5 (em preto), [5V]Si-FER (em vermelho) e [5V]Si-ITQ-6 (em azul) em atmosferas inerte e oxidante, acompanhada por espectrometria de massas.	114
Figura 60 - Mecanismo proposto para a formação de éter dimetílico sobre sítios de vanádio adjacentes.....	115
Figura 61 - (a) Rendimentos de produtos condensáveis, (b) conversão de glicerol e rendimento para COX e (c) produtividade específica obtidos para os catalisadores durante a desidratação oxidativa do glicerol em uma única etapa.	116
Figura 62 - Conversão de glicerol durante a cetalização com acetona para os catalisadores de vanádio suportados em Si-FER e Si-ITQ-6.	118
Figura 63 - Atividade média dos catalisadores após 1 h de reação.	118
Figura 64 - Seletividade para os produtos da reação utilizando os catalisadores suportados em (A) Si-FER ([1V]Si-FER em cinza, [5V]Si-FER em vermelho e [10V]Si-FER em azul) e (B) Si-ITQ-6 ([1V]Si-ITQ-6 em cinza, [5V]Si-ITQ-6 em vermelho e [10V]Si-ITQ-6 em azul). As cores escuras representam seletividade para solketal e as cores claras seletividade para o acetal com anel de 6 membros.....	120
Figura 65 - Reusabilidade do catalisador [10V]Si-ITQ-6. Conversões foram medidas após 1 h em cada uso. O catalisador foi lavado utilizando (A) água ou (B) acetona após os usos.	121
Figura 66 - Mecanismo proposto para a cetalização do glicerol com acetona sobre catalisadores [V]Si-FER e [V]Si-ITQ-6.....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Catalisadores sólidos para a desidratação do glicerol à acroleína.	41
Tabela 2 - Efeito da alimentação de O ₂ na atividade de diferentes catalisadores durante a desidratação do glicerol.	45
Tabela 3 - Efeito da dopagem com metais nobres na atividade de diferentes catalisadores durante a desidratação do glicerol.	45
Tabela 4 - Catalisadores para desidratação oxidativa do glicerol em única etapa.	52
Tabela 5 - Variação nos parâmetros e volume de cela unitária dos precursores lamelares [V]-PreFER e dos vanadossilicatos microporosos [V]-FER.	77
Tabela 6 - Propriedades químicas e texturais dos catalisadores.	79
Tabela 7 - Frações Q ⁿ de átomos de Si obtidas por RMN de ²⁹ Si para os catalisadores.	80
Tabela 8 - Propriedades texturais dos catalisadores impregnados com vanádio.	95
Tabela 9 - Propriedades ácidas e consumo de H ₂ dos catalisadores impregnados com vanádio.	97
Tabela 10 - Resultados para o melhor ajuste do EXAFS para os catalisadores V ₂ O ₅ , [5V]Si-FER e [5V]Si-ITQ-6.	101
Tabela 11 - Informações sobre as etapas de reoxidação durante a reação do metanol.	114
Tabela 12 - Conversão do glicerol e seletividade de produtos para os suportes Si-FER e Si-ITQ-6, V ₂ O ₅ , H-BEA e H-ZSM-5.	119

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NaY: Zeólita Y na forma sódica

HZSM-5: zeólita ZSM-5 de estrutura MFI na forma protônica

MTBG: mono-tertbutil-glicerol

DTBG: ditertbutil-glicerol

TTBG: tritertbutil-glicerol

MAG: monoacetato de glicerol

DAG: diacetato de glicerol

TAG: triacetato de glicerol

H-BEA: zeólita beta na forma protônica

PAG: potencial de aquecimento global

DEC: demanda de energia cumulativa

CO: custos operacionais

MCM-22(P): precursor lamelar de estrutura zeolítica MWW

MCM-36: zeólita pilarizada de estrutura MWW

ITQ-2: zeólita esfoliada de estrutura MWW

PreFER: precursor lamellar da estrutura zeolítica FER

ITQ-36: zeólita pilarizada de estrutura FER

ITQ-6: zeólita esfoliada de estrutura FER

LNLS: Laboratório Nacional de Luz Sincrotron

XPD: *X-ray powder diffraction*

ICP-OES: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

ATR: *Attenuated Total Reflectance*

XANES: *X-ray Absorption Near Edge Structure*

EXAFS: *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*

XPS: *X-ray Photoelectron spectroscopy*

FWHM: *full width at half maximum*

FID: *flame ionization detector*

TCD: *thermal conductivity detector*

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

MAS: *magic angle spinning*

DP: *direct polarization*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	23
2. DESENVOLVIMENTO DO TEMA.....	24
2.1 Biocombustíveis: uma alternativa eficiente para o consumo de combustíveis fósseis	24
2.2 Oportunidades para o uso do glicerol advindo da produção do biodiesel.....	26
2.2.1 <i>Produção de 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol a partir do glicerol.....</i>	28
2.2.2 <i>Produção do álcool alílico a partir do glicerol</i>	30
2.2.3 <i>Produção do carbonato de glicerol a partir do glicerol.....</i>	32
2.2.4 <i>Produção do ácido láctico a partir do glicerol</i>	33
2.2.5 <i>Produção da epicloriglirina a partir do glicerol</i>	35
2.2.6 <i>Produção aditivos de combustível oxigenados a partir do glicerol.....</i>	36
2.2.7 <i>Produção da acroleína a partir do glicerol</i>	39
2.2.7.1 <i>Catalisadores para a desidratação do glicerol a acroleína</i>	40
2.2.7.2 <i>Mecanismos de formação e estratégias para inibição da desativação por coque</i>	43
2.2.8 <i>Produção do ácido acrílico a partir do glicerol</i>	46
2.2.8.1 <i>Catalisadores para a desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico</i>	48
2.2.9 <i>Perspectivas para a aplicação dos processos de valorização do glicerol em</i> <i>biorefinarias.....</i>	51
2.3 Zeólitas	55
2.3.1 <i>Zeólitas lamelares</i>	57
2.3.1.1 <i>Estrutura MWW</i>	59
2.3.1.2 <i>Estrutura FER</i>	60
2.3.2 <i>Substituição isomórfica em estruturas zeolíticas</i>	62
2.4 Vanadossilicatos	64
3. EXPERIMENTAL	66

3.1 Vanadossilicatos lamelares de estrutura FER.....	66
3.1.1 <i>Síntese dos materiais.....</i>	66
3.1.2 <i>Caracterização dos materiais</i>	67
3.1.3 <i>Testes catalíticos</i>	69
3.2 Silicatos lamelares de estrutura FER impregnados com vanádio	70
3.2.1 <i>Síntese dos materiais.....</i>	70
3.2.2 <i>Caracterização dos materiais</i>	71
3.2.3 <i>Testes catalíticos</i>	72
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.1 Vanadossilicatos lamelares de estrutura FER.....	74
4.1.1 <i>Caracterização dos materiais</i>	74
4.1.2 <i>Atividade catalítica na desidratação oxidativa do glicerol</i>	86
4.2 Silicatos lamelares de estrutura FER impregnados com vanádio	92
4.2.1 <i>Caracterização dos materiais</i>	92
4.2.2 <i>Avaliação in situ da dinâmica redox dos sítios de vanádio durante reações de oxidação seletiva</i>	103
4.2.3 <i>Atividade catalítica na desidratação oxidativa do glicerol</i>	115
4.2.4 <i>Atividade catalítica na cetalização do glicerol com acetona</i>	117
5. CONCLUSÕES.....	122
5.1 Vanadossilicatos lamelares.....	122
5.2 Silicatos lamelares impregnados com vanádio	122
5.3 Perspectivas futuras.....	123
REFERÊNCIAS	124
APÊNDICES	138

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A produção de biodiesel tem se amplificado mundialmente nos últimos anos. Diferentemente do etanol, biocombustível cuja a produção está, quase que, totalmente concentrada no Brasil e EUA, o biodiesel tem despertado o interesse comercial de diversos países, que apesar de possuírem legislações próprias para o consumo, apresentam uma tendência comum de aumento anual na porcentagem do composto a ser misturada no diesel derivado de fontes petroquímicas. Com capacidade de ser produzido através de uma vasta gama de matérias primas, o biodiesel é sintetizado a partir de gorduras de origem animal ou vegetal na presença de metanol e um catalisador alcalino. Além do biocombustível, no processo também são geradas moléculas de glicerol, que correspondem a aproximadamente 10% em massa do total de produtos. O excesso de glicerol disponível no mercado advindo da produção do biodiesel tem despertado o interesse como possível matéria-prima na síntese de compostos de alto valor agregado e com alta demanda na indústria química, como o ácido acrílico, ácido láctico, epicloridrina, aditivos de combustível, entre outros. Muitos trabalhos com foco na valorização do glicerol têm sido desenvolvidos após a consolidação do biodiesel no mercado, porém estudos adicionais ainda são necessários até o desenvolvimento de catalisadores que otimizem o processo viabilizando a aplicação em larga escala.

As oportunidades em relação a valorização do glicerol acima mencionadas e os materiais apresentados para aplicação como potenciais catalisadores nessas reações, reportados na literatura até o momento, motivaram o desenvolvimento deste trabalho que tem como objetivo principal o desenvolvimento de vanadossilicatos lamelares derivados de estruturas zeolíticas, por meio de síntese direta ou incorporação pós-síntese, seletivos na desidratação oxidativa do glicerol para a produção de ácido acrílico em única etapa e para a cetalização do glicerol com acetona para produção de solketal. Através deste estudo busca-se desenvolver uma metodologia de síntese adequada para a substituição isomórfica do vanádio por átomos de silício na estrutura zeolítica, desvendar as propriedades e avaliar a estabilidade da estrutura dos novos materiais sintetizados, entender as etapas de formação e a coordenação de diferentes espécies de vanádio na superfície, avaliar as propriedades ácidas e redox dos sítios ativos gerados, assim como, determinar as condições ideais para alcançar a produtividade máxima dos compostos de interesse e propor mecanismos de reação para estes catalisadores com base nos resultados observados pelo conjunto de técnicas *ex situ* e *in situ* aplicados.

5. CONCLUSÕES

5.1 Vanadossilicatos lamelares

Os vanadossilicatos, contendo o sal precursor de vanádio na mistura de síntese, foram sintetizados na primeira etapa do trabalho. As caracterizações estruturais por difração de raios X, isothermas de fisissorção de nitrogênio, ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e espectroscopia no infravermelho apresentaram materiais característicos das estruturas FER e ITQ-6. O vanádio foi incorporado a estrutura em posições tetraédricas e apresentando estado de oxidação $5+$, como apresentado pelos resultados de espectroscopias na região do UV-Visível e absorção de raios X na região de XANES. Os materiais apresentaram boa estabilidade como catalisadores durante a desidratação oxidativa do glicerol em diferentes condições de temperatura e atmosfera de reação. Foi observado que as condições ideais de reação para esses materiais são 350°C e atmosfera composta somente de O_2 , onde eles apresentaram entre 30 e 40 % de rendimento para ácido acrílico. Comparando a produtividade de ácido acrílico por mol de vanádio na estrutura pode-se observar o efeito da acessibilidade nas zeólitas lamelares em relação as zeólitas puramente microporosas. Através de observações sobre os tipos de sítio ácido presentes nos catalisadores, por adsorção de moléculas de piridina, concluiu-se que a dissociação da água alimentada juntamente com o glicerol durante o processo bloqueou os sítios de Lewis para o reagente e induziu a formação de sítios de Brønsted que foram responsáveis pela formação de acroleína na etapa de desidratação, que foi posteriormente oxidada em ácido acrílico.

5.2 Silicatos lamelares impregnados com vanádio

Os catalisadores de óxidos de vanádio suportados em estruturas silícicas microporosa, Si-FER, e lamelares, Si-ITQ-6, foram sintetizados. Ambos os suportes apresentaram elevada estabilidade estrutural após a impregnação de até 10% em massa de vanádio sobre a superfície. Pelas diversas técnicas de caracterização empregadas notou-se que para os materiais suportados em Si-FER, a partir de 5% de vanádio na estrutura aglomerados de V_2O_5 começam a ser formados, prejudicando a propriedades catalíticas desses materiais, enquanto nos suportados na estrutura lamelar Si-ITQ-6 esses aglomerados começam a ser formados somente a partir de 10% de vanádio na estrutura. Foi observado que a alta dispersão e acessibilidade das espécies ativas nos materiais lamelares facilita a

reoxidação dos sítios durante as reações. Para a desidratação oxidativa do glicerol em uma etapa os catalisadores se mostraram eficientes no rendimento para ácido acrílico, porém com uma produtividade por sítio inferior aos vanadossilicatos avaliados na primeira parte do trabalho. Para a cetalização do glicerol com acetona o efeito da acessibilidade e espécies ativas bem dispersas nos catalisadores preparados a partir do suporte Si-ITQ-6 destacou a atividade catalítica desses materiais em relação aos preparados a partir do suporte Si-FER, com rendimentos para solketal acima de 90%.

5.3 Perspectivas futuras

As informações obtidas durante o processo de preparação dos catalisadores derivados de precursores lamelares, como a desorganização parcial das lâminas durante a calcinação e posterior reorganização, tornam-se importantes de maneira que processos de exfoliação simplificados e menos agressivos a estrutura podem ser desenvolvidos explorando essa propriedade, que não demandem a utilização de grandes quantidades de compostos como o brometo de cetiltrimetilamônio e hidróxido de tetrapropilamônio, que encarecem consideravelmente a produção dos materiais ITQ-6. Outro aspecto importante a se destacar, seria o aumento na velocidade espacial e também a utilização de soluções mais concentradas de glicerol durante os testes catalíticos, e que, caso mostrem bons resultados, aproximariam o processo de uma possível aplicação industrial.

REFERÊNCIAS

- 1 KOONIN, S.E. Getting serious about biofuels. **Science**, v. 311, n. 5760, p. 435, 2006.
- 2 MA, F.R.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.
- 3 KATRYNIOK, B.; et al. Recent Developments in the Field of Catalytic Dehydration of Glycerol to Acrolein. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 8, p. 1819–1834, 2013.
- 4 KATRYNIOK, B.; et al. A long-life catalyst for glycerol dehydration to acrolein. **Green Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 1922–1925, 2010.
- 5 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.
- 6 QUISPE, C.A.G.; et al. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.
- 7 OECD-FAO Agricultural Outlook 2016-2025, 2016.
- 8 MOTA, C.J.A.; et al. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.
- 9 LARI, G.M.; et al. Environmental and economical perspectives of a glycerol biorefinery. **Energy and Environmental Science**, v. 11, n. 5, p. 1012–1029, 2018.
- 10 SCHULTZ, E.L.; et al. The glycerol biorefinery: a purpose for Brazilian biodiesel production. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, v. 1, n. 1, p. 1–9, 2014.
- 11 WANG, Y.; WU, C. Forecasting energy market volatility using GARCH models: Can multivariate models beat univariate models? **Energy Economics**, v. 34, n. 6, p. 2167–2181, 2012.
- 12 ARDI, M.S.; et al. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1164–1173, 2015.
- 13 DA SILVA, M.J.; et al. SnF₂-catalyzed glycerol ketalization: A friendly environmentally process to synthesize solketal at room temperature over on solid and reusable Lewis acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 828–835, 2017.
- 14 TRIFOI, A.R.; et al. 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.
- 15 VASILIADOU, E.S.; et al. Synthesis and performance of highly dispersed Cu/SiO₂ catalysts for the hydrogenolysis of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 145, p.

108–119, 2014.

16 GARCÍA-FERNÁNDEZ, S.; et al. New approaches to the Pt/WO_x/Al₂O₃ catalytic system behavior for the selective glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol. **Journal of Catalysis**, v. 323, p. 65–75, 2015.

17 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.

18 LEN, C.; LUQUE, R. Continuous flow transformations of glycerol to valuable products: an overview. **Sustainable Chemical Processes**, v. 2, n. 1, p. 1, 2014.

19 HUANG, L.; et al. Continuous production of 1,2-propanediol by the selective hydrogenolysis of solvent-free glycerol under mild conditions. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 83, n. 12, p. 1670–1675, 2008.

20 PEROSA, A.; TUNDO, P. Selective hydrogenolysis of glycerol with raney nickel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 23, p. 8535–8537, 2005.

21 SCHMIDT, S.R.; et al. Selective Conversion of Glycerol to Propylene Glycol Over Fixed Bed Raney® Cu Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 15–18, p. 1214–1216, 2010.

22 MIYAZAWA, T.; et al. Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol catalyzed by a heat-resistant ion-exchange resin combined with Ru/C. **Applied Catalysis A: General**, v. 329, p. 30–35, 2007.

23 ROY, D.; et al. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition. **Catalysis Today**, v. 156, n. 1–2, p. 31–37, 2010.

24 BALARAJU, M.; et al. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1, 2 Propanediol Over Cu–ZnO Catalysts. **Catalysis Letters**, v. 126, n. 1–2, p. 119–124, 2008.

25 AKIYAMA, M.; et al. Dehydration–hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure. **Applied Catalysis A: General**, v. 371, n. 1–2, p. 60–66, 2009.

26 D'HONDT, E.; et al. Catalytic glycerol conversion into 1,2-propanediol in absence of added hydrogen. **Chemical Communications**, v. 0, n. 45, p. 6011, 2008.

27 ZHU, S.; et al. Promoting effect of boron oxide on Cu/SiO₂ catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol. **Journal of Catalysis**, v. 303, p. 70–79, 2013.

28 PAPANIKOLAOU, S. High production of 1,3-propanediol from industrial glycerol by a newly isolated *Clostridium butyricum* strain. **Journal of Biotechnology**, v. 77, n. 2–3, p. 191–208, 2000.

29 LEE, C.S.; et al. A review: Conversion of bioglycerol into 1,3-propanediol via biological and chemical method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 963–972, 2015.

30 VIVEK, N.; et al. Biological valorization of pure and crude glycerol into 1,3-propanediol

- using a novel isolate *Lactobacillus brevis* N1E9.3.3. **Bioresource Technology**, v. 213, p. 222–230, 2016.
- 31 DENG, C.; et al. Ir–Re alloy as a highly active catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 3, p. 1540–1547, 2015.
- 32 GARCÍA-FERNÁNDEZ, S.; et al. The role of tungsten oxide in the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Pt/WO_x/Al₂O₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 260–272, 2017.
- 33 SOARES, A.V.H.; et al. A study of glycerol hydrogenolysis over Ru–Cu/Al₂O₃ and Ru–Cu/ZrO₂ catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 415, p. 27–36, 2016.
- 34 ARDILA, A.N.; et al. Glycerol hydrodeoxygenation to 1,2-propanediol catalyzed by CuPd/TiO₂-Na. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 219, p. 658–671, 2017.
- 35 NAKAGAWA, Y.; et al. Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 272, n. 2, p. 191–194, 2010.
- 36 NAKAGAWA, Y.; et al. Solid acid co-catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Ir-ReO_x/SiO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 433–434, p. 128–134, 2012.
- 37 ARUNDHATHI, R.; et al. Highly Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol over a Boehmite-Supported Platinum/Tungsten Catalyst. **ChemSusChem**, v. 6, n. 8, p. 1345–1347, 2013.
- 38 COQ, B.; et al. Hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyls: Acrolein hydrogenation on Group VIII metal catalysts. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 78, n. 2, p. 211–226, 1993.
- 39 GRÜNERT, W.; et al. Structural Properties of Ag/TiO₂ Catalysts for Acrolein Hydrogenation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 18, p. 5709–5717, 2004.
- 40 Bron, M.; Teschner, D.; et al. Silver as acrolein hydrogenation catalyst: intricate effects of catalyst nature and reactant partial pressures. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 27, p. 3559–3569, 2007.
- 41 MOHR, C.; et al. Gold Catalysts for the Partial Hydrogenation of Acrolein. **Chemical Engineering & Technology**, v. 23, n. 4, p. 324–328, 2000.
- 42 LARI, G.M.; et al. Bifunctional Hierarchical Zeolite-Supported Silver Catalysts for the Conversion of Glycerol to Allyl Alcohol. **ChemCatChem**, v. 9, n. 12, p. 2195–2202, 2017.
- 43 ARESTA, M.; et al. Valorization of bio-glycerol: New catalytic materials for the synthesis of glycerol carbonate via glycerolysis of urea. **Journal of Catalysis**, v. 268, n. 1, p. 106–114, 2009.
- 44 FUJITA, S.; et al. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea using zinc-

containing solid catalysts: A homogeneous reaction. **Journal of Catalysis**, v. 297, p. 137–141, 2013.

45 SIMANJUNTAK, F.S.H.; et al. CaO-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate: Isolation and characterization of an active Ca species. **Applied Catalysis A: General**, v. 401, n. 1–2, p. 220–225, 2011.

46 LARI, G.M.; et al. Design of a technical Mg–Al mixed oxide catalyst for the continuous manufacture of glycerol carbonate. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 31, p. 16200–16211, 2017.

47 LARI, G.M.; et al. Gas-Phase Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone over Tailored Iron Zeolites. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 3, p. 1453–1461, 2015.

48 LARI, G.M.; et al. Environmental Science Environmental and economic assessment of lactic acid production from glycerol using cascade bio-and chemocatalysis. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 2, p. 379–676, 2015.

49 LARI, G.M.; et al. Deactivation mechanisms of tin-zeolites in biomass conversions. **Green Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 1249–1260, 2016.

50 LARI, G.M.; et al. Glycerol oxidehydration to pyruvaldehyde over silver-based catalysts for improved lactic acid production. **Green Chemistry**, v. 18, n. 17, p. 4682–4692, 2016.

51 LARI, G.M.; et al. Towards sustainable manufacture of epichlorohydrin from glycerol using hydrotalcite-derived basic oxides. **Green Chemistry**, v. 20, n. 1, p. 148–159, 2018.

52 RAHMAT, N.; et al. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 3, p. 987–1000, 2010.

53 IZQUIERDO, J.F.; et al. Fuel additives from glycerol etherification with light olefins: State of the art. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 9, p. 6717–6724, 2012.

54 KLEPÁČOVÁ, K.; et al. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. **Applied Catalysis A: General**, v. 328, n. 1, p. 1–13, 2007.

55 MELERO, J.A.; et al. Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas. **Applied Catalysis A: General**, v. 346, n. 1–2, p. 44–51, 2008.

56 XIAO, L.; et al. Enhanced performance of HY zeolites by acid wash for glycerol etherification with isobutene. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, n. 1–2, p. 88–95, 2011.

57 FERREIRA, P.; et al. Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY zeolite. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 5, p. 481–484, 2009.

58 LIU, X.; et al. Esterification of glycerol with acetic acid using double SO₃H-functionalized

ionic liquids as recoverable catalysts. **Green Chemistry**, v. 13, n. 3, p. 697, 2011.

59 ZHU, S.; et al. Design of a highly active silver-exchanged phosphotungstic acid catalyst for glycerol esterification with acetic acid. **Journal of Catalysis**, v. 306, p. 155–163, 2013.

60 ZHU, S.; et al. Production of bioadditives from glycerol esterification over zirconia supported heteropolyacids. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 45–51, 2013.

61 DA SILVA, C.X.A.; et al. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. **Green Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 38–41, 2009.

62 MOTA, C.J.A.; et al. Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2733–2736, 2010.

63 STAWICKA, K.; et al. The Role of Brønsted and Lewis Acid Sites in Acetalization of Glycerol over Modified Mesoporous Cellular Foams. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 30, p. 16699–16711, 2016.

64 LI, L.; et al. Highly-efficient conversion of glycerol to solketal over heterogeneous Lewis acid catalysts. **Green Chemistry**, v. 14, n. 6, p. 1611, 2012.

65 DEUTSCH, J.; et al. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. **Journal of Catalysis**, v. 245, n. 2, p. 428–435, 2007.

66 DA SILVA, C.X.A.; MOTA, C.J.A. The influence of impurities on the acid-catalyzed reaction of glycerol with acetone. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 8, p. 3547–3551, 2011.

67 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.

68 SUN, D.; et al. Glycerol as a potential renewable raw material for acrylic acid production. **Green Chemistry**, v. 19, n. 14, p. 3186–3213, 2017.

69 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.

70 KINAGE, A.K.; et al. Selective conversion of glycerol to acetol over sodium-doped metal oxide catalysts. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 7, p. 620–623, 2010.

71 BANDOSZ, T.J.; et al. Chemical and structural properties of clay minerals modified by inorganic and organic material. **Clay Minerals**, v. 27, p. 435–444, 1992.

72 CARRIÇO, C.S.; et al. Efficiency of zeolite MCM-22 with different SiO₂/Al₂O₃ molar ratios in gas phase glycerol dehydration to acrolein. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 181, p. 74–82, 2013.

73 ATIA, H.; et al. Influence of alkaline metal on performance of supported silicotungstic acid catalysts in glycerol dehydration towards acrolein. **Applied Catalysis A: General**, v. 393,

n. 1–2, p. 331–339, 2011.

74 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.

75 JIA, C.-J.; et al. Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 269, n. 1, p. 71–79, 2010.

76 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.

77 DECOLATTI, H.P.; et al. Dehydration of glycerol to acrolein using H-ZSM5 zeolite modified by alkali treatment with NaOH. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 204, p. 180–189, 2015.

78 KIM, Y.T.; et al. 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.

79 DOS SANTOS, M.B.; et al. Reduced coke formation during the gas phase oxidative dehydration of glycerol over ferrierite zeolites synthesized in fluoride medium. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 223, p. 105–113, 2016.

80 GU, Y.; et al. Study on the influence of channel structure properties in the dehydration of glycerol to acrolein over H-zeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 429–430, p. 9–16, 2012.

81 DALLA COSTA, B.O.; et al. Gas phase dehydration of glycerol over, lanthanum-modified beta-zeolite. **Applied Catalysis A: General**, v. 472, p. 53–63, 2014.

82 CARRIÇO, C.S.; et al. MWW-type catalysts for gas phase glycerol dehydration to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 334, p. 34–41, 2016.

83 CHAI, S.-H.; et al. Sustainable production of acrolein: gas-phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO₂ and SiO₂. **Green Chemistry**, v. 10, n. 10, p. 1087, 2008.

84 CHAI, S.-H.; et al. Sustainable production of acrolein: Preparation and characterization of zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid catalyst for gas-phase dehydration of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 353, n. 2, p. 213–222, 2009.

85 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.

86 TSUKUDA, E.; et al. Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 9, p. 1349–1353, 2007.

87 ATIA, H.; et al. Dehydration of glycerol in gas phase using heteropolyacid catalysts as

active compounds. **Journal of Catalysis**, v. 258, n. 1, p. 71–82, 2008.

88 TALEBIAN-KIAKALAEH, A.; et al. Gas phase selective conversion of glycerol to acrolein over supported silicotungstic acid catalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 300–312, 2016.

89 LIU, R.; et al. Highly selective and stable CsPW/Nb₂O₅ catalysts for dehydration of glycerol to acrolein. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, n. 12, p. 2174–2182, 2013.

90 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, 2007.

91 CECILIA, J.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.

92 MASSA, M.; 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.

93 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.

94 GU, Y.; et al. Selective conversion of glycerol to acrolein over supported nickel sulfate catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 301, p. 93–102, 2013.

95 KATRYNIOK, B.; et al. Regeneration of Silica-Supported Silicotungstic Acid as a Catalyst for the Dehydration of Glycerol. **ChemSusChem**, v. 5, n. 7, p. 1298–1306, 2012.

96 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.

97 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.

98 CHAI, S.-H.; et al. Sustainable production of acrolein: effects of reaction variables, modifiers doping and ZrO₂ origin on the performance of WO₃/ZrO₂ catalyst for the gas-phase dehydration of glycerol. **RSC Advances**, v. 4, n. 9, p. 4619–4630, 2014.

99 LIU, R.; et al. Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over HPW supported on Cs⁺ modified SBA-15. **Catalysis Today**, v. 233, p. 127–132, 2014.

100 WANG, F.; et al. 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.

101 MA, T.; et al. Pd-H₃PW₁₂O₄₀/Zr-MCM-41: An efficient catalyst for the sustainable dehydration of glycerol to acrolein. **Chemical Engineering Journal**, v. 294, p. 343–352, 2016.

- 102 DANOV, S.; et al. Gas-phase dehydration of glycerol over commercial Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 7, p. 1138–1146, 2015.
- 103 ICIS price report January 2014, 2014.
- 104 LIN, M.M. Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen. **Applied Catalysis A: General**, v. 207, n. 1–2, p. 1–16, 2001.
- 105 DE ANGELIS, F.; SGAMELLOTTI, A. Density functional study of the reppe carbonylation of acetylene. **Organometallics**, v. 19, n. 20, p. 4104–4116, 2000.
- 106 POWELL, P. **Principles of Organometallic Chemistry**. Springer, 2013.
- 107 CORNILS, B.; HERRMANN, W. **Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds**. Wiley, 1996.
- 108 HOLMES, S.A.; et al. Solid state chemistry of bulk mixed metal oxide catalysts for the selective oxidation of propane to acrylic acid. **Catalysis Today**, v. 67, n. 4, p. 403–409, 2001.
- 109 UEDA, W.; et al. Structural organization of catalytic functions in Mo-based oxides for propane selective oxidation. **Catalysis Today**, v. 96, n. 4, p. 235–240, 2004.
- 110 BOTELLA, P.; et al. Selective Oxidation of Propane to Acrylic Acid on MoVNbTe Mixed Oxides Catalysts Prepared by Hydrothermal Synthesis. **Catalysis Letters**, v. 74, n. 3/4, p. 149–154, 2001.
- 111 MARS, P.; VAN KREVELEN, D.W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 3, p. 41–59, 1954.
- 112 CALLAHAN, J.L.; GRASSELLI, R.K. A selectivity factor in vapor-phase hydrocarbon oxidation catalysis. **AIChE Journal**, v. 9, n. 6, p. 755–760, 1963.
- 113 THEOBALD, F.; et al. Redetermination of the crystal structure of $\text{Ce-Bi}_2\text{O}_{3.3}\text{MoO}_3$ by neutron diffraction and the catalytic oxidation of propene. **Materials Research Bulletin**, v. 20, p. 653–665, 1985.
- 114 CALLAHAN, J.L.; et al. Oxidation and Ammoxidation of Propylene over Bismuth Molybdate Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 9, n. 2, p. 134–142, 1970.
- 115 GRASSELLI, R.K.; BURRINGTON, J.D. Selective Oxidation and Ammoxidation of Propylene by Heterogeneous Catalysis. **Advances in Catalysis**, v. 30, p. 133–163, 1981.
- 116 GRASSELLI, R.K. Genesis of site isolation and phase cooperation in selective oxidation catalysis. **Topics in Catalysis**, v. 15, n. 2/4, p. 93–101, 2001.
- 117 GRASSELLI, R.K. Selective oxidation and ammoxidation of olefins by heterogeneous catalysis. **Journal of Chemical Education**, v. 63, n. 3, p. 216, 1986.
- 118 GRASSELLI, R.K.; et al. Multifunctionality of Active Centers in (Amm)oxidation

Catalysts: From Bi–Mo–Ox to Mo–V–Nb–(Te, Sb)–Ox. **Topics in Catalysis**, v. 23, n. 1/4, p. 5–22, 2003.

119 BRAZDIL, J.F.; et al. Redox kinetics of bismuth molybdate ammoxidation catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 66, n. 2, p. 347–367, 1980.

120 BURRINGTON, J.D.; et al. Surface intermediates in selective propylene oxidation and ammoxidation over heterogeneous molybdate and antimonate catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 87, n. 2, p. 363–380, 1984.

121 BURRINGTON, J.D.; GRASSELLI, R.K. Aspects of selective oxidation and ammoxidation mechanisms over bismuth molybdate catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 59, n. 1, p. 79–99, 1979.

122 MORO-OKA, Y.; UEDA, W. Multicomponent Bismuth Molybdate Catalyst: A Highly Functionalized Catalyst System for the Selective Oxidation of Olefin. **Advances in Catalysis**, v. 40, p. 233–273, 1994.

123 USHIKUBO, T.; et al. Ammoxidation of propane over catalysts comprising mixed oxides of Mo and V. **Journal of Catalysis**, v. 169, n. 1, p. 394–396, 1997.

124 OMATA, K.; et al. Direct Oxidative Transformation of Glycerol into Acrylic Acid over Phosphoric Acid-added W–V–Nb Complex Metal Oxide Catalysts. **Chemistry Letters**, v. 43, n. 4, p. 435–437, 2014.

125 OSHIHARA, K.; et al. Catalytic oxidative activation of light alkanes over Mo–V-based oxides having controlled surface. **Topics in Catalysis**, v. 15, n. 2/4, p. 153–160, 2001.

126 DELEPLANQUE, J.; et al. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 157, n. 1–4, p. 351–358, 2010.

127 SORIANO, M.D.; et al. Tungsten–Vanadium mixed oxides for the oxydehydration of glycerol into acrylic acid. **Green Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2954, 2011.

128 TICHÝ, J. Oxidation of acrolein to acrylic acid over vanadium–molybdenum oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 157, n. 1–2, p. 363–385, 1997.

129 CHIEREGATO, A.; et al. Glycerol oxydehydration into acrolein and acrylic acid over W–V–Nb–O bronzes with hexagonal structure. **Catalysis Today**, v. 197, n. 1, p. 58–65, 2012.

130 CHIEREGATO, A.; et al. Multielement Crystalline and Pseudocrystalline Oxides as Efficient Catalysts for the Direct Transformation of Glycerol into Acrylic Acid. **ChemSusChem**, v. 8, n. 2, p. 398–406, 2015.

131 SHEN, L.; et al. Gas phase oxydehydration of glycerol to acrylic acid over Mo/V and W/V oxide catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 168–177, 2014.

- 132 ANDRUSHKEVICH, T.; KUZNETSOVA, T. The active component of vanadium-molybdenum catalysts for the oxidation of acrolein to acrylic-acid. **Kinetics and Catalysis**, v. 27, n. 3, p. 571–578,
- 133 PESTANA, C.F.M.; et al. Oxidative Dehydration of Glycerol to Acrylic Acid over Vanadium-Impregnated Zeolite Beta. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 1, p. 100–105, 2013.
- 134 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.
- 135 CHIEREGATO, A.; et al. One-pot glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional catalysts: Focus on the influence of the reaction parameters in respect to the catalytic performance. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 150, p. 37–46, 2014.
- 136 YUN, Y.S.; et al. Rational Design of a Bifunctional Catalyst for the Oxydehydration of Glycerol: A Combined Theoretical and Experimental Study. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 1, p. 82–94, 2014.
- 137 PAULA, A.S.; et al. One-step oxidehydration of glycerol to acrylic acid using ETS-10-like vanadosilicates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 151–160, 2016.
- 138 LIU, R.; et al. Highly Efficient Production of Acrylic Acid by Sequential Dehydration and Oxidation of Glycerol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 21, p. 8667–8674, 2014.
- 139 LARI, G.M.; et al. Design of a technical Mg–Al mixed oxide catalyst for the continuous manufacture of glycerol carbonate. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 31, p. 16200–16211, 2017.
- 140 WANG, F.; et al. Catalytic Oxidative Dehydration of Glycerol over a Catalyst with Iron Oxide Domains Embedded in an Iron Orthovanadate Phase. **ChemSusChem**, v. 3, n. 12, p. 1383–1389, 2010.
- 141 CHIEREGATO, A.; et al. One-pot glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional catalysts: Focus on the influence of the reaction parameters in respect to the catalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150–151, p. 37–46, 2014.
- 142 YUN, Y.S.; et al. Rational Design of a Bifunctional Catalyst for the Oxydehydration of Glycerol: A Combined Theoretical and Experimental Study. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 1, p. 82–94, 2015.
- 143 DIALLO, M.M.; et al. Preparation of Fe-BEA zeolites by isomorphous substitution for oxidehydration of glycerol to acrylic acid. **Catalysis Communications**, v. 79, p. 58–62, 2016.
- 144 LIU, L.; et al. Bifunctional Mo₃VO_x/H₄SiW₁₂O₄₀/Al₂O₃ catalysts for one-step

conversion of glycerol to acrylic acid: Catalyst structural evolution and reaction pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174–175, p. 1–12, 2015.

145 LI, X.; ZHANG, Y. Oxidative Dehydration of Glycerol to Acrylic Acid over Vanadium-Substituted Cesium Salts of Keggin-Type Heteropolyacids. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 5, p. 2785–2791, 2016.

146 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.

147 WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1, p. 175–188, 2000.

148 HARA, M.; et al. Recent progress in the development of solid catalysts for biomass conversion into high value-added chemicals. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 3, p. 034903, 2015.

149 WANG, Z.; et al. Needs and trends in rational synthesis of zeolitic materials. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 5, p. 1729–1741, 2012.

150 RAMOS, F.S.O.; et al. Lamellar zeolites: an oxymoron? **RSC Advances**, v. 3, n. 7, p. 2084–2111, 2013.

151 ROTH, W.J.; DORSET, D.L. Expanded view of zeolite structures and their variability based on layered nature of 3-D frameworks. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n. 1, p. 32–36, 2011.

152 ROTH, W.J.; ČEJKA, J. Two-dimensional zeolites: dream or reality? **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 1, p. 43, 2011.

153 MAHESHWARI, S.; et al. Influence of layer structure preservation on the catalytic properties of the pillared zeolite MCM-36. **Journal of Catalysis**, v. 272, n. 2, p. 298–308, 2010.

154 CORMA, A.; et al. Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts. **Nature**, v. 396, n. 6709, p. 353–356, 1998.

155 GALLETERO, M.S.; et al. Confinement effects at the external surface of delaminated zeolites (ITQ-2): An inorganic mimic of cyclodextrins. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 5, p. 1135–1141, 2003.

156 ONIDA, B.; et al. IR study of the acidity of ITQ-2, an “all-surface” zeolitic system. **Journal of Catalysis**, v. 214, n. 2, p. 191–199, 2003.

157 CORMA, A.; et al. New aluminosilicate and titanosilicate delaminated materials active for acid catalysis, and oxidation reactions using H₂O₂. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 12, p. 2804–2809, 2000.

158 SOLSONA, B.; et al. Siliceous ITQ-6: A new support for vanadia in the oxidative

dehydrogenation of propane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 94, n. 1–3, p. 339–347, 2006.

159 SCHREYECK, L.; et al. PREFER: a new layered (alumino) silicate precursor of FER-type zeolite. **Microporous Materials**, v. 6, n. 5–6, p. 259–271, 1996.

160 CHICA, A.; et al. Changing the hydroisomerization to hydrocracking ratio of long chain alkanes by varying the level of delamination in zeolitic (ITQ-6) materials. **Catalysis Today**, v. 147, n. 3–4, p. 179–185, 2009.

161 LUNA, F.J.; et al. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.

162 BERNDT, H.; et al. Comparison of the acidic properties of ZSM-5 zeolites isomorphously substituted by Ga, In, B and Fe. **Microporous Materials**, v. 2, n. 3, p. 197–204, 1994.

163 TANG, B.; et al. Improved Postsynthesis Strategy to Sn-Beta Zeolites as Lewis Acid Catalysts for the Ring-Opening Hydration of Epoxides. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 8, p. 2801–2810, 2014.

164 CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, n. 6, p. 2372–2420, 1997.

165 VENUTO, P.B. Organic catalysis over zeolites: A perspective on reaction paths within micropores. **Microporous Materials**, v. 2, n. 5, p. 297–411, 1994.

166 PETRAS, M.; WICHTERLOVA, B. High-temperature interaction of vanadium pentoxide with H-ZSM-5 zeolite: ESR and IR study. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 4, p. 1805–1809, 1992.

167 LÓPEZ NIETO, J.M. Microporous and mesoporous materials with isolated vanadium species as selective catalysts in the gas phase oxidation reactions. **Topics in Catalysis**, v. 15, n. 2/4, p. 189–194, 2001.

168 SEN, T.; et al. The Nature of Vanadium in Vanado-Silicate (MFI) Molecular Sieves: Influence of Synthesis Methods. **Journal of Catalysis**, v. 163, n. 2, p. 354–364, 1996.

169 CENTI, G.; et al. Physicochemical characterization of V-silicalite. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 6, p. 2617–2629, 1992.

170 SEN, T.; et al. Incorporation of Vanadium in Zeolite Lattices: Studies of the MEL (ZSM-11) System. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 9, p. 3809–3817, 1996.

171 BELLUSSI, G.; RIGUTTO, M. Metal-ions associated to the molecular sieve framework - possible catalytic-oxidation sites. **Advanced Zeolite Science and Applications**, v. 85, p. 177–213, 1994.

172 MIYAMOTO, A.; et al. Vanadosilicate catalysts prepared from different vanadium

- sources and their characteristics in methanol to hydrocarbon conversion. **Applied Catalysis**, v. 28, n. 1–2, p. 89–103, 1986.
- 173 RIGUTTO, M.S.; VAN BEKKUM, H. Synthesis and characterization of a thermally stable vanadium-containing silicalite. **Applied Catalysis**, v. 68, n. 1, p. L1–L7, 1991.
- 174 RAO, P.R.H.P.; et al. Studies on Crystalline Microporous Vanadium Silicates. **Journal of Catalysis**, v. 141, n. 2, p. 595–603, 1993.
- 175 LOVE, A.M.; et al. Elucidation of Anchoring and Restructuring Steps during Synthesis of Silica-Supported Vanadium Oxide Catalysts. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 15, p. 5495–5504, 2016.
- 176 AHEDI, R.K.; KOTASTHANE, A.N. Studies in the Crystallization of Ferrierite (FER) Type Zeolites in Presence of Promoting Medium. **Journal of Porous Materials**, v. 4, n. 3, p. 171–179, 1997.
- 177 DE PIETRE, M.K.; et al. [V,Al]-ITQ-6: Novel porous material and the effect of delamination conditions on v sites and their distribution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 145, n. 1–3, p. 108–117, 2011.
- 178 BLASCO, T.; et al. Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Ti-MCM-41 Structures. **Journal of Catalysis**, v. 156, n. 1, p. 65–74, 1995.
- 179 SINGH, B.; SINHA, A.K. Synthesis of hierarchical mesoporous vanadium silicate-1 zeolite catalysts for styrene epoxidation with organic hydroperoxide. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 6, p. 1930–1939, 2014.
- 180 SHYLES, S.; SINGH, A.P. Vanadium-containing ordered mesoporous silicates: Does the silica source really affect the catalytic activity, structural stability, and nature of vanadium sites in V-MCM-41? **Journal of Catalysis**, v. 233, n. 2, p. 359–371, 2005.
- 181 PAZ, G.L.; et al. Novel catalyst with layered structure: Metal substituted magadiite. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 43–50, 2016.
- 182 BULANEK, R.; et al. DR-UV-vis Study of the Supported Vanadium Oxide Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, p. 12430–12438, 2011.
- 183 AVANSI, W.; et al. Local structure study of vanadium pentoxide 1D-nanostructures. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 10, p. 4937–4946, 2011.
- 184 WONG, J.; et al. K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds. **Physical Review B**, v. 30, n. 10, p. 5596–5610, 1984.
- 185 POSSATO, L.G.; et al. Thermal treatments of precursors of molybdenum and vanadium oxides and the formed MoxVyOz phases active in the oxydehydration of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 532, p. 1–11, 2017.

- 186 INUMARU, K.; et al. EXAFS analysis of vanadium oxide thin overlayers on silica prepared by chemical vapour deposition. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 88, n. 4, p. 625, 1992.
- 187 BOYESEN, K.L.; et al. A combined in situ XAS/Raman and WAXS study on nanoparticulate V₂O₅ in zeolites ZSM-5 and Y. **Phase Transitions**, v. 84, n. 8, p. 675–686, 2011.
- 188 VINING, W.C.; et al. Investigation of the structure and activity of VO_x/ZrO₂/SiO₂ catalysts for methanol oxidation to formaldehyde. **Journal of Catalysis**, v. 281, n. 2, p. 222–230, 2011.
- 189 KAICHEV, V.V.; et al. Selective oxidation of methanol to form dimethoxymethane and methyl formate over a monolayer V₂O₅/TiO₂ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 311, p. 59–70, 2014.
- 190 BURCHAM, L.J.; et al. In situ IR, Raman, and UV-Vis DRS spectroscopy of supported vanadium oxide catalysts during methanol oxidation. **Topics in Catalysis**, v. 11/12, n. 1/4, p. 85–100, 2000.
- 191 GAO, X.; WACHS, I.E. Investigation of Surface Structures of Supported Vanadium Oxide Catalysts by UV–vis–NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 6, p. 1261–1268, 2000.
- 192 OZORIO, L.P.; 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.
- 193 GONÇALVES, M.; et al. Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbon-based catalysts from biodiesel waste. **Fuel**, v. 181, p. 46–54, 2016.