



**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS
MESTRADO EM CIÊNCIAS NATURAIS**

ANTONY JEOVÁ TEIXEIRA DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE ZEÓLITAS BETA INCORPORADAS COM ZIRCÔNIO
PARA VALORIZAÇÃO DO GLICEROL**

MOSSORÓ-RN

2025

ANTONY JEOVÁ TEIXEIRA DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE ZEÓLITAS BETA INCORPORADAS COM ZIRCÔNIO
PARA VALORIZAÇÃO DO GLICEROL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Naturais (PPGCN), da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte como requisito parcial obrigatório para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

ORIENTADORA: Prof.^a Dr.^a Anne Gabriella Dias Santos Caldeira

COORIENTADOR: Dr. Alexander Sachse

COORIENTADORA: Dr.^a Lindiane Bieseki

MOSSORÓ-RN

2025

© Todos os direitos estão reservados a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do(a) autor(a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu(a) respectivo(a) autor(a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

Catálogo da Publicação na Fonte.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

S586d Silva, Antony Jeová Teixeira da
DESENVOLVIMENTO DE ZEÓLITAS BETA
INCORPORADAS COM ZIRCÔNIO PARA VALORIZAÇÃO
DO GLICEROL. / Antony Jeová Teixeira da Silva. -
Mossoró-RN, 2025.
131p.

Orientador(a): Profa. Dra. Anne Gabriella Dias Santos
Caldeira.

Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-
Graduação em Ciências Naturais). Universidade do
Estado do Rio Grande do Norte.

1. Desidratação do glicerol. 2. acetol. 3. acidez de
Lewis. 4. Zr-beta. 5. pré-cristalização. I. Caldeira, Anne
Gabriella Dias Santos. II. Universidade do Estado do Rio
Grande do Norte. III. Título.

ANTONY JEOVÁ TEIXEIRA DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE ZEÓLITAS BETA INCORPORADAS COM ZIRCÔNIO
PARA VALORIZAÇÃO DO GLICEROL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Naturais (PPGCN), da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte como requisito parcial obrigatório para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Aprovada em: 27/ 03/ 2025.

Banca Examinadora

Prof.^a Dr.^a Anne Gabriella Dias Santos Caldeira
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN

Dr. Alexander Sachse
Universidade de Poitiers – França

Dr.^a Lindiane Bieseki
Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

Prof. Dr. Leandro Bezerra de Lima
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN

Prof. Dr. Tiago Pinheiro Braga
Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

À minha Graça Infinita.

AGRADECIMENTOS

Algumas jornadas não se trilham sozinhas e para essa trajetória encontrei muito apoio:

Agradeço aos **Deuses** pela bênçãos obtidas nesse mestrado e por não terem me feito desistir.

Agradeço a **Natália** ou **Rena**, por ter me incentivado a participar da seleção do mestrado e juntos fugirmos da labuta que nos encontrávamos.

Agradeço ao pessoal do grupo **Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais - LACAM** pelas convivências, as festas de aniversários surpresas e a todas as trocas de experiências mutuas. Em especial ao pessoal que passou pela operação da TG: **Ana Laura, Jeffeson, Alex e Bia**. A **Larissa**, por todo o companheirismo e convivência, que fizeram tudo ficar mais leve, a **Lima Neto**, meu parceiro de orientadora, a **Ana Claudia**, pelas gentis esclarecedoras dúvidas, a **Raissa**, por toda amizade desde a graduação e a **Dani**, que foi minha inspiração francesa e zeolítica.

Aos meus orientadores, a **Dr.ª Anne Gabriella Dias Santos**, por ter me aceitado como mestrando e me dá asas para voar. Ao **Dr. Alexander Sachse**, por ter me aceitado o estágio no IC2MP e me fazer conhecer a França. A **Dr.ª Lindiane Bieseki**, que foi recepcionar de maneira tímida e acabou se tornando minha orientadora. Obrigado por todos os ensinamentos e convivências.

Agradeço também ao **Dr. Vinícius P. S. Caldeira** e **Dr.ª Adriana Paula B. dos Santos** por todos os ensinamentos e confiança.

Aos professores da banca examinadora, **Dr. Leandro Bezerra de Lima** e **Dr.ª Mariele Iara Soares de Mello** pelas contribuições valiosas na qualificação.

Ao **Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers - IC2MP**, pela oportunidade de intercambio, em especial a **Catarina, Rayen, Lea e Steve** pela convencia no laboratório e os passeios por Poitiers. Agradeço também ao franco-brasileiro a **Kio** (Ezequias), por ser meu guia turístico, professor de francês e todo apoio e amizade na França. Ao **Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais - PPGCN**, pela oportunidade e todo o apoio que recebi. A **Capex - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior** - pela bolsa concedida.

Ao **Laboratório de Peneira Moleculares**, pelas análises, parcerias e pela realização das minhas reações, em especial ao **Dr. Thiago Pinheiro Braga** por ceder o laboratório de catalise e participar da minha banca de defesa. Bem como ao estudantes, **Marcos, Rayure** por serem tão queridos e atenciosos comigo em minha estadia em Natal para realização das reações.

A minha família e meus amigos da graduação, que me apoiaram e me ajudaram na ida pra França. A todos que me ajudaram com as rifas, seja comprando ou divulgando e a todos que me ajudaram de forma direta ou indireta na realização desse mestrado.

Agradeço a **Roni**, meu companheiro que esteve sempre ao meu lado, mesmo no período de 6808 km de distância e 5 horas de fuso horário.

À minha Mãe, **Rita**, por continuar sempre acreditando em mim.

À minha Vó, **Gracinha**, minha Graça Infinita, novamente, por tantas coisas que não cabe aqui.

“O Homem nada sabe; mas é chamado a tudo conhecer.”

Hermes Trismegisto (Três Iniciados, 1998, pag. 7)

RESUMO

A produção de biodiesel gera como subproduto o glicerol em grandes quantidades. A reação de desidratação catalítica do glicerol vem se destacando por promover produtos de maior valor agregado. O uso de zeólitas é interessante devido suas propriedades ácidas que promovem a seletividade dos compostos a partir do glicerol. A substituição isomórfica de tetraedros de AlO_4 por metais tetravalentes vem sendo explorada pela dificuldade de inserção de heteroátomos como Zr para promover acidez de Lewis. Desta forma, esse estudo visa desenvolver zeólitas do tipo Zr-beta e avaliar sua atividade catalítica na reação de desidratação do glicerol. A síntese hidrotérmica da Zr-beta em meio fluorídrico foi realizada com 18 dias na razão $\text{Si/Zr} = 200$. Uma nova metodologia foi desenvolvida variando as razões de Si/Zr de 200 e 25, com 2 dias de pré-cristalização e diferentes dias de cristalização: 5, 10 e 18 dias. Os materiais foram caracterizados por DRX, FRX, TG, Adsorção e dessorção de N_2 , MEV-EDS e acidez de piridina. A reação de desidratação ocorreu durante 4 h e as alíquotas analisadas por CG-FID. O catalisador com melhor desempenho passou por um teste de 10 h de reação. O DRX comprovou a obtenção da zeólita Zr-beta, tanto na síntese hidrotérmica como na pré-cristalização, com exceção para a síntese com 18 dias e $\text{Si/Zr} = 25$. Os resultados de FRX comprovou a presença de Zr nas zeólitas. A TG evidenciou a estabilidade térmica dos materiais em temperaturas acima de 300°C . A adsorção e dessorção de N_2 dos materiais apresentaram isoterma do tipo I típico de materiais microporosos. As amostras na razão de 25 mostraram alto volume adsorvido em pressões relativas altas. As micrografias das zeólitas apresentaram cristais grandes na faixa de 3 a 17 micrometros, bem como partículas amorfas para as sínteses nas razões $\text{Si/Zr} = 25$, que sugerem uma dissolução da zeólita ao longo da cristalização, visto que síntese com 18 dias nessa razão de Si/Zr apresentou material amorfo. O EDS mostrou que a inserção do zircônio não está aglomerada. Como resultado representativo, as amostras com $\text{Si/Zr} = 25$ apresentaram maior concentração de sítios de Lewis pela adsorção da piridina. Ao fim da reação de desidratação do glicerol, os catalisadores apresentaram valores de conversão de 55%, com destaque a Zr-beta hidrotérmica, com 78%. Bem como os catalisadores apresentaram seletividade para acetaldeído, acroleína e acetol, variando as concentrações de acordo com as propriedades dos materiais. A zeólita Zr-beta hidrotérmica foi estável ao teste com 10 h e sua seletividade foi alternando entre acetaldeído e acetol ao longo da reação. Os dados de DRX e TG após a reação comprovaram que esse material é mais resistente a desativação por coque. A zeólita Zr-beta se mostrou promissora na valorização do glicerol, visto a alta seletividade e maior resistência a desativação. A vida útil da Zr-beta hidrotérmica e a maior produção de acetol torna esse catalisador interessante para uso em escala industrial, sendo fundamental a viabilidade da síntese de materiais com acidez de Lewis mais seletivos e resistente ao coque para valorização do glicerol.

Palavras chave: Desidratação do glicerol; acetol; acidez de Lewis; Zr-beta; pré-cristalização.

ABSTRACT

Biodiesel production generates glycerol as a byproduct in large quantities. The catalytic dehydration reaction of glycerol has been highlighted for promoting products with higher added value. The use of zeolites is interesting due to their acidic properties that promote the selectivity of compounds from glycerol. The isomorphous substitution of AlO_4 tetrahedra by tetravalent metals has been explored due to the difficulty of inserting heteroatoms such as Zr to promote Lewis acidity. Thus, this study aims to develop Zr-beta type zeolites and evaluate their catalytic activity in the glycerol dehydration reaction. The hydrothermal synthesis of Zr-beta in hydrofluoric medium was carried out for 18 days at the Si/Zr ratio = 200. A new methodology was developed by varying the Si/Zr ratios from 200 to 25, with 2 days of pre-crystallization and different days of crystallization: 5, 10 and 18 days. The materials were characterized by XRD, XRF, TG, N_2 adsorption and desorption, SEM-EDS and pyridine acidity. The dehydration reaction occurred for 4 h and the aliquots were analyzed by GC-FID. The catalyst with the best performance underwent a 10 h reaction test. XRD confirmed the production of Zr-beta zeolite, both in the hydrothermal synthesis and in pre-crystallization, except for the synthesis with 18 days and Si/Zr = 25. The XRF results confirmed the presence of Zr in the zeolites. TG demonstrated the thermal stability of the materials at temperatures above 300°C. The adsorption and desorption of N_2 of the materials presented a type I isotherm typical of microporous materials. The samples with the ratio of 25 showed high adsorbed volume at high relative pressures. The micrographs of the zeolites presented large crystals in the range of 3 to 17 micrometers, as well as amorphous particles for the syntheses with the ratios Si/Zr = 25, which suggest a dissolution of the zeolite during the crystallization, since the synthesis with 18 days at this Si/Zr ratio presented amorphous material. The EDS showed that the zirconium insertion is not agglomerated. As a representative result, the samples with Si/Zr = 25 presented a higher concentration of Lewis sites due to the adsorption of pyridine. At the end of the glycerol dehydration reaction, the catalysts presented conversion values of 55%, with emphasis on hydrothermal Zr-beta, with 78%. The catalysts also presented selectivity for acetaldehyde, acrolein and acetol, with concentrations varying according to the properties of the materials. The hydrothermal Zr-beta zeolite was stable in the test with 10 h and its selectivity alternated between acetaldehyde and acetol throughout the reaction. The XRD and TG data after the reaction proved that this material is more resistant to deactivation by coke. The Zr-beta zeolite has shown promise in the valorization of glycerol, given its high selectivity and greater resistance to deactivation. The useful life of hydrothermal Zr-beta and the greater production of acetol make this catalyst interesting for use on an industrial scale, and the viability of the synthesis of materials with more selective Lewis acidity and coke resistance for the valorization of glycerol is essential.

Keywords: Glycerol dehydration; acetol; Lewis acidity; Zr-beta; pre-crystallization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de transesterificação.....	18
Figura 2. Crescimento produção de biodiesel no Brasil no período de 2005 a 2024.	19
Figura 3. Evolução da produção de glicerol entre 2013-2022 no Brasil.	20
Figura 4. Estrutura do glicerol	21
Figura 5. Reações catalíticas e produtos que podem ser obtidos a partir do glicerol.	24
Figura 6. Mecanismos de desidratação do glicerol sobre a) sítios ácidos de Lewis e b) sítios ácidos de Brønsted.....	25
Figura 7. Aplicabilidade do acetol.....	26
Figura 8. Aplicabilidade da acroleína.	27
Figura 9. Classificação dos materiais porosos.	28
Figura 10. Cristal da zeólita de Crönstedt – foto retirada em mina desativada. ...	29
Figura 11. Tetraedros de SiO_4 e AlO_4^-	30
Figura 12. Seletividade de forma em catálise: (a) reagentes; (b) produtos e (c) estado de transição.....	31
Figura 13. Unidades estruturais básicas das zeólitas.	33
Figura 14. Unidades Secundárias de Construção (SBU). A numeração logo abaixo se refere ao número de tetraedros conforme estão ligados. O número entre parênteses se refere à ocorrência.....	34
Figura 15. Algumas das mais conhecidas PBU's.....	35
Figura 16. Interseção de canais de rede tipo beta vista normal ao plano [001]. .	39
Figura 17. Exemplo da desordem da estrutura beta. IZA, 2025.....	39
Figura 18. Estrutura beta e seus correspondentes polimorfos.	40
Figura 19. Vista em perspectiva da estrutura da zeólita beta ao longo dos planos [010], [100] e [001].	41
Figura 20. Características dos canais do (a) polimorfo “A”, (b) polimorfo B e (c) polimorfo C.....	42
Figura 21. Polimorfos do óxido de zircônio: a) monoclinico, b) tetragonal e c) cúbico.	44
Figura 22. As principais estratégias para a síntese de zeólitas Sn/Zr.....	45
Figura 23. Mecanismo proposto de cristalização de Zr- beta.....	47

Figura 24. Relação da cristalinidade e tempo de síntese.....	47
Figura 25. Estratégia de uma etapa (A) e estratégia de duas etapas (B) para a pós-síntese de Zr Al-Beta e Zr-De-Al-Beta, respectivamente.	48
Figura 26. Representação esquemática das abordagens usadas para incorporação de Zr em germanosilicato do tipo BEC.....	51
Figura 27. Esquema ilustrativo do processo de síntese direta do Zr-beta.....	53
Figura 28. Esquema ilustrativo do processo de síntese via pré-cristalização da Zr-beta.	55
Figura 29. Esquema reacional para os testes catalíticos.	59
Figura 30. Difrátogramas de raios X para a amostra Al-beta.	62
Figura 31. Difrátogramas de raios X do óxido de Zircônio e suas fases monoclinica e tetragonal.	63
Figura 32. Difrátogramas de raios X para as amostras calcinadas Zr-beta e Pré-cristalizadas na razão Si/Zr= 200 com 05, 10 e 18 dias em estufas.	64
Figura 33. Difrátogramas de raios X para as amostras pré-cristalizadas e não calcinadas na razão Si/Zr= 25 com 05, 10 e 18 dias em estufas.	66
Figura 34. Difrátogramas de raios X para as amostras calcinadas Zr-beta e Pré-cristalizadas na razão Si/Zr= 25 com 05, 10 e 18 dias em estufas.	66
Figura 35. Curvas de TG para as amostras ZrO ₂ , Zr-beta 18d, PC ₂₀₀ 18d, PC ₂₅ 5d e PC ₂₅ 10d.....	69
Figura 36. Curvas de DTG para as amostras ZrO ₂ , Zr-beta 18d, PC ₂₀₀ 18d, PC ₂₅ 5d e PC ₂₅ 10d.....	69
Figura 37. Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras Zr-beta 18d, PC ₂₀₀ 18d, PC ₂₅ 5d, PC ₂₅ 10d, e Al-beta.	71
Figura 38. Micrografia obtida para a amostra Al-beta.	73
Figura 39. Histograma da distribuição do tamanho das partículas para a zeólita Al-beta.	73
Figura 40. Micrografias obtidas para a amostra Zr-beta.....	74
Figura 41. Mapeamento obtido para a amostra Zr-beta.	75
Figura 42. Histograma da distribuição do tamanho das partículas para a zeólita Zr-beta.	76
Figura 43. Micrografias obtidas para a amostra PC ₂₀₀ 18d.	76
Figura 44. Mapeamento obtido para a amostra PC ₂₀₀ 18d.....	77

Figura 45. Histograma da distribuição do tamanho das partículas para a zeólita PC ₂₀₀ 18d.	78
Figura 46. Micrografias obtidas para a amostra PC ₂₅ 5d.....	79
Figura 47. Mapeamento obtido para a amostra PC ₂₅ 5d.....	79
Figura 48. Histograma da distribuição do tamanho das partículas para a zeólita PC ₂₅ 5d.	80
Figura 49. Micrografias obtidas para a amostra PC ₂₅ 10d.....	81
Figura 50. Mapeamento obtido para a amostra PC ₂₅ 10d.....	82
Figura 51. Histograma da distribuição do tamanho das partículas para a zeólita PC ₂₅ 10d.	82
Figura 52. Disposição dos sítios de Brønsted e Lewis para as zeólitas Zr-beta e Al-beta.	84
Figura 53. Cromatogramas obtido do ZrO ₂ com inatividade e para as zeólitas com atividade na reação e os compostos obtidos identificados.....	86
Figura 54. Conversão de glicerol obtido em 240 min para Al-beta, Zr-beta, PC ₂₅ 5d e PC ₂₅ 10d.	87
Figura 55. Seletividade do catalisador Zr-beta em 4 h de reação.	88
Figura 56. Seletividade do catalisador Al-beta em 4 h de reação.	89
Figura 57. Seletividade do catalisador PC ₂₅ 5d em 4 h de reação.	90
Figura 58. Seletividade do catalisador PC ₂₅ 10d em 4 h de reação.	91
Figura 59. Curvas da análise termogravimétrica obtidos para a amostra ZrO ₂ após 4 h de reação.	92
Figura 60. Curvas da análise termogravimétrica obtidos para a amostra Zr-beta após 4 h de reação.....	93
Figura 61. Curvas da análise termogravimétrica obtidos para a amostra a) PC ₂₅ 5d e b) PC ₂₅ 10d após 4 h de reação.....	94
Figura 62. Análise por Difração de raios X (DRX) do coque para a amostra ZrO ₂ após 4 h de reação.....	97
Figura 63. Análise por Difração de raios X (DRX) para a amostra Zr-beta após 4 h de reação.	98
Figura 64. Análise por Difração de raios X (DRX) para a amostra PC ₂₅ 5d após 4 h de reação.	98
Figura 65. Análise por Difração de raios X (DRX) para a amostra PC ₂₅ 10d após 4 h de reação.	99

Figura 66. Proposta de mecanismo da desidratação do glicerol via sítios ácidos de Lewis da zeólita Zr-beta.	100
Figura 67. Proposta de mecanismo da desidratação do glicerol via sítios ácidos de Brønsted da zeólita Zr-beta.	101
Figura 68. Conversão de glicerol obtido em 600 min para a amostra Zr-beta e Al-beta.	102
Figura 69. Seletividade da Zr-beta em 10 h de reação.	103
Figura 70. Seletividade da Al-beta em 10 h de reação.....	104
Figura 71. Curvas da análise termogravimétrica obtidos para a amostra Zr-beta e Al-beta após 10 h de reação.	105
Figura 72. Análise por Difração de raios X (DRX) do coque para a amostra Zr-beta após 10 h de reação.....	106
Figura 73. Análise por Difração de raios X (DRX) para a amostra Al-beta após 10 h de reação.	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do glicerol.	21
Tabela 2. Classificação dos poros das zeólitas de acordo com seu respectivo diâmetro.	30
Tabela 3. Dados de pH e razão Si/Zr para as zeólitas sintetizadas.	56
Tabela 4. Cristalinidade relativa das amostras em relação ao pico de índice de Miller 311.	67
Tabela 5. Dados de FRX para as amostra Zr-beta, PC200 18d, PC25 5d, PC25 10d.	67
Tabela 6. Dados termogravimétricos dos materiais obtidos.	70
Tabela 7. Propriedades texturais dos materiais obtidas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio.	72
Tabela 8. Concentração de piridina adsorvida nos centros ácidos de Brønsted e Lewis nas diferentes temperaturas de dessorção.	83
Tabela 9. Comparação da conversão do glicerol em acetol por diferentes zeólitas.	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLA

CG-FID – Cromatografia gasosa com detector por ionização de chamas;

DRX – Difração de Raios-X;

DTG – Derivada da análise termogravimétrica;

EDS – ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* – União Internacional de Química Pura e Aplicada;

IZA – International Zeolite Association MEV – Microscopia eletrônica de varredura;

Beta – Código do tipo de estrutura da zeólita Beta;

Py-FTIR Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com Piridina adsorvida;

TG – Análise Termogravimétrica.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	16
2.1 Geral	16
2.2 Específicos	16
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 Produção de biodiesel	17
3.2 Produção de glicerol no Brasil	19
3.3 O glicerol puro e o bruto	20
3.4 Gliceroquímica e valorização do glicerol	23
3.5 Produtos da desidratação catalítica do glicerol	24
3.5.1 Acetol	26
3.5.2 Acroleína	27
3.6 Zeólitas	28
3.6.1 Descoberta, conceito, estrutura e aplicações	28
3.6.2 As unidades de construção de estruturas zeolíticas	33
3.6.3 Substituição isomórfica em zeólitas	35
3.6.4 Histórico da zeólita beta e seus polimorfos	38
3.6.5 Zircônio: características e aplicabilidade.	43
3.6.6 Metodologias de inserção de Zr em zeólita beta.	45
3.6.7 Aplicações utilizando zeólita Zr-beta.	51
4. METODOLOGIA	53
4.1 Síntese Hidrotérmica	53
4.2 Síntese hidrotérmica por pré-cristalização	54
4.3 Caracterizações	56
4.3.1 Difração de Raios-X (DRX)	57
4.3.2 Espectroscopia de fluorescência de Raios-X (FRX)	57
4.3.3 Análise de termogravimetria (TG/DTG)	57
4.3.4 Adsorção e dessorção de nitrogênio	57
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	57
4.3.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier com piridina adsorvida (PY-FTIR)	58
4.4 Reação de desidratação do glicerol	58

4.5 Caracterização dos catalisadores após reação	60
4.5.1 Análise termogravimétrica após reação	60
4.5.2 Difractometria de Raios-X após a reação.....	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1 Difração de raios-x (DRX)	62
5.2 Fluorescência de raios x (FRX)	67
5.3 Análises térmicas (TG/DTG)	68
5.3 Adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂)	70
5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	72
5.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier com piridina adsorvida (PY-FTIR)	83
5.6 Testes catalíticos	85
5.6.1 Teste catalítico de 4 h de reação	85
5.6.2 Análise termogravimétrica (TG) do coque após 4 h de reação catalítica	91
5.6.4 proposta de mecanismo da reação de desidratação	99
5.6.5 Teste catalítico de 10 h de reação	101
5.6.6 Análise termogravimétrica (TG) do coque após 10 h de reação catalítica	105
6. CONCLUSÕES	110
7. PESQUISAS FUTURAS	112
REFERÊNCIAS	113

1. INTRODUÇÃO

Dentre os biocombustíveis, o biodiesel se destaca por ser ecológico e reduzir as emissões de gases poluentes. Sua síntese ocorre pela transesterificação de gordura animal ou óleos vegetais, no qual os triglicerídeos reagem com um álcool, em meio ácido ou básico, produzindo o biodiesel e como subproduto o glicerol (Jiang et al. 2025, Gomes et al. 2025).

Por possuir clima propício e grande área disponível para o cultivo de oleaginosas, o Brasil é um dos principais produtores de biodiesel do mundo, com um crescimento de 20% no ano de 2023. Em consequência, a produção de glicerol vem crescendo, atingindo 644.659 m³ no ano de 2023 e aumento de 16,80% (Abeyta et al., 2024; ANP, 2024; Oliveira et al., 2021; Rodrigues, 2021).

O glicerol (propan-1,2,3-triol) é responsável por cerca de 10% em peso do biodiesel produzido (Jiang et al. 2024; Gomes et al, 2025). O glicerol obtido a partir da transesterificação contém diversas impurezas, como ácidos graxos livres, éster metílico, metanol, água, triglicerídeos, matérias orgânicas contaminantes e sais inorgânicos (Oliveira et al., 2021; Vázquez et al., 2020).

No Brasil, boa parte do glicerol oriundo do biodiesel tem sido exportado para países asiáticos por baixo custo, o que desvaloriza esse produto (Oliveira et al, 2021; Silva Lopes et al. (2023). Os processos de purificação são caros, somente uma pequena parte é tratada para aplicações alimentícias e farmacêuticas. A parte que não exportada é usada como fonte de energia por caldeiras (Checa et al., 2020; Oliveira et al., 2021; Vázquez et al., 2020).

Nesse sentido, a busca pela valorização do glicerol vem crescendo na área da catálise nos últimos anos (Lete et al., 2024; Tabassum et al., 2022). A reação de desidratação catalítica do glicerol é uma das principais estratégias utilizadas. Os catalisadores com sítios ácidos de Lewis contribuem para a produção de acetol e os catalisadores com sítios ácidos de Brønsted para produção de acroleína (Barbosa et al., 2025; Yadav; Yadav; Ahmaruzzaman, 2024).

A aplicação de zeólitas na desidratação de glicerol é uma alternativa viável devido as suas propriedades como elevada estabilidade térmica e hidrotérmica, alta área específica e a possibilidade de modificação para controlar a acidez de Lewis (Barbosa et al., 2025; Kots et al., 2017; Oliveira et al., 2021; Vannucci et al., 2022).

A zeólita Beta tem uma excelente versatilidade catalítica e pode ser usada em várias reações, como craqueamento, isomerização e oxidação, o que a torna um suporte ideal para metais como o platina, paládio, níquel, entre outros. Seu uso como suporte de metais nobres ou de transição resulta em catalisadores com alta atividade, seletividade e estabilidade (Chai et al., 2018; Cheng; Meng, 2022; Fernandez; Ostraat; Zhang, 2020; Petelski; Peruchena; Zalazar, 2024; Tang et al., 2015).

A incorporação de metais em estruturas de zeólita beta para promover alta acidez de Lewis vem sendo estudada devido à sua capacidade de ativar um grupo carbonila. Zeólitas beta com Zircônio foram aplicadas em reações com o mecanismo de Meerwein-Ponndorf-Verley, como a redução de furfural (Liu; Zhu, 2024; Vannucci et al., 2022; Zhu; Chuah; Jaenicke, 2004). A zeólita Zr-beta se apresenta como catalisador promissor para vários processos relacionados à conversão de biomassa e síntese de produtos químicos com valor agregado (Liu; Zhu, 2024; Vannucci et al., 2022).

Alguns estudos estão sendo realizados como o de Oliveria e colaboradores que conseguiram um maior valor de acetol sendo 13,41% para a zeólita Al-beta em forma protonada e com espinélio de $MgAl_2O_4$ (Oliveira et al., 2022). Outro trabalho utilizando espinélio de $ZnAl_2O_4$ incorporado na zeólita beta conseguiu obter valor próximo de 15% (Lopes et al., 2023). O trabalho de Fernandes e colaboradores conseguiram obter em 12 horas de reação para a zeólita Al-beta em forma protonada valores de acetol com cerca de 20% (Fernandes; Ribeiro; Lourenço, 2022a). Contudo, a literatura não apresenta a aplicação de zeólitas beta com elevada acidez de Lewis e livre de alumínio para obtenção de acetol.

A resistência da desativação por coque é um parâmetro importante na reação de desidratação do glicerol levando em consideração os efeitos do glicerol bruto e a reação em larga escala. Alguns trabalhos utilizando zeólitas conseguiram tolerância ao coque abaixo de 10%, sendo eles: o uso de zeólita H-ZSM-5 hierarquizada, com 6,3% de coque formado (Neves et al., 2019); 3,8 % para ZSM-5 e 2,9% Ga-ZSM-5 com poros pequenos (Vieira et al., 2016). E a zeólita contendo osf SAPO-11 com 4,6% de coque formado (Suprun et al., 2009a). Entre os fatores que levam a desativação das zeólitas estão a alta densidade de sítios de Brønsted(Si/Al: <30), a topologia e difusão da zeólitas, com poros estreitos (como

zeólita CHA), e impurezas no glicerol e as condições operacionais da reação de desidratação (Jiang et al., 2018).

Zeólitas contendo Zr são geralmente obtidas por síntese hidrotérmica em meio fluorídrico. Entretanto, a síntese com alto teor de Zr é acompanhada por um atraso significativo de nucleação da zeólita e tempo de síntese longo, devido ao tamanho do raio atômico do Zr que modifica os ângulos e os comprimento das ligações T-O-T dos tetraedros. Para a síntese de Zr-beta com razão molar de Si/Zr na proporção de 100 são necessários mais de 20 dias em cristalização (Kots et al., 2017, 2018; Zhu; Chuah; Jaenicke, 2004).

Esses estudos voltados para a substituição isomórfica de metais tetravalentes em zeólitas vem crescendo, contudo, devido essas dificuldades de inserção dos metais na estrutura zeolítica, muitos detalhes dos efeitos dos heteroátomos e os mecanismos de cristalização, bem estratégias para controlar a previsão dos resultados de síntese não são bem elucidados na literatura (Malette; Shilpa; Rimer, 2024)

Frente ao exposto, o presente estudo desenvolveu um procedimento em duas etapas via síntese direta para criação da zeólita Zr-beta com acidez de Lewis com curto tempo de síntese. O método é chamado de pré-cristalização. Os materiais obtidos foram aplicados na reação de desidratação do glicerol visando a seletividade para o acetol.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Obter zeólitas Zr-beta com acidez de Lewis para a reação de desidratação do glicerol visando a obtenção de produtos de maior valor agregado.

2.2 Específicos

Afim de alcançar este objetivo geral, os seguintes objetivos específicos, serão realizados:

- ✓ Sintetizar a zeólita Zr-beta por método hidrotérmico;
- ✓ Sintetizar a Zr-beta em duas diferentes razões molares Si/Zr 25 e 200, através do método de pré-cristalização;
- ✓ Caracterizar os catalisadores para determinar suas propriedades morfológicas, estruturais, texturais, químicas e térmicas;
- ✓ Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores na reação de desidratação de glicerol;
- ✓ Verificar as mudanças estruturais e deposição de coque nos catalisadores após as reações.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção serão apresentadas as referências utilizadas para fundamentação do estudo e realização desse trabalho. A revisão ficou dividida em sete partes: No primeiro momento (3.1), intitulado como produção do biodiesel, será apresentado dados sobre a larga escala desse produto. O segundo momento (3.2) será tratado sobre a produção de glicerol no Brasil. Já no terceiro ponto (3.3) será mostrado algumas características e diferenças do glicerol puro para o bruto. O quarto subtópico (3.4) irá tratar os aspectos sobre a valorização do glicerol e os métodos mais utilizados. Na quinta parte (3.5) será abordado a desidratação catalítica do glicerol. Já o último ponto (3.6) será apresentado uma revisão geral sobre as zeólitas, bem como apresentar os trabalhos acerca da síntese de zeólita beta com zircônio e as propriedades desse metal.

3.1 Produção de biodiesel

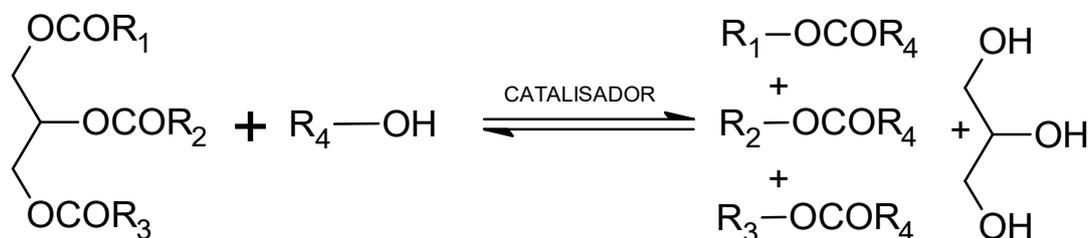
No ano 2000, a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) adotou o conceito de Química Verde definido pelos Professores Paul T. Anastas e John C. Waner como: "A invenção, desenvolvimento e aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e geração de substâncias perigosas" (Tundo et al., 2000). Nesse sentido, a desenvolvimento de biocombustíveis e a aplicação dos subprodutos oriundos da biomassa minimizam o uso dos combustíveis de origem fóssil e se encaixa no princípio da Química Verde.

Entre os biocombustíveis, o biodiesel é uma alternativa desenvolvida para diminuir o consumo dos combustíveis fósseis. Sua síntese engloba a utilização de diversas biomassas, desde a origem animal e vegetal, a citar: gordura animal, óleo de cozinha, algas fotossintéticas e óleos vegetais extraídos do babaçu, canola, palma, nabo, girassol, pinhão-manso, soja, amendoim, mamona e macaúba (Akande et al., 2025).

Os desafios para sua produção envolvem, além da qualidade e alto rendimento, os custos de sua produção em alta escala de acordo com os métodos utilizados e insumos. A reação de transesterificação é a rota de síntese mais utilizada para se obter o biodiesel, com o uso de catalisadores e 1 mol do triglicerídeo e 3 para o álcool, gerando o biodiesel como produto e o glicerol como

subproduto (Akande et al., 2025; Melikoglu, 2025; Pires; Cavalcante; Young, 2023). A reação de transesterificação é representada de forma simplificada na Figura 1.

Figura 1. Reação de transesterificação.



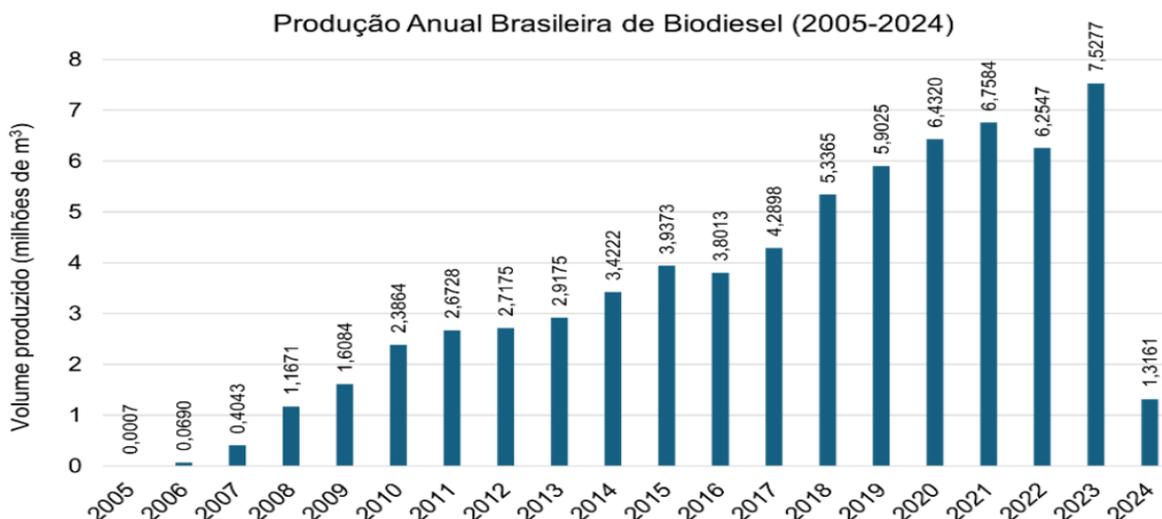
Fonte: Autoria própria.

A reação de transesterificação é reversível e ocorre em etapas, primeiro o triglicerídeo se converte em diglicerídeos para então se converter em monoglicerídeos e o glicerol (Salaheldeen et al., 2021).

A produção de biodiesel contém a proporção de produtos da transesterificação de 10:1 para o glicerol. Nesse sentido, é gerado cerca de 10% de glicerol em todas as produções de biodiesel por esse método (Lopes et al., 2023). A indústria do transporte favorece a demanda por combustíveis, consequentemente, aumenta a produção de biodiesel (Akande et al., 2025).

A produção em larga escala, a nível global de produção de glicerol, eleva também a produção do glicerol como subproduto. Estima-se que a produção global de biodiesel em 2024 seja de 60,6 bilhões de litros, e para os anos de 2028 e 2032 sejam produzidos 63,8 e 66,9 bilhões de litros, respectivamente. Além disso, o Brasil ocupa a posição de terceiro maior produtor de biodiesel no mundo (Ali Ijaz Malik et al., 2024; Melikoglu, 2025).

A Figura 2 mostra a produção anual de 2005 a 2024 no Brasil. Nesse cenário, a produção de biodiesel no Brasil segue crescendo e tende a aumentar. De acordo com o Anuário Estatístico de 2024 da ANP, o Brasil atingiu em 2023 recorde de produção de biodiesel atingindo 7,52 milhões de m³ (ANP, 2024).

Figura 2. Crescimento produção de biodiesel no Brasil no período de 2005 a 2024.

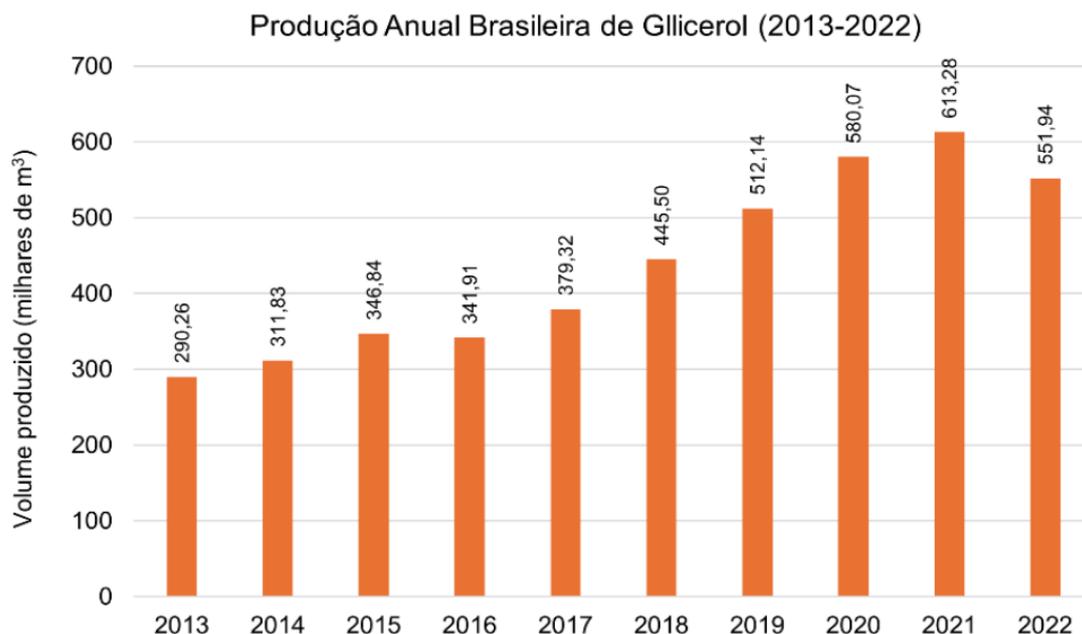
Fonte: ANP, 20; Colmenero, 2024.

3.2 Produção de glicerol no Brasil

Devido as condições como clima favorável e grande área para o cultivo de diversas oleaginosas, o Brasil entra para o rank de um dos maiores produtores de biodiesel do mundo segundo (Benatti et al., 2025). O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estabeleceu, por meio da Resolução nº 6, de 19 de fevereiro de 2025, fixa o percentual de adição de 14% de biodiesel, em volume, ao óleo diesel comercializado em todo território nacional (CNPE, 2025).

De acordo com o anuário da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) a produção de biodiesel a cada ano vem aumentando, conforme a Figura 3. E nesse sentido, a quantidade de glicerol também aumenta em consequência da produção de biodiesel, atingindo a produção em 2023, com 644.659 m³ (ANP, 2024). O uso eficiente do glicerol acaba sendo difícil para o mercado, devido suas impurezas e alto valor de purificação.

A grande parte do glicerol oriundo dessa produção no Brasil acaba sendo destinada para a exportação para países asiáticos com um baixo valor. Ações para viabilizar a produção de biodiesel focando em estudos para o glicerol devem ter atenção para minimizar os custos da produção do biodiesel frente a produção dos combustíveis fósseis (Checa et al., 2020; Lari et al., 2018; Neves et al., 2025).

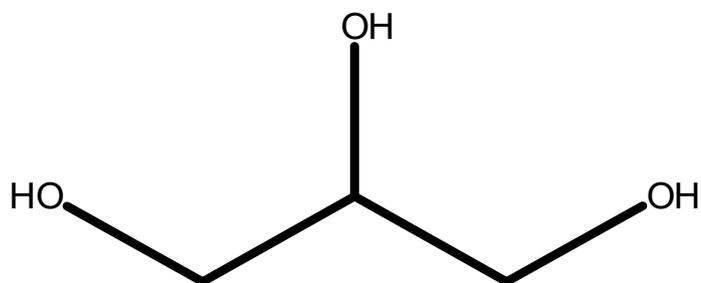
Figura 3. Evolução da produção de glicerol entre 2013-2022 no Brasil.

Fonte: ANP; Colmenero, 2024.

O incentivo de pesquisas, gerando a conversão do glicerol produzido, é fundamental para não afetar a cadeia produtiva do biodiesel. A valorização do glicerol entra em pauta, principalmente pelos órgãos, através de políticas governamentais e fiscalizações, para incentivar a pesquisa na gliceroquímica e reduzir os impactos ambientais causados pelo uso dos combustíveis fósseis, visando uma bioeconomia e sociedade mais sustentável (Lari et al., 2018; Pala-Rosas et al., 2021; Pio et al., 2024)

3.3 O glicerol puro e o bruto

O glicerol é uma molécula orgânica no qual possui 3 grupos hidroxilas ligados aos carbonos, conforme ilustra a Figura 4. A glicerina é outro termo utilizado para essa estrutura química, referente ao glicerol purificado para formulação comercial com soluções em água em diferentes teores, desde concentrações baixas até o glicerol quase puro (Checa et al., 2020; Lari et al., 2018; Oliveira et al., 2024).

Figura 4. Estrutura do glicerol

Fonte: Autoria própria.

No ano de 1779, o químico sueco Carl W. Scheele descobriu o glicerol pelo experimento utilizando óleo vegetal com óxido de chumbo (II), após a evaporação da água de lavagem, obtendo um líquido viscoso adocicado, no qual foi chamado de “o princípio doce das gorduras”. A Tabela 1 apresenta as propriedades físico-químicas:

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do glicerol.

PROPRIEDADES	VALORES
Fórmula química	$C_3H_8O_3$
Massa molecular	92,094 g.mol ⁻¹
Densidade	1,261g.cm ⁻³
Viscosidade	1,5 Pa. S
Ponto de fusão	18,2 °C
Ponto de ebulição	290 °C
Ponto de fulgor	160 °C
Calorias	4,32 kcal. g ⁻¹

Fonte: (Oliveira et al., 2024).

O termo “glicerol” foi adotado pelo químico Michel Eugene Chevreul, no ano de 1811, usando a palavra grega para doce: “glykos”. A primeira aplicação do glicerol se deu por Alfred Nobel, em 1867, para a produção de nitroglicerina para

criação da dinamite, dando um grande reconhecimento para a utilização do glicerol (Kestner, 2024; Silva et al., 2022).

Mesmo sendo produzido como subproduto da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras, o glicerol pode ser obtido por outras rotas de sínteses, como a saponificação por meio alcalino e ácidos graxos e também pela fermentação, uma reação biológica (Barbosa; Braga, 2023).

Derivado de matérias-primas naturais e petroquímicas, o glicerol é um líquido orgânico com densidade é $1,261 \text{ g.L}^{-1}$; possuindo pontos de fusão e de ebulição $18,2^\circ\text{C}$ e 290°C , respectivamente, em pressão atmosférica e apresenta características, como viscosidade, sendo incolor e inodoro. A solubilidade da água e álcool é devido a presença das hidroxilas, tornando a molécula polar, acrescentando a propriedade de higroscopicidade (Barbosa; Braga, 2023; Gao et al., 2024; Valerio; Misra; Mohanty, 2018).

O glicerol também miscível em terc-amílico; o-cresol; dietilenotriamina; dietilformamida; diisopropilamina; trietilenotetramina; α -metilbenzilamina; α -metilbenzildietanolamina; α -metilbenziletanolamina; 2-metil-5-etilpiridina; 2-feniletilamina; isopropanolamina; piridina e insolúvel em hidrocarbonetos (Oliveira et al., 2024). Além disso, dado suas ligações intra e intermoleculares, há diversos confôrmeros existentes (Valerio et al. (2018), VO, Ho et al., 2022, Yang, Lihua, LI, et al., 2019 (Barbosa; Braga, 2023).

Devido as propriedades e características, o glicerol é amplamente utilizado como matéria prima para indústria, a destacar: alimentícia, farmacêutica, cosméticos, biomédica e têxtil, além de detergentes, cigarros e resinas como umectante e emoliente (Jiang et al., 2025; Pala-Rosas et al., 2021; Valerio; Misra; Mohanty, 2018).

O termo glicerol bruto trata-se da origem como subproduto do biodiesel, dado sua crescente produção em alta escala paralelamente a produção de biodiesel a nível global. É um composto contendo glicerol, água, sais inorgânicos, metanol, sabão e outros tipos de matérias orgânicas gerando grande impurezas, diferente da glicerina purificada (Barbosa; Braga, 2023; Jiang et al., 2025; Pala-Rosas et al., 2021).

Entretanto, a produção em larga escala do glicerol oriundo do biodiesel possui grande quantidade de impurezas em seu produto bruto, o que desvaloriza seu preço no mercado. A qualidade diminui com a presença de ácido graxos,

álcoois e sais, resultando em seu baixo preço. A composição do glicerol resultante é: glicerol 65-85%, metanol 23,4-37,5%, cinza 4- 6%, água 1-3%, sódio 0,1-4%, potássio 0,1-5%, ferro 7-11 mg kg⁻¹ e fósforo 60-110 mg kg⁻¹ (Oliveira et al., 2024; Pala-Rosas et al., 2021)

Os custos para os processos de purificação em escalonamento são altos. Nesse sentido, grande parte do glicerol bruto é direcionada para alimentação animal, exportação ou fonte de energia, dando um baixo valor de mercado. Apenas uma pequena parte é purificada para uso industriais e o que não é utilizado acaba sendo descartado em águas ou tratados por incineração. Nesse sentido, a cadeia produtiva do biodiesel torna um desafio frente a produção de glicerol bruto, sendo essencial elevar o valor agregado ao glicerol, minimizando os impactos bioeconômicos (Checa et al., 2020; Oliveira et al., 2021, 2024; Vázquez et al., 2020).

A produção excedente de glicerol limita definitivamente sua estocagem em longo prazo e sua degradação microbiana em taxas suficientemente altas. Portanto, o glicerol é um produto cada vez mais abundante, que deve ser convertido industrialmente através de novas rotas catalíticas e de menor impacto ambiental em comparação com as rotas tradicionais (Oliveira et al., 2024).

Nesse contexto, a transformação do glicerol em produtos úteis e com maior valor agregado através das reações químicas ou biológicas faz-se necessária.

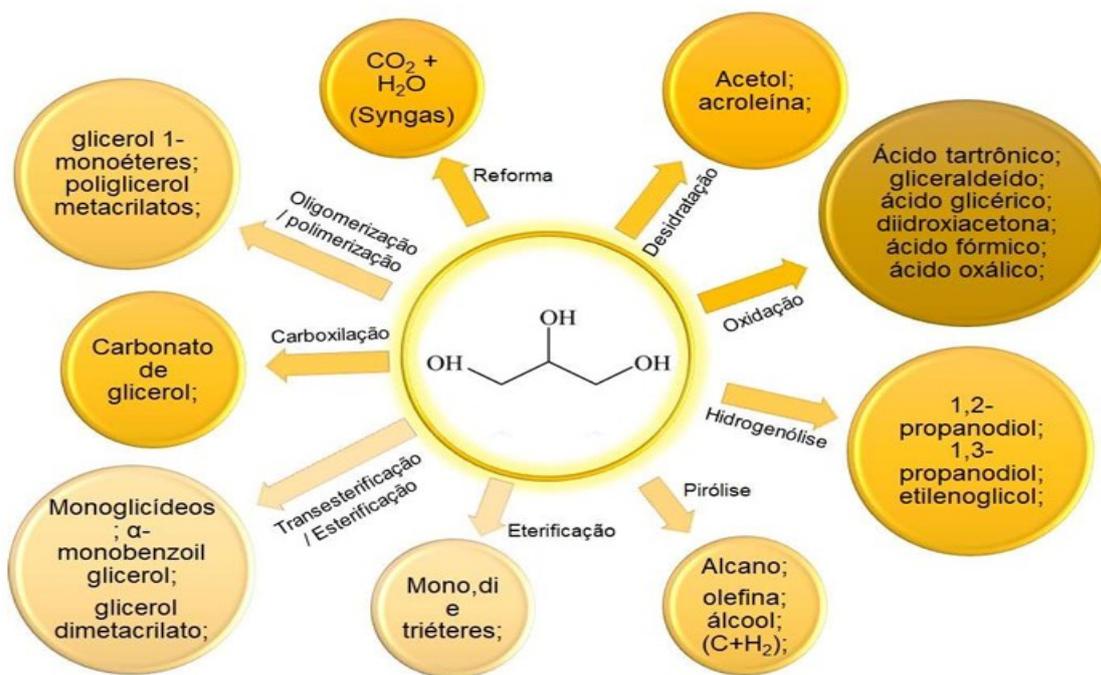
3.4 Gliceroquímica e valorização do glicerol

A gliceroquímica compreende os estudos voltados a transformação química do glicerol e obtendo produtos derivados com maior valor agregado. A conversão do glicerol em outros produtos é uma alternativa viável frente a demanda de produtos derivados do glicerol no mercado reduzindo os custos relacionados a seus métodos conversão química (Barbosa; Braga, 2023; Oliveira et al., 2024; Wu; Yang; Gong, 2022).

A estrutura molecular do glicerol com a presença dos 3 grupos hidroxila é o que torna possível uma série de reações químicas para sua conversão e valorização. Os seus estudos na área da catálise fizeram o glicerol ser tornar uma das doze moléculas plataformas mais importantes oriundas da biomassa (Aprialdi; Mujahidin; Kadja, 2024; Barbosa; Braga, 2023).

Na catalise heterogênea, há diversas rotas de síntese para a valorização do glicerol. Entre esses processos estão a esterificação, oxidação, acetilação, hidrogenólise, desidratação, entre outras, conforme a Figura 5 (Aprialdi; Mujahidin; Kadja, 2024).

Figura 5. Reações catalíticas e produtos que podem ser obtidos a partir do glicerol.



Fonte: Oliveira, 2023.

Entre as reações, destaca-se a reação de desidratação do glicerol, de bastante interesse acadêmico por gerar produtos como acetol e acroleína, de maior valor agregado e são intermediários da obtenção de outros produtos de grande interesse industrial (Barbosa; Braga, 2023).

3.5 Produtos da desidratação catalítica do glicerol

A desidratação catalítica ocorre em condições ácidas, com temperaturas elevadas e em fase gasosa ou líquida, em sua maioria, por ser tratar de reações endotérmicas, onde envolve transferência de próton (Barbosa; Braga, 2023; Pala-Rosas et al., 2021).

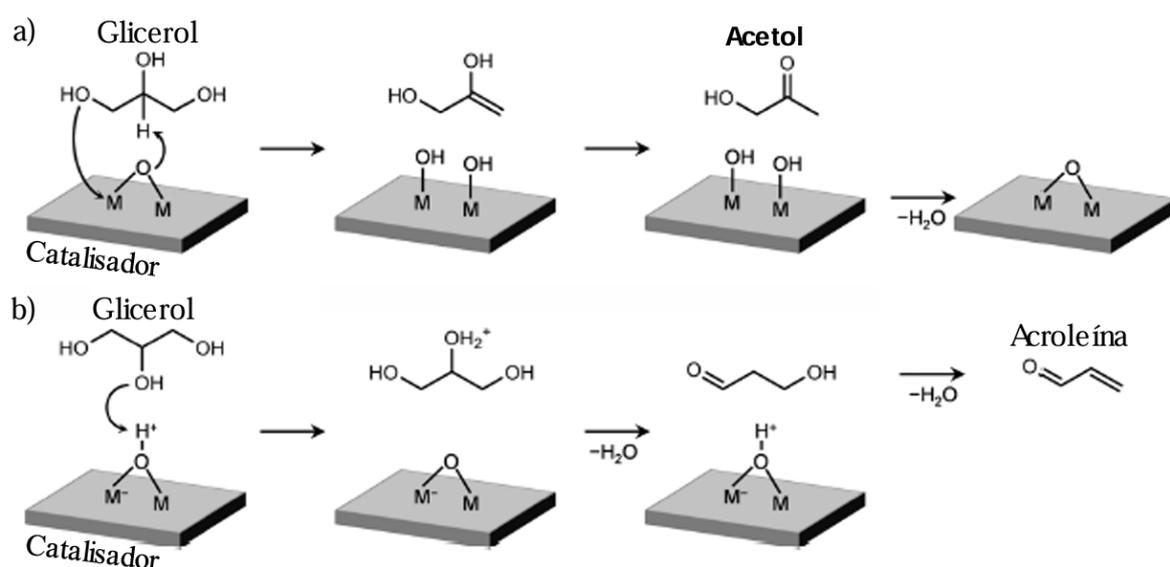
A desidratação do glicerol na catálise ácida pode ocorrer de duas formas: pela desidratação da hidroxila primária tendo como produto a hidroxí-acetona

(acetol). Outra forma é pela hidroxila secundária, assim, produzindo um intermediário o 3-hidroxi-propanal, onde o mesmo também é desidratado para gerar a acroleína (Barbosa; Braga, 2023; Lopes et al., 2023; Pala-Rosas et al., 2021).

A reação de desidratação do glicerol ocorre na presença de catalisadores ácidos, tais como heteropoliácidos, óxidos metálicos mistos, fosfatos e pirofosfatos, zircônia sulfatada, SBA-15 funcionalizado com sulfônicos e zeólitas (Abdullah et al., 2022; Aprialdi; Mujahidin; Kadja, 2024; Barbosa et al., 2025; Barbosa; Braga, 2023; Tabassum et al., 2022).

Os catalisadores possuem dois tipos de acidez: a acidez de Lewis (LAS – *Lewis acid sites*) e a de Brønsted (BAS - *Brønsted acid sites*). Na desidratação do glicerol, os catalisadores com maior sítios ácido de Lewis leva a seletividade para a produção de acetol e os catalisadores com sítios ácidos de Brønsted para produção acroleína, como pode ser observado na Figura 6. Se o local dos sítios de Lewis estiver próximo ao local dos sítios de Brønsted, a seletividade favorece a produção de acroleína (Abdullah et al., 2022; Barbosa; Braga, 2023; Basu; Shree; Sen, 2022; Lari et al., 2018; Ma et al., 2023).

Figura 6. Mecanismos de desidratação do glicerol sobre a) sítios ácidos de Lewis e b) sítios ácidos de Brønsted.



Fonte: Adaptado de Lari et al. 2018.

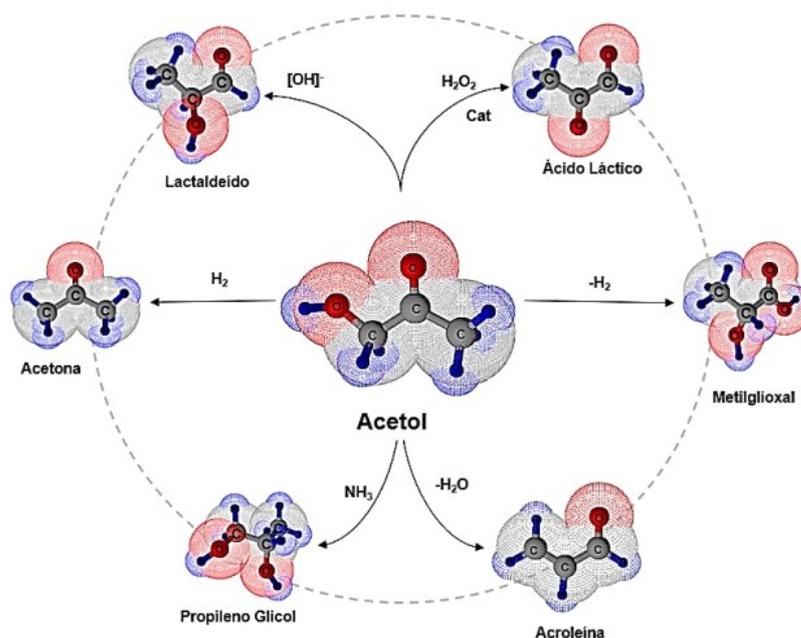
O acetol e a acroleína são compostos com propriedades químicas interessantes por apresentarem dois grupos funcionais: uma ligação dupla C-C

conjugada com um grupo carbonila como aldeído para a molécula de acroleína; no acetol há um grupo hidroxila e uma carbonila na forma de uma cetona (Aprialdi; Mujahidin; Kadja, 2024; Barbosa; Braga, 2023; Ma et al., 2023)

3.5.1 Acetol

O acetol é um dos produtos da desidratação do glicerol. Possui fórmula molecular $C_3H_6O_2$, é um líquido incolor, composto volátil (Barbosa et al., 2025; Barbosa; Braga, 2023). É interessante devido sua reatividade, que possui um grupo carbonila no segundo carbono e um grupo hidroxila terminal, características que faz o acetol participar em diferentes reações orgânicas, como a reação de Mannich ou algumas condensações aldólicas (List et al., 2002; Notz et al., 2003) e produção de heterociclos nitrogenados (Mazarío et al., 2020), bem como é intermediário para a síntese do propilenoglicol (Dasari et al., 2005), propionaldeído, acetaldeído e derivados de furano (Lopes et al., 2023). É também muito utilizado para sua transformação química em acroleína, polióis, ácido láctico, ácido acético, ácido fórmico e entre outros compostos (Barbosa; Braga, 2023)

Figura 7. Aplicabilidade do acetol.



Fonte: (Nascimento Júnior, 2023).

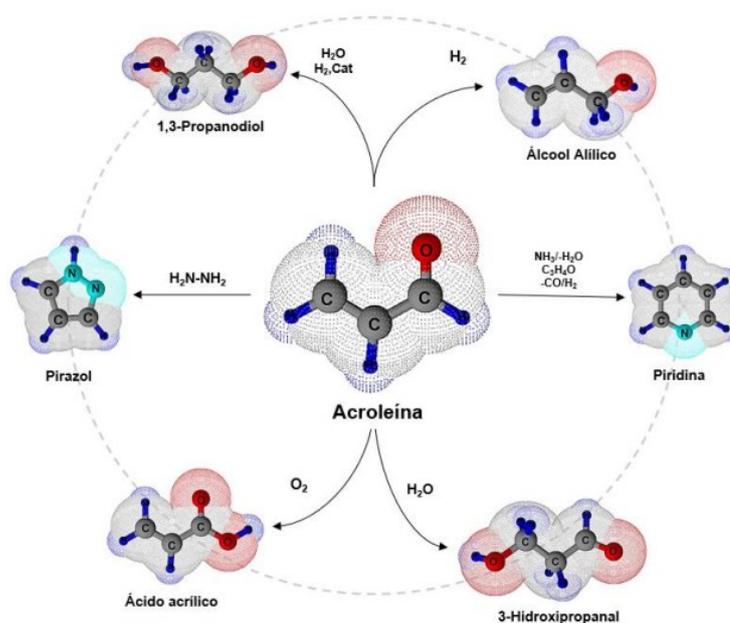
O maior rendimento de acetol a partir de glicerol foi obtido por destilação reativa com cromita de cobre como catalisador, com cerca de 80% de rendimento (Chiu et al., 2006). O cobre metálico suportado em Al_2O_3 também foi aplicado na desidratação do glicerol, apresentando conversão 100% e seletividade para acetol de 82,9% (Sato et al., 2008). As principais deficiências desse processo é a dificuldade de ser escalonado e a toxicidade do catalisador (Mazarío et al., 2024).

O estudo de catalisadores visando a desidratação seletiva do glicerol em acetol como molécula plataforma trouxe significativos benefícios técnico-econômicos e apoio para o cumprimento dos ODS (Objetivo do Desenvolvimento Sustentável) da ONU (Organização das Nações Unidas) para 2030 (Anastas; Zimmerman, 2018; Basu; Shree; Sen, 2022; Mazarío et al., 2024).

3.5.2 Acroleína

Com formula química $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, com nomenclatura pela IUPAC de Propanol, a acroleína é um aldeído insaturado simples, possuindo como características um líquido incolor com tons amarelados e odor característico (Barbosa; Braga, 2023). Tradicionalmente a acroleína é obtida pela reação de oxidação do propileno oriunda de combustíveis fosseis. Nesse sentido, a desidratação catalítica do glicerol é uma alternativa sustentável e economicamente viável (Galadima; Muraza, 2016; Ma et al., 2023).

Figura 8. Aplicabilidade da acroleína.



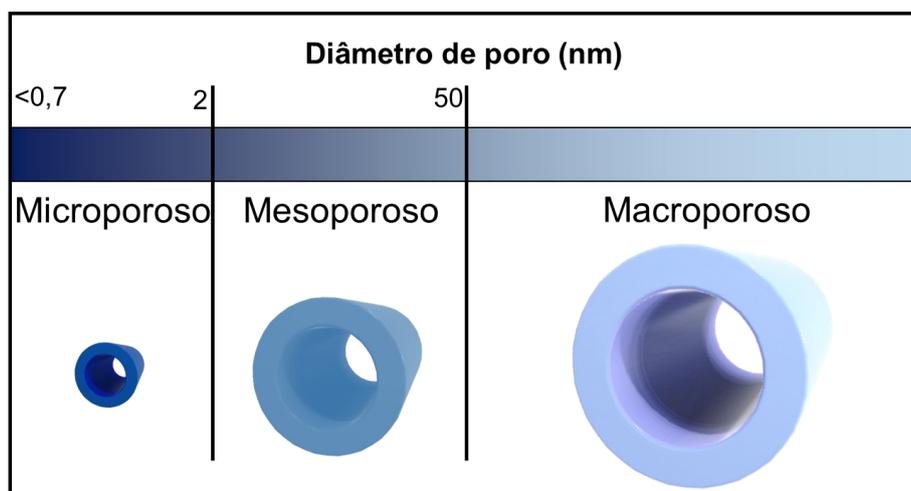
Fonte: Nascimento Júnior, 2023.

3.6 Zeólitas

3.6.1 Descoberta, conceito, estrutura e aplicações

As zeólitas são materiais com poros regulares. Cada tamanho do poro tem a função de peneirar moléculas de diferentes tamanhos, assim surge o termo de peneira molecular. Zeólitas são caracterizadas pela sua estabilidade térmica e hidrotérmica, por adsorção seletiva e pela grande área de superfície específica, sendo utilizada nas áreas de adsorção e separação, troca iônica e catálise (Fernandez et al. (2020) e Hong et al. (2023) e Jiang et al. (2023) e Mallette et al. (2024) e Shamzhy et al. (2019) e Veselý et al. (2023) e Zang et al. (2023)). De acordo com os regulamentos da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*), os poros são classificados com base em seu tamanho. Um tamanho de poro inferior a 2 nm é um material microporo, que por sua vez pode ser dividido em ultramicroporos (<0,7 nm) e supermicroporos (0,7 a 2 nm) (Liu et al., 2025; Xue et al., 2019); um tamanho de poro na faixa de 2 a 50 nm é um material de mesoporo; Um tamanho de poro maior que 50 nm é um material macroporo, (Thommes et al., 2015), conforme ilustra a Figura 9.

Figura 9. Classificação dos materiais porosos.



Fonte: Autoria própria.

A descoberta das zeólitas ocorreu em 1756 pelo mineralogista sueco Axel F. Cronstedt (Figura 10), no qual notou uma característica única para esse mineral, que quando aquecia a zeólita, elas saltavam quando a água evaporava, o que observada em outros minerais, Cronstedt construiu o termo zeólita, que possui

origem grega (zein = ferver + lithos = pedra), ou, de forma mais simples, "pedra que ferve" (Colella; Gualtieri, 2007).

Figura 10. Cristal da zeólita de Crönstedt – foto retirada em mina desativada.



Fonte: Colella; Gualtieri, 2007.

As zeólitas são uma família de minerais naturais e sintéticos. As zeólitas naturais mais comuns na literatura são a faujasita, mordenita, ferrierita, erionita e chabazita e são de grande interesse na área da catálise (Grifasi et al., 2024). Entretanto, zeólitas naturais possui algumas limitações, de acordo com Weitkamp (1999): i) presença de impurezas indesejadas, uma vez que foram desenvolvidas em meios naturais; ii) não possuem uniformidade estrutural, uma vez que suas propriedades e composição química irão variar de um depósito para outro e até de um nível para outro dentro do mesmo depósito; iii) Acidez, não terão suas características e propriedades otimizadas para aplicações catalíticas (Grifasi et al., 2024; Weitkamp; Puppe, 1999)

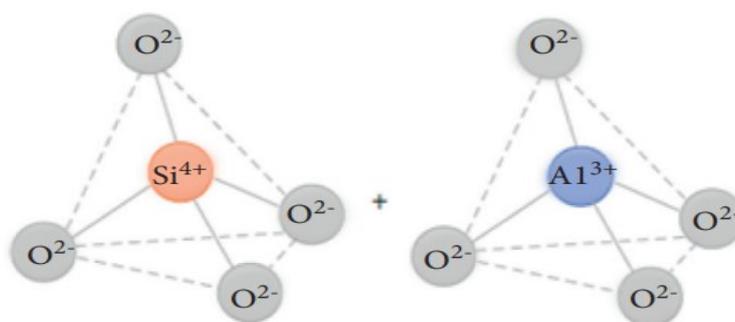
Com essas limitações, o desenvolvimento de zeólitas sintéticas foi um grande marco para a área da catálise na metade do século XX. Diversas zeólitas foram criadas, com ou sem direcionadores de estrutura e foram fundamentais para a indústria do petróleo pelo uso de zeólitas faujasitas para o craqueamento catalítico fluidizado (FCC). O emprego das zeólitas para o FCC elevou a produção de gasolina (Malette; Shilpa; Rimer, 2024; Weitkamp; Puppe, 1999).

As principais características das zeólitas são sua estrutura altamente ordenada, formada pela geração de cristalitos formados pela união dos tetraedros TO_4 , onde T geralmente sendo Silício (Si) e Alumínio (Al) e por isso os materiais

microporosos são comumente chamados de aluminossilicatos. Contudo, diferentes íons metálicos podem ser introduzidos na estrutura da zeólita, substituindo os átomos de Si^{4+} e Al^{3+} nos tetraedros (Fernandez; Ostraat; Zhang, 2020; Hong et al., 2023a; Shamzhy et al., 2019).

Os tetraedros formados se unem entre si através do compartilhamento de átomos de oxigênio em seus vértices, como ilustra a Figura 11. A estrutura apresenta um alto volume intracristalino, área superficial interna maior que a externa, formados por canais e cavidades de dimensões em nível molecular. Por esse fato, as zeólitas limitam a transferência de massa pelo diâmetro do poro e se enquadram como peneiras moleculares (Luo et al., 2022; Ravi; Sushkevich; Van Bokhoven, 2020; Suib et al., 2023).

Figura 11. Tetraedros de SiO_4 e AlO_4 .



Fonte: Shakir et al., 2024.

As zeólitas podem ser classificadas de poros pequenos (oito anéis), poros médios (dez anéis), poros grandes (doze anéis) e poros extragrandes (mais de doze anéis) bem como o número de átomos de oxigênio que formam a cavidade é determinante para isso, conforme Tabela 2:

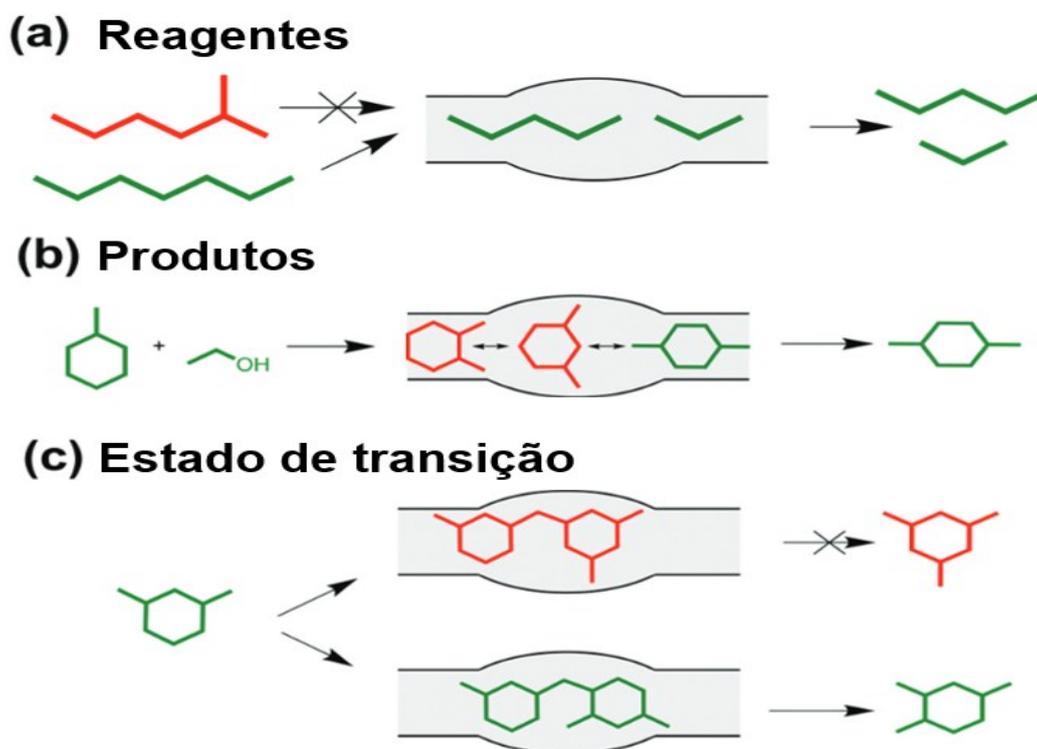
Tabela 2. Classificação dos poros das zeólitas de acordo com seu respectivo diâmetro.

Zeólita	Átomos de oxigênio	Diâmetro de poro (Å)
PORO EXTRAGRANDE	18	9 <
PORO GRANDE	12	6 < 9
PORO MÉDIO	10	5 < 6
PORO PEQUENO	8	3 < 5

Fonte: Autoria própria.

O tamanho do diâmetro de poro é uma informação importante para a área da catálise tendo em vista a seletividade que é proporcionada por esses espaços. Essa é uma característica das zeólitas, capaz possibilitar a formação de compostos específicos devido a seletividade de forma aos reagentes, produtos, ou aos estados de transição, como demonstrado na Figura 12 (Konnov et al., 2024).

Figura 12. Seletividade de forma em catálise: (a) reagentes; (b) produtos e (c) estado de transição.



Fonte: Adptado de Singh et al., 2024.

Em aluminossilicatos, devido ao íon Al^{3+} ser trivalente, esse cátion resulta um descasamento de carga, levando a formação de uma carga negativa na estrutura, no qual deve ser compensada por um cátion ou próton extraestrutura (orgânico ou inorgânico). Quando o cátion de equilíbrio de carga é um próton, o sítio tem um caráter ácido de Brønsted. Os cátions tetravalentes não trazem uma incompatibilidade de carga para a estrutura, mas contêm orbitais vazios, se comportando como sítios ácidos de Lewis. Fatores como comprimento e ângulo de ligação T-O-T e o tipo de elemento e sua posição na estrutura da zeólita são importantes para a força ácida (Shamzhy et al., 2019; Suib et al., 2023).

Existem zeólitas que não possuem ou silício ou alumínio, ou mesmo oxigênio, em sua estrutura e por isso são chamadas de zeotipos. Elas podem possuir diferentes elementos pentavalentes como átomos de T (por exemplo, P, V, Nb e Ta). Dentre esses materiais tem-se os aluminofosfato (AIPO), silício-aluminofosfato (SAPO) e também os germanosilicatos, no qual gerou novas zeólitas com maior concentração de anéis duplos de quatro membros (Shamzhy et al., 2019; Suib et al., 2023; Veselý; Morris; Čejka, 2023).

A topologia da estrutura determina o tamanho e a conectividade dos canais e cavidades, enquanto os heteroelementos incorporados afetam a adsorção e a atividade catalítica dos locais. Além disso, a morfologia da zeólita (tamanho e forma dos cristais de zeólita) é o terceiro parâmetro que determina as propriedades desses materiais (Kordala; Wyszowski, 2024; Shamzhy et al., 2019; Suib et al., 2023).

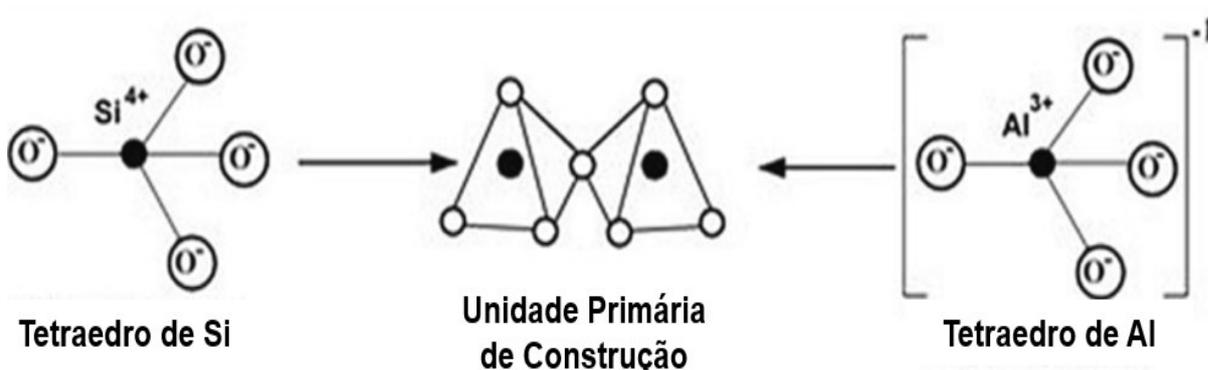
Sua morfologia pode ser classificada nos seguintes grupos: bidimensionais zeólitas em camadas com estrutura lamelar, bidimensional ou nanofolhas, possui alta área de superfície externa e sítios ativos acessíveis; as zeólitas tridimensionais podem formar diversos tipos de cristais, com a repetição de célula unitária repetitiva; as nanozeólitas estão possuem estrutura 3D e morfologia na faixa de nanômetros sendo eficientes para a difusão mais curta de na superfície externa e sítios ativos; zeólitas hierárquicas possuem como principal característica porosidade secundária, contendo microporos da estrutura zeolítica e mesoporos nos cristais, o que favorecem a acessibilidade de moléculas volumosas (Kordala; Wyszowski, 2024; Shamzhy et al., 2019; Suib et al., 2023; Zheng et al., 2025).

As estruturas das zeólitas possuem algumas propriedades, como: baixa densidade (1,8 a 2,3 g.cm⁻³), grande volume de espaços vazios quando desidratada, dureza mecânica na ordem de 4 a 6 na escala de Mohs, índices de refração geralmente variando entre 1,47 e 1,52, condutividade elétrica, capacidade de troca iônica, além de várias outras propriedades físicas e químicas que permitem a aplicação desses materiais em inúmeras utilizações (Li et al., 2025; Lima et al., 2019). Até o momento, 265 topologias de estrutura de zeólita e zeotipos foram reconhecidas pela Associação Internacional de Zeólitas (*International Zeolite Association - IZA*) (Baerlocher, 2025; Hijazi et al., 2025; Shamzhy et al., 2019; Suib et al., 2023).

3.6.2 As unidades de construção de estruturas zeolíticas

As estruturas das zeólitas se estendem infinitamente, de modo contínuo e rígido pelos tetraedros ligados. Os ângulos de ligação variam entre 140-165° e foram uma rede infinita de cadeias de espécies inorgânicas. Os tetraedros são denominados de Unidades Primárias de Construção (*Basic Buildings Units* - BBU's) das zeólitas, pois é são responsáveis pelas primeiras etapas de construção das estruturas, como demonstra a Figura 13. Contudo, ela está limitada, não elucidando a formação complexa das estruturas espaciais contínuas (FLANIGEN, 2001; GHOBARKAR et al., 2003; FLANIGEN; BROACH; WILSON, 2009; HUO, 2011).

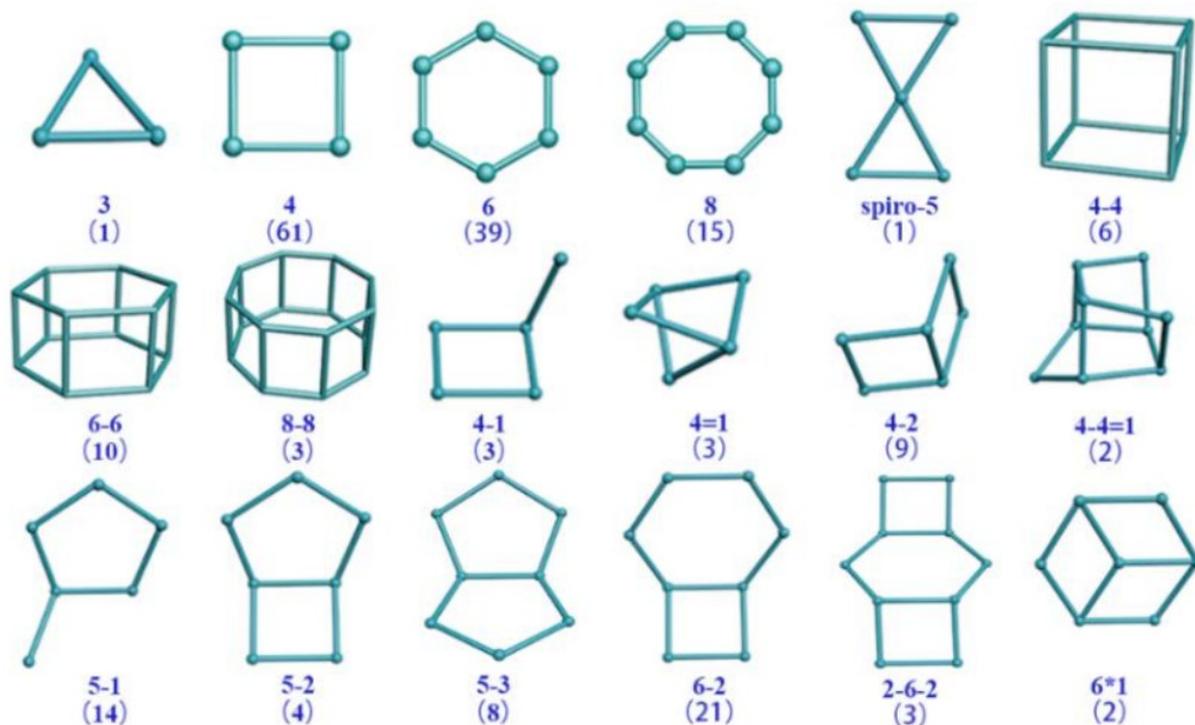
Figura 13. Unidades estruturais básicas das zeólitas.



Fonte: Adptado de Dehmani et al., 2024.

Nesse sentido, alguns autores lançaram propostas de unidades de construção das zeólitas para melhor elucidação das conexões dos tetraedros e alinhadas com a simetria de suas células unitárias. Surgiu então o mecanismo de formação de espécies silicato em solução usando como base o conceito de Unidades Secundárias de Construção (*Secondary Building Units* – SBU's), como mostra a Figura 14. Assim, as zeólitas possuem estrutura inspirada nos princípios matemáticos de geometria 3D, funcionando, didaticamente, como peças de Lego (Anurova et al., 2010; Schwanke et al., 2022).

Figura 14. Unidades Secundárias de Construção (SBU). A numeração logo abaixo se refere ao número de tetraedros conforme estão ligados. O número entre parênteses se refere à ocorrência.

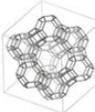
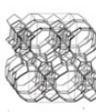
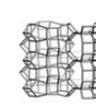
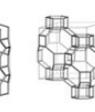
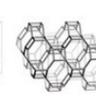
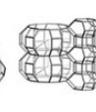
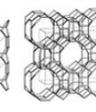
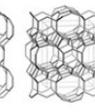
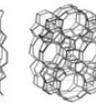


Fonte: Ren et al., 2020.

As SBUs são idealizadas como elementos de descrição estrutural de ânions com até 16 átomos formando polígonos e poliedros, podendo ser nomeados também como anéis simples (S#R8) e duplos (D#R), no qual “S” significa “simples”, “D” equivale à “duplo”, “R” é “ring” (anel) e “#” corresponde ao número de tetraedros envolvidos na unidade. Essas designações auxiliam a descrever o modo que os tetraedros podem se formar, bem como demonstrar a estrutura das células unitárias das zeólitas. Nesse sentido, é um conceito importante para compreender a topologia desses materiais (Li; Moliner; Corma, 2018; Li; Yu, 2014)

No estudo taxonômico das zeólitas foi incluído unidades finitas de construção: as Unidades Poliédricas de Construção (*Polyhedral Building Units - PBU's*) (Figura 15). São unidades que surgem ao analisar os poros ou cavidade das zeólitas. São um tipo de unidade derivada da SBUs e por essa razão seus sistemas de construção podem ser aliados para elucidar o comportamento do crescimento dos cristais durante as sínteses (Anurova et al., 2010; Li; Yu, 2014).

Figura 15. Algumas das mais conhecidas PBU's.

Código do tipo de estrutura	FAU	*BEA	LEV	MAZ	CHA	GIS	LTL	MOR	FER	MFI
Estrutura										
Unidades Poliédricas de construção	 <i>sod</i>  <i>d6r</i>	 <i>mor</i>  <i>bea</i>  <i>mtw</i>	 <i>d6r</i>	 <i>gme</i>	 <i>d6r</i>  <i>cha</i>	 <i>gis</i>  <i>can</i>  <i>ltl</i>	 <i>d6r</i>	 <i>mor</i>	 <i>fer</i>	 <i>mor</i>  <i>mel</i>  <i>mfi</i>  <i>cas</i>

Fonte: Adaptado de Li; Moliner; Corma, 2018.

3.6.3 Substituição isomórfica em zeólitas

A substituição isomórfica é um termo referente a troca dos átomos em estrutura TO_4 das zeólitas. Por muito tempo, as zeólitas foram considerados estruturas de aluminossilicato construídas a partir de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 . Seus valores de raio iônicos similares, comprimentos de ligação T-O e ângulos de ligação T-O-T são características que tornam possível substituir isomorficamente os íons Si^{4+} por Al^{3+} nas estruturas zeolíticas. Esse conhecimento tornou possível a troca e inserção de diferentes heteroelementos em zeólitas, modificando as propriedades catalíticas pela alteração de sítios ácidos de Lewis e Brønsted formados (Shamzhy et al., 2019; Suib et al., 2023; Veselý; Morris; Čejka, 2023).

A substituição isomórfica permite alterar os ângulos e valores de comprimentos de ligações das ligações T-O afetadas pelos valores dos tamanhos dos íons inseridos. As deformação na estrutura induzidas pelas cargas negativas pela presença de Al podem ser compensadas com cátions para equilibrar a carga geral, estabilizando a zeólita e abrindo um leque de aplicações. Para obter fortes sítios de ácido de Lewis ou Brønsted, as zeólitas podem ser trocadas por prótons. Defeitos estruturais como alumínio hexacoordenado, extra-rede ou grupos silanóis geram sítios ácidos de Lewis (Shamzhy et al., 2019; Veselý; Morris; Čejka, 2023).

As primeiras teorias de substituição isomórfica foram criadas por Linus Pauling: a coordenação tetraédrica é preferível pelos cátions se a razão dos raios iônicos $\rho = r_T/r_{O^{2-}}$ estiver na faixa de 0,225 a 0,414. Contudo, essa teoria se aplica apenas a compostos iônicos, esse critério não se aplica a zeólitas que possuem ligações T-O com caráter polar covalente (Eremin; Talis; Urusov, 2008; Shamzhy et al., 2019; Suib et al., 2023).

Também existem zeólitas com estruturas com elementos que formam diferentes estados de coordenação como Be, B e Ti. Em suma, os critérios para a substituição isomórfica que envolvem os valores da eletronegatividade é de 0,4 u.a. na escala de Pauling e pela diferença de 15% para os raios dos íons. E essas diferenças podem ser superadas de acordo com as condições de formação ou composição/estrutura do cristal (Petelski; Peruchena; Zalazar, 2024; Shamzhy et al., 2019; Zhang et al., 2024b).

A substituição isomórfica contem limites e possibilidades e dependem de dois fatores termodinâmicos: a energia consumida para deformar a rede cristalina causada pela incorporação de átomos de diferentes tamanhos e/ou cargas em posições regulares da estrutura; e o ganho de energia pelo crescimento da entropia de configuração para diminuir o ordenamento do sistema e o aumento da variedade dos elementos no sistema (Shamzhy et al., 2019; Suib et al., 2023; Veselý; Morris; Čejka, 2023).

Na literatura foram reportadas diferentes zeólitas contendo heteroátomos pela substituição isomórfica: Be^{2+} , Zn^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} e Sn^{4+} . Esses estudos são importantes para compreensão do efeitos desses elementos introduzidas nas estruturas bem como estabilidade e resistência dos centros ácidos formados (Gil-Muñoz; Alcañiz-Monge; Illán-Gómez, 2023; Veselý; Morris; Čejka, 2023; Zhang et al., 2024b).

A substituição isomórfica se torna um desafio dependendo da topologia da zeólita, da natureza do heteroátomo e do cátion de compensação de carga (próton, metal ou orgânico). O ambiente local do heteroelemento incorporado à estrutura pode desviar-se da coordenação tetraédrica ideal para a coordenação tetraédrica distorcida ou quase tetraédrica coordenada em 3, influenciando a estabilidade térmica, a resistência e, conseqüentemente, o desempenho catalítico do sítio ativo associado (Suib et al., 2023; Veselý; Morris; Čejka, 2023).

A regioespecificidade, a localização, distribuição e localização dos locais ácidos, incluindo a defeituosidade das estruturas de zeólita, podem ser ajustadas variando as condições do método de síntese. Além disso, a natureza do átomo incorporado isomorficamente pode determinar a seletividade de fase da formação de zeólitas, bem como a morfologia do cristal (Suib et al., 2023; Veselý; Morris; Čejka, 2023).

Dentre as zeólitas modificadas isomorficamente (Zang et al., 2023) estudos com a modificação da zeólita Y com fósforo ou outros metais podem melhorar as propriedades catalíticas, contudo, levou a geração de defeitos que afetam a estabilidade e o desempenho no craqueamento catalítico.

Algumas estruturas zeolíticas, como do tipo GIS e CAN, possuem canais muito pequenos ou uma organização estrutural que impede a introdução de outros elementos sem desestabilizar a rede. Nestes casos, a substituição isomórfica é bastante limitada (Corma, 1995).

O estudo DFT foi realizado na substituição de Zr em SOD, AIPO-34 e SAPO-34. Os resultados calculados mostram que átomos de Zr são mais facilmente localizados em locais vizinhos a sítios Al na estrutura SOD com razões Si/Al de 11 para um. No entanto, os átomos de Zr são mais facilmente distribuídos de forma dispersa nas estruturas AIPO-34 e SAPO-34. Isso deve ser atribuído às diferentes estruturas topológicas de SOD e AIPO-34/SAPO-34. Os potenciais eletrostáticos calculados indicam que um maior teor de Zr geralmente aumenta a estabilidade estrutural nas estruturas SOD (mais de dois átomos de Zr) e AIPO-34/SAPO-34 (mais de três átomos de Zr). Sobre a dificuldade de substituição isomórfica de Zr, os resultados para as energias de substituição Si/Zr ou P/Zr das estruturas SOD, AIPO-34 e SAPO-34 substituídas por Zr indicam que SOD é a estrutura mais favorável (Li et al., 2019a).

A zeólita do tipo Beta é uma das zeólitas mais amplamente estudadas para a inserção de metais por diversas razões. A zeólita Beta tem uma estrutura de poros relativamente grandes, pertencente à família de zeólitas de poros intermediários. Essa característica facilita a inserção e difusão de uma ampla gama de íons metálicos e até mesmo de pequenas nanopartículas metálicas (Fernandez; Ostraat; Zhang, 2020; Hong et al., 2023b; Tang et al., 2015; Zieliński; Matysiak; Janiszewska, 2025).

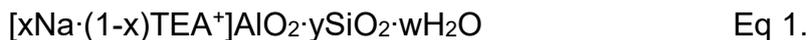
Em geral, as zeólitas Beta com acidez de Lewis aprimorada podem ser sintetizadas pela introdução de heteroátomos tetravalentes (Zr, Ce, Sn, etc.) em sua estrutura. Essas zeólitas Beta incorporadas a heteroátomos são frequentemente sintetizadas usando zeólitas Beta desaluminizadas. No entanto, os sítios ácidos de Brønsted gerados pelo Al desaparecem neste método durante um processo de desaluminação (Suib et al., 2023).

A área de substituição isomórfica em zeólitas vem crescendo, contudo, ainda há uma lacuna sobre os detalhes dos efeitos dos heteroátomos e seus mecanismos de cristalização e estratégias para controlar a previsão dos resultados de síntese (Malette et al., 2024).

3.6.4 Histórico da zeólita beta e seus polimorfos

Em 1967 a zeólita beta foi sintetizada pela primeira vez por Wadlinger e patenteada pela Mobil Corporation, empresa ao qual trabalhava. A síntese ocorreu pelo método hidrotérmico utilizando como fonte de silício um gel, alumínio, álcali e o direcionador orgânico de estrutura o hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH). As temperaturas variaram de 75 a 200°C, com um tempo de cristalização de até 6 dias com temperaturas altas, como 150°C, e até 40 dias em temperaturas baixas. A razão Si/Al pode ser variada de 10 até mesmo valores altos, como 150. Bem como sua síntese pode ser obtida de forma puramente sílica (Hong et al., 2023a)

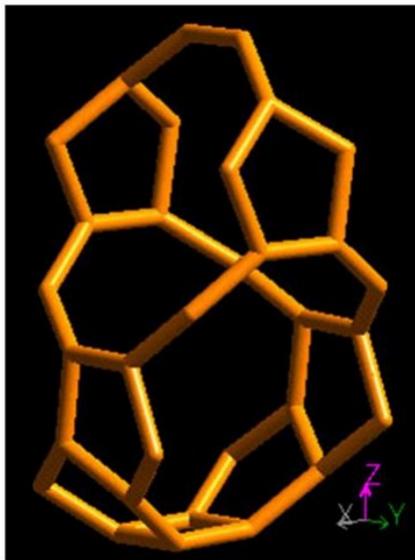
A zeólita beta foi a primeira estrutura obtida utilizando direcionador orgânico de estrutura. Ela possui alto teor de silício e característica de desordem em sua estrutura química. Somente em 1988 foi possível determinar sua composição pelas técnicas avançadas de difração de raios X, microscopia e modelagem computacional, sendo sua formula proposta pelos cientistas J. M. Newsam e J. B. Higgins (Higgins et al., 1988; Newsam et al., 1988) como pode-se ser visto na (Equação 1)



Onde $x \leq 1$, $0,5 < y$ e TEA^+ é o cátion tetraetilamonio. A estrutura complexa da zeólita beta confere um sistema de canais tridimensionais, com anéis de 12 membros. Suas unidades de construção contêm 2 anéis de seis membros (S6R) conectados entre si por 2 anéis de 4 membros (S4R) e por 4 anéis de cinco membros.

Após conectados, essas unidades formam cadeias ao longo da direção [001] através de ligações nas faces pentagonais. O plano estrutural é completado pelas ligações das cadeias construídas e conectados com ciclos de anéis de 4 membros (S4R). E por fim, a estrutura tridimensional é criada pelas ligações dos planos (Lu; Yan; Xu, 2019), representado na Figura 16.

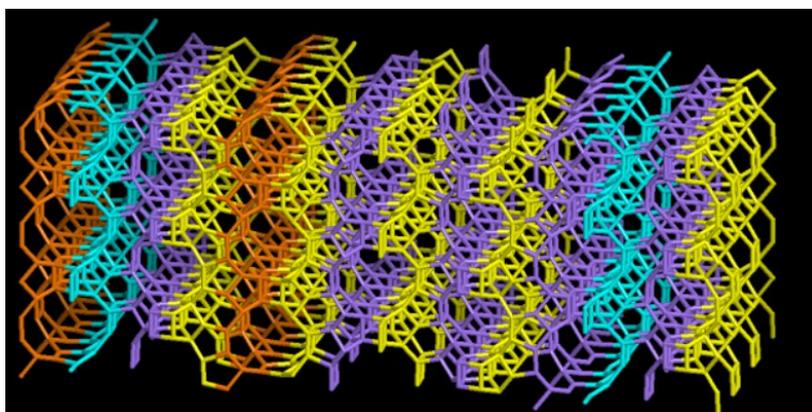
Figura 16. Interseção de canais de rede tipo beta vista normal ao plano [001].



Fonte: IZA, 2025.

A zeólita beta é representada pela IZA com sigla beta e é constituída por estruturas polimórficas (LU; YAN; XU, 2019). A estrutura desordenada da zeólita (Figura 17) é ocasionada devido a rearranjos durante o processo de formação da camada com o anel de 12 membros, levando à mistura de polimorfos no material (Lu; Yan; Xu, 2019).

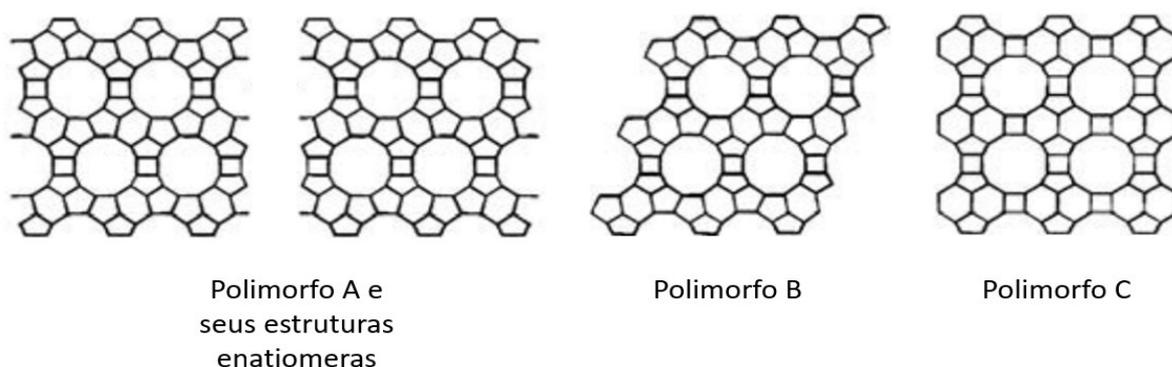
Figura 17. Exemplo da desordem da estrutura beta. IZA, 2025.



Fonte: IZA, 2025.

O intercrescimento é um termo associado ao crescimento dos polimorfos dado a sua desordem. Os polimorfos mais conhecidos são os A, B e C (Corma et al., 2008), conforme a Figura 18. Esses polimorfos crescem interconectados como lâminas em duas dimensões, de maneira aleatória, principalmente entre os polimorfos A e B. Mesmo com essa característica estrutural, as propriedades como adsorção são mantidas, pois as falhas de empilhamento encontradas não afetam o tamanho dos poros por serem interconectados (Lu; Yan; Xu, 2019).

Figura 18. Estrutura beta e seus correspondentes polimorfos.



Fonte: Adaptado de Sun et al., 2007.

O polimorfo A apresenta estruturas enantiomeras que se diferenciam pelo o sentido que crescem. O primeiro intercrescimento ocorre quando as camadas adjacentes são interligadas por uma rotação de noventa graus (90°) em sentido horário, em torno do eixo quadruplo cristalográfico, levando a formação de uma estrutura quiral e ordenada (Jiao et al., 2020). A outra estrutura enantiômera do polimorfo A, cresce com sua rotação em 90° no sentido anti-horário, conforme mostra a Figura 19 (Jiao et al., 2020).

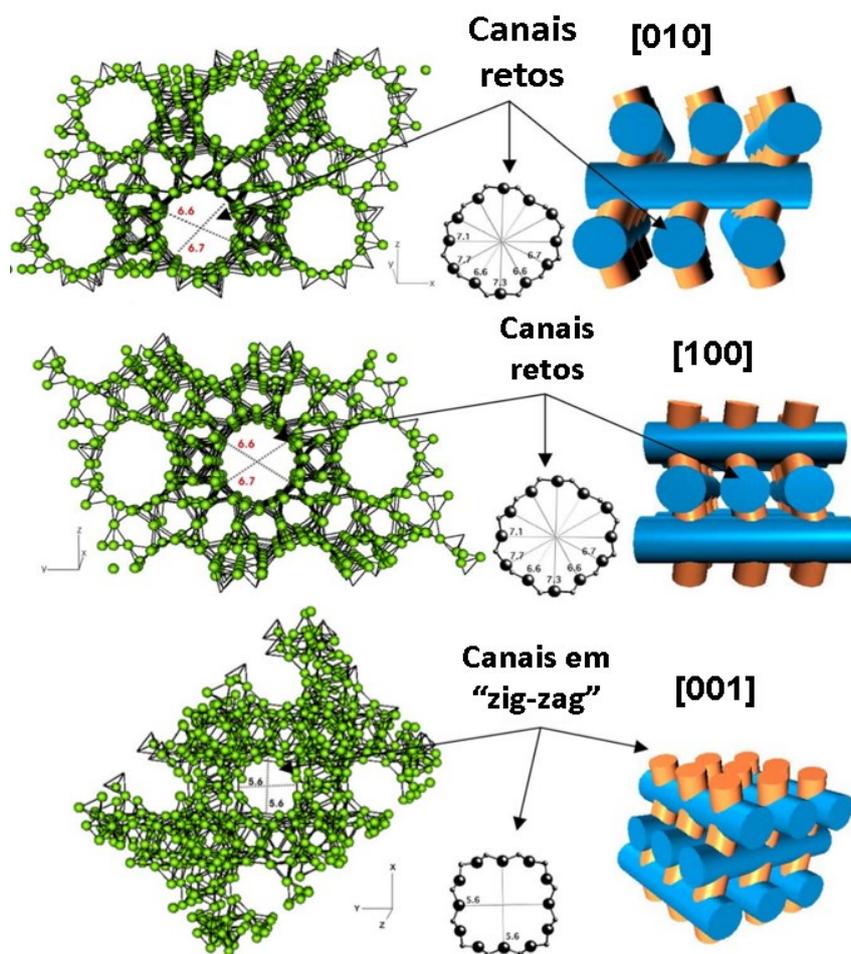
No polimorfo B, o empilhamento é mais linear e ordenado, sem torção helicoidal. Cada camada é empilhada diretamente sobre a anterior, mantendo a orientação. Essas camadas exibem translações diagonais. Esse arranjo gera uma estrutura tridimensional mais simétrica, com canais retilíneos ao longo das direções $[110]$ e $[\bar{1}\bar{1}0]$ (Corma et al., 2008; Lu; Yan; Xu, 2019).

O polimorfo C possui uma estrutura mais simples dos três, pois não apresenta translação entre as camadas, com canais retilíneos e repetitivos ao longo das direções $[100]$ e $[010]$. Possui um empilhamento de camadas semelhantes em orientação ao polimorfo A, mas sem as torções helicoidais (Corma

et al., 2001). Esse tipo de polimorfo foi obtido pela primeira vez sendo constituído de germanatos (Conradsson; Dadachov; Zou, 2000) e seguida por germanosilicatos (Corma et al., 2001). A presença de átomos de Ge na estrutura da zeólita beta relaxam os ângulos de ligação T-O-T nas unidades D4R, favorecendo a formação e estabilidade da estrutura.

A zeólita beta possui 3 sistemas de canais formados por anéis de 12 membros e suas dimensões estão apresentadas na Figura 20. Há dois canais ortogonais e perpendiculares à direção [001], sendo sua abertura de aproximadamente 7,7 x 6,6 Å. E o último sistema é perpendicular à direção [100] são canais senoidal paralelo com uma abertura de 5,6 x 5,6 Å (Bárcia; Silva; Rodrigues, 2005). São essas interconexões que formam a rede tridimensional da zeólita beta, conferindo alta acessibilidade (Lu; Yan; Xu, 2019; Newsam et al., 1988).

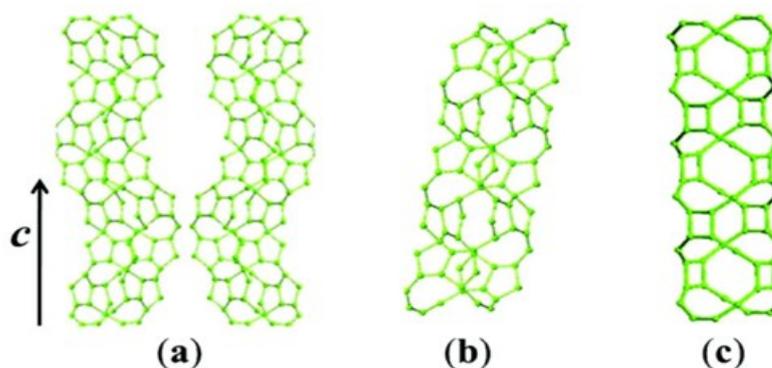
Figura 19. Vista em perspectiva da estrutura da zeólita beta ao longo dos planos [010], [100] e [001].



Fonte: Adptado de Bárcia; Silva; Rodrigues, 2005.

Os polimorfos se formam pelos canais retos e ortogonais dos anéis de 12 membros. E por apresentar uma estrutura quiral, o polimorfo A apresenta dois grupos espaciais: $P4_122$ ou $P4_322$ ($a = b = 12,632 \text{ \AA}$ e $c = 26,186 \text{ \AA}$), caracterizando um enantiomorfo. É um quiral, possui canais helicoidais ao longo do eixo $[001]$, ocorrendo um empilhamento em “zig zag” das camadas, em sentido horário e anti-horário. E os polimorfos aquirais: o polimorfo B com simetria $C2/c$, $a = b = 17,920 \text{ \AA}$, $c = 14,328 \text{ \AA}$ e $\beta 14,8^\circ$; e polimorfo C, também chamado de BEC, apresentando simetria $P4_2/mmc$, $a = b = 12,769 \text{ \AA}$ e $c = 12,977 \text{ \AA}$ (Corma, Avelino et al., 2008). Os canais são apresentados na Figura 20.

Figura 20. Características dos canais do (a) polimorfo “A”, (b) polimorfo B e (c) polimorfo C.



Fonte: Lu et al. 2019.

A zeólita beta é um catalisador de grande valor para a indústria química e petroquímica e na conversão de biomassa e na química ambiental (Tang et al., 2015), devido suas propriedades pela estrutura cristalina tridimensional, como alta área superficial, hidroflicidade, alta estabilidade térmica e hidrotérmica e estabilidade ao tratamento ácido. Suas propriedades podem ser alteradas por diversas rotas de síntese. Modificando a porcentagem das razões dos polimorfos A/B, as razões de Si/Al, além de alterações das morfologias e inserção e metais para modificar as propriedades ácidas e troca iônica (Bai et al., 2023; Cheng; Meng, 2022; Fernandez; Ostraat; Zhang, 2020; Gil-Muñoz; Alcañiz-Monge; Illán-Gómez, 2023).

Entre suas aplicações, na indústria petroquímica, a zeólita beta foi utilizada como catalisador ácido sólido para alquilação em fase líquida de benzeno com etileno e também para o aumento de olefinas leves com a adição no craqueamento

catalítico de fluidos (Hong et al., 2023a). As zeólita beta com alto teor de silício ou puramente sílica são bastante utilizadas na química ambiental, como o tratamento de compostos voláteis (Cheng; Meng, 2022). A inserção de metais tetravalente como estanho e titânio promoveu aumento da acidez de Lewis e favoreceu um alta atividade na oxidação seletiva de alcanos e alcenos (Pan et al., 2022) e conversão de carboidratos em ácido láctico (Shen et al., 2019).

3. 6. 5 Zircônio: características e aplicabilidade.

O zircônio (Zr) está localizado no Grupo 4 e Período 5 da tabela periódica, possui número atômico 40 e é um metal de transição branco-acinzentado. Em 1789 foi descoberto como mineral zircão ($ZrSiO_4$) pelo químico alemão Martin Heinrich Klaproth e sua forma metálica foi isolada 35 anos depois pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius (Ghafari-Gorab et al., 2025; Holland, 2020). O zircônio apresenta como características químicas alta resistente à corrosão e forma compostos estáveis com oxigênio e outros não metais. Em suas propriedades físicas apresenta ductilidade, maleabilidade, alto ponto de fusão de 1852 °C e ponto de ebulição de 4377 °C. Bem como possui densidade de 6,52 g/cm³ (Ghafari-Gorab et al., 2025; Peng et al., 2022).

O óxido de zircônio (ZrO_2), também conhecido como zircônia, é amplamente empregado na indústria nuclear e militar devido sua resistência à corrosão (Holland, 2020; Jalinousi; Yadollahi; Saberyan, 2025). Seu óxido é aplicado principalmente como uma cerâmica ultraforte (Cezar Ionuț et al., 2025; Liu et al., 2023). A indústria médica também começou a fazer uso de materiais com zircônio, devido as suas aplicação como biossensores e terapia de câncer (Ghafari-Gorab et al., 2025), bem como é utilizado para restauração odontológica (Jia; He; Wang, 2023). Destaca-se também as aplicações no desenvolvimento de sensores (Hosny; Darwish, 2025; Wang et al., 2025), na absorção de metais pesados em águas como arsênio (Dong et al., 2025), cromo, vanádio (Yuan et al., 2025) e chumbo (Irawan; Nata; Putra, 2025) e na fotocatalise (Rani et al., 2022).

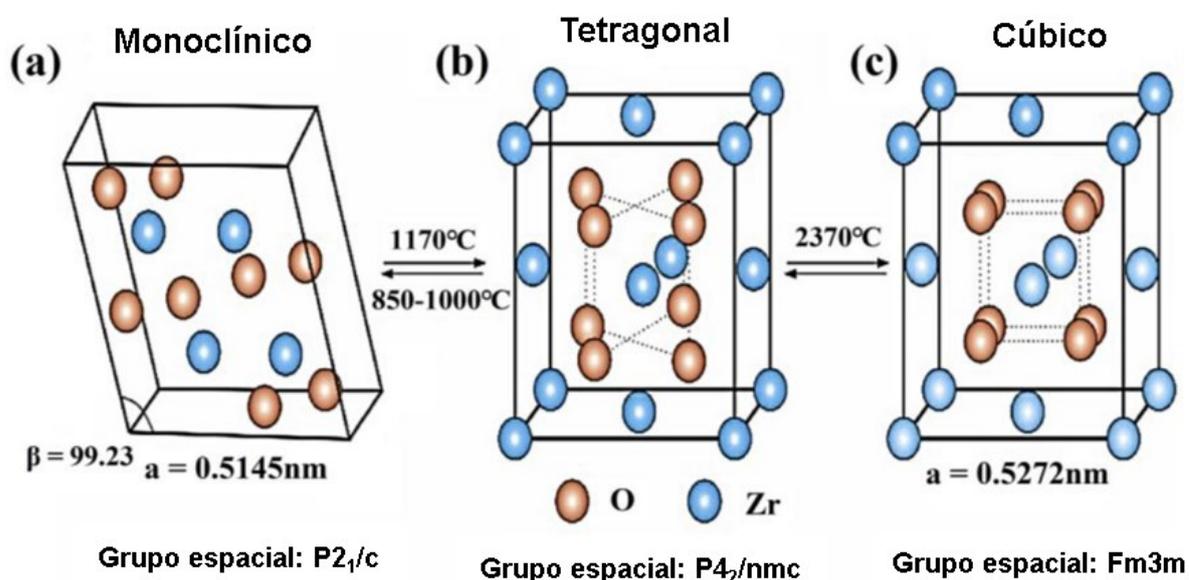
O óxido de zircônio pode apresentar na sua superfície características ácidas e básicas, como também oxidante e redutora (Cleary et al., 2024; Maleki; Pacchioni, 2020; Nematov et al., 2023) e os compostos contendo zircônio (IV), presentes no

estado de oxidação +4, exibem comportamento ácido de Lewis e alto desempenho catalítico (Nikoofar; Khademi, 2016; Zhang; De Azambuja; Parac-Vogt, 2021).

A pressão ambiente, o óxido de zircônio encontra-se na forma de três polimorfos: monoclinica, tetragonal e cúbica (Figura 21) (Nazir et al., 2021; Rani et al., 2022). Para a estrutura monoclinica ($m\text{-ZrO}_2$) o átomo de zircônio encontra-se hepta-coordenado aos átomos de oxigênio, que por sua vez faz ligações tri e tetra-coordenado (Nazir et al., 2021; Rani et al., 2022). Na zircônia tetragonal e cúbica, cada átomo de zircônio está ligado a oito átomos de oxigênio, entretanto para zircônia tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$) existem dois tamanhos de distância de ligações entre os oxigênios, quatro com distância de 2,065 Å, mais curta e quatro com distância mais alongada 2,455 Å, enquanto que para a estrutura da zircônia cúbica ($c\text{-ZrO}_2$) as distâncias são iguais (Rani et al., 2024).

Como a fase monoclinica da zircônia encontra-se mais estável a pressão e temperatura ambientes, a fase tetragonal e cúbica são estabilizadas com a incorporação de outros íons metálicos como ítrio, cério, titânio ou magnésio (Cezar Ionuț et al., 2025; Rani et al., 2022).

Figura 21. Polimorfos do óxido de zircônio: a) monoclinico, b) tetragonal e c) cúbico.



Fonte: Adaptado de Rani et al., 2022.

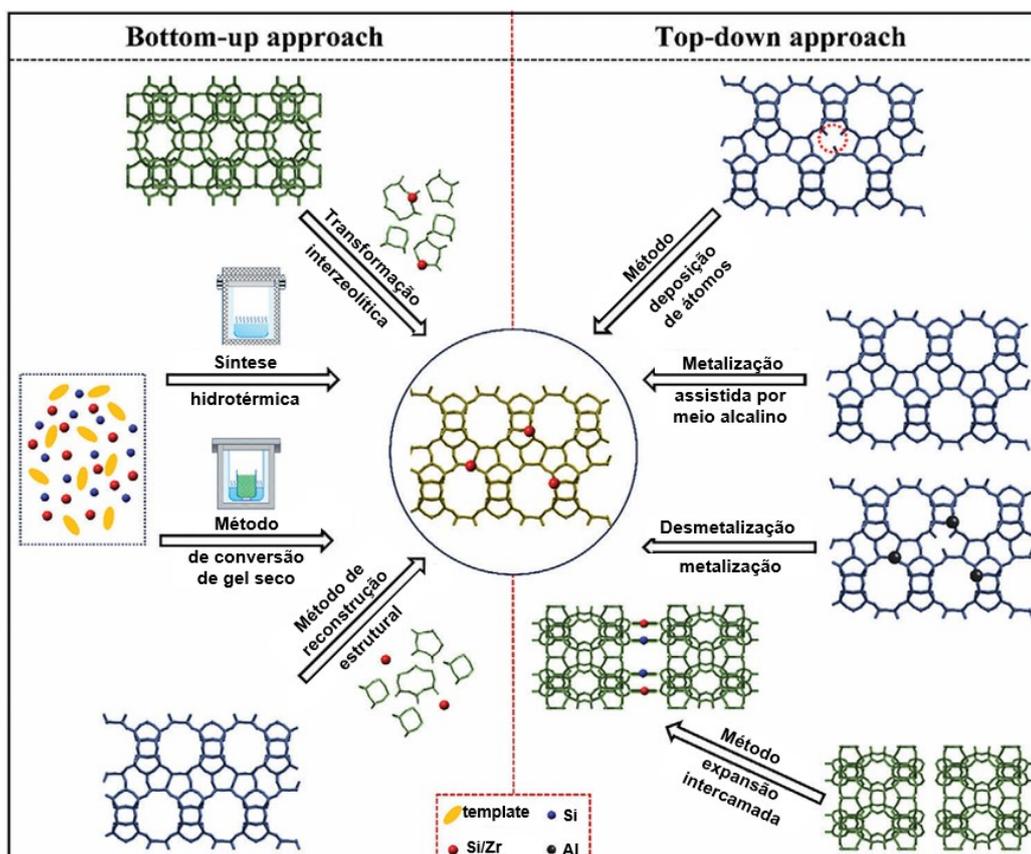
Por apresentar baixa toxicidade, estabilidade, fácil manuseio e ser comercialmente mais barato, os composto de zircônio são classificados como catalisadores verdes e eficientes para uma série de reações orgânicas importantes (Nikoofar; Khademi, 2016; Peng et al., 2022).

3. 6. 6 Metodologias de inserção de Zr em zeólita beta.

No geral, as metodologias para inserção de metais em zeólitas podem ser divididos em 2 grandes grupos: “*bottom up*” e “*top-down*” (Figura 22). As metodologias de “*bottom up*” mais conhecidas são síntese hidrotérmica, conversão de gel seco, reconstrução estrutural e transformação interzeolítica. As metodologias “*top-down*” são: metalização assistida por alcalinos, desmetalização-metalização, método expandido entre camadas e método de deposição de átomos (Liu; Zhu, 2024). Entretanto, alguns desses métodos ainda não foram aplicados para a síntese de zirconiosilicatos do tipo beta.

A síntese direta hidrotérmica é a mais típica para zeólitas substituídas. Entretanto, a concentração de heteroátomos a ser inserida é limitada, com baixos valores de metal incorporado desfavorecendo algumas reações catalíticas. Os métodos de substituição isomórfica pós-síntese são atraentes e podem ser desenvolvidos com tratamentos em estado gasoso, líquido ou sólido, expandindo os limites de concentração de heteroátomos substituídos modificar a estrutura da zeólita (Liu; Zhu, 2024).

Figura 22. As principais estratégias para a síntese de zeólitas Sn/Zr.



Fonte: Adaptado de Liu; Zhu, 2024.

As primeiras sínteses de zeólita beta contendo zircônio ocorreram por método hidrotérmico. Contudo, as sínteses de zeólitas contendo átomos de zircônio são difíceis de serem obtidas por método hidrotérmico por conta do tamanho do raio iônico (0,72 Å) dos íons Zr^{4+} (Chai et al., 2018). Por esse fato, por métodos em meio básico é impossível substituir isomorficamente os átomos de zircônio. Com a assistência de íons Al^{3+} é possível obter a Zr-beta (Zhu; Chuah; Jaenicke, 2003).

Partindo para a síntese em meio ácido, o grupo Jaenicke et. al. publicaram, inspirado na síntese Sn-beta, a síntese hidrotérmica de Zr-beta livre de Al por meio fluorídrico e com sementes de beta desaluminada (Zhu; Chuah; Jaenicke, 2003).

Com o tempo, notou-se que o tempo de cristalização se mostrou importante com o aumento da razão de Si/Zr. Sendo necessários tempos longos de cristalização, a razão molar de Si/Zr 75 só era obtida com mais de 30 dias. E na literatura, naquele momento, não havia difratogramas de raios X para Zr-beta obtida com menores razões de Si/Zr (Zhu; Chuah; Jaenicke, 2004) Em estudos posteriores, o mesmo grupo verificou que o aumento da proporção do polimorfo B para A foi enriquecida pela substituição de Zr (Zhu; Chuah; Jaenicke, 2006).

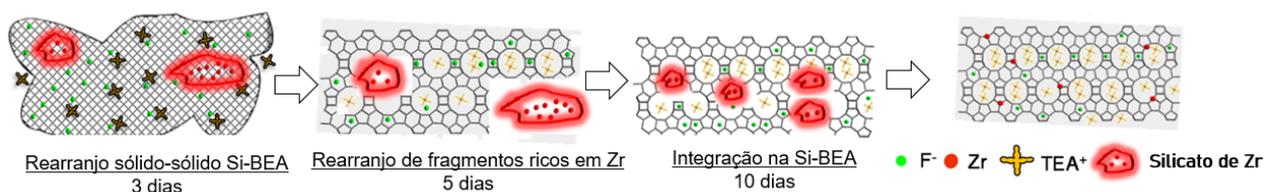
Anos depois, o grupo de Bui et al. 2013 também conseguiram obter a zeólita Zr-Beta a partir do gel de síntese com uma composição molar de SiO_2 : 0,01 $ZrOCl_2$: 0,55 TEAOH: 0,54 HF: 7,52 H_2O a 140 ° C por 40 dias em razão Si/Zr com valor menor (100), utilizando HF como fonte de flúor (Bui et al., 2013).

Contudo, o mecanismo de síntese não era evidenciado, e Kots e colaboradores (2018) investigaram pela primeira vez o mecanismo de síntese hidrotérmica de Zr-beta sem o uso sementes (Figura 23). A primeira etapa ocorre com formação da zeólita pura sílica pelo rearranjo sólido-sólido. Os átomos de Zr se tornam silicatos de zircônio no sistema pela criação de um cristal hexacoordenado, localizado em uma posição quadrada-bipiramidal. Na segunda etapa os fragmento enriquecidos de Zr interagem com a Si-beta pelo rearranjo sólido-sólido, criando Zr isolado (IV) em coordenação tetraédrica (Kots et al., 2018).

O mesmo grupo investigou a formação de diferentes sítios ácidos. Os espectros FT-IR adsorvidos com CO confirmaram que os íons Zr^{4+} substituídos pela estrutura existiam principalmente no estado de locais fechados de Lewis Zr^{4+} . Esses sítios foram abertos prolongando o tempo de cristalização. Nesse sentido, o controle do tempo de cristalização era fundamental para destinar as aplicações

catalíticas específica para Zr-beta, visto que sítios abertos de Lewis são mais fortes (Kots et al., 2018).

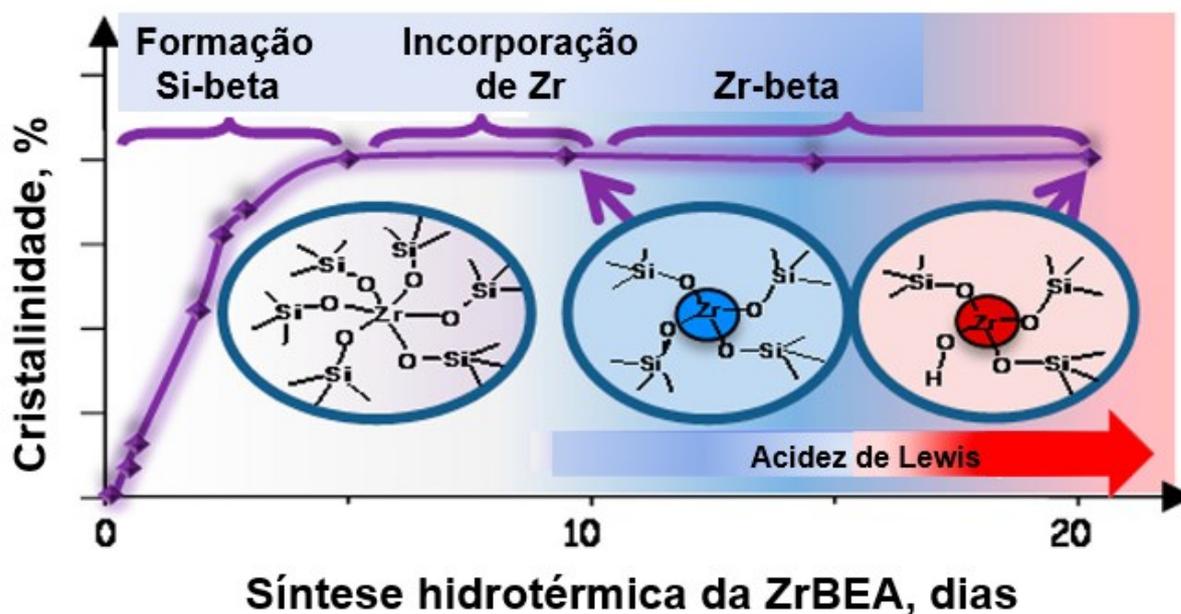
Figura 23. Mecanismo proposto de cristalização de Zr- beta.



Fonte: Adaptado de Kots et al. 2018.

Com isso, a síntese da Zr-beta foi realizada variando os tempos de cristalização mantendo a razão molar Si/Zr= 200. As características como estrutura e morfologia e quantidade de Zr eram mantidas com 10 e 15 dias, contudo, houve diferença na forma dos sítios ácidos de Lewis. O aumento da acidez ocorre em dias mais longo, com maior concentração de sítios abertos de Zr. Os sítios eram fechados com 10 dias e com 15 se tornavam abertos com sítios fechados e com 20 dias a Zr-beta continha apenas sítios abertos conforme a Figura 24 (Kots et al., 2018).

Figura 24. Relação da cristalinidade e tempo de síntese.

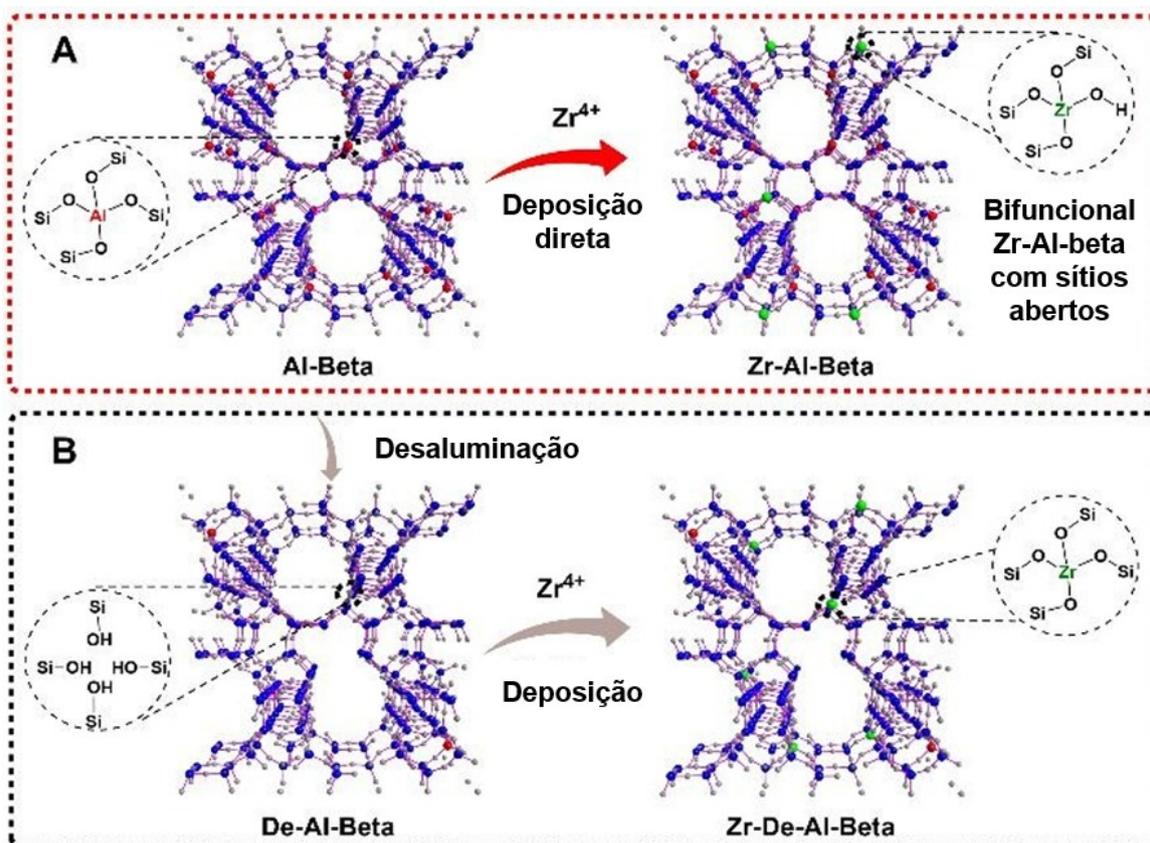


Fonte: Adaptado de Kots et al. 2018.

Para a modificação de sítios de Lewis fechados e abertos, os pesquisadores atribuíram essa transformação ocorria provavelmente por meio da clivagem da ligação Si–O–Zr devido a presença do agente mineralizante, o ácido fluorídrico. Esse processo é favorável pela diminuição da tensão da estrutura pela diferença nos comprimentos das ligações Zr–O e Si–O que ocorre pela formação de sítios abertos (Kots et al., 2018).

Outro método de inserção de zircônio é a deposição a vapor. Essa deposição é favorável para a zeólita beta devido seus grupos Si-OH na estrutura, ocorrendo através dos intercrescimentos dos polimorfos, e esses locais específicos se tornam locais propícios para ancoragem de metais (Newsam et al., 1988). Li et. al. em 2019 realizou um tratamento pós-síntese de zeólita Al-Beta em solução de $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ utilizando etanol como solvente. Essa metodologia criou um material zeólita Zr-Al-Beta bifuncional com acidez de Brønsted pela presença de Al Figura 25a, e sítios abertos de Zr (IV) gerando acidez de Lewis Figura 25b (Li et al., 2019b).

Figura 25. Estratégia de uma etapa (A) e estratégia de duas etapas (B) para a pós-síntese de Zr Al-Beta e Zr-De-Al-Beta, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Kots et al. 2018.

Contudo, em comparação com a Zr-beta obtida pela desaluminação, a zeólita Zr-Al Beta possui poucos grupos silanóis e hidrofobicidade superior (Li et al., 2019b). O mesmo grupo realizou um estudo com tratamento alcalino na zeólita Zr-Al-Beta para modificar os sítios ativos. Os sítios ácidos de Lewis e Brønsted podem ser alterados simultaneamente e enfraquecidos, mesmo com um meio alcalino leve. Afetando as propriedades como textura, acidez e a concentração, diminuindo o desempenho catalítico (Gao et al., 2020).

Uma outra estratégia bem comum é a metalização, ocorrendo devido aos grupos silanóis nas zeólitas. Essa é uma estratégia de duas etapas, o qual ocorre primeiro desmetalização seguida do processo de metalização. Zeólitas constituídas de aluminossilicatos passam por processos de desaluminação, criando grupos silanóis, que por sua vez interagem com os íons metálicos, gerando as estruturas de metalossilicatos (Wu; Komatsu; Yashima, 1996). Os critérios de desaluminação incluem a concentração do ácido, o tempo de tratamento e a razão Si/Al, sendo definições importantes para o grau de desaluminação. Essa metodologia pode ser aplicada em 3 meios: deposição a vapor, enxerto líquido e troca iônica em estado sólido (Liu; Zhu, 2024).

Para esse processo de desmetalização e metalização, um estudo foi aplicado para a síntese de Zr-Beta e Zr-Y, utilizando a fonte de Zr o oxiclreto de zircônio octahidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) dissolvido em água e utilizando as zeólitas na forma desaluminadas (Zhang et al., 2019). A razão molar de Si/Zr atingiu no mínimo 12,5 para a zeólita Zr-Beta (Zhang et al., 2018). O tamanho do cristal era pequeno, mas a acidez era forte e maior hidrofobicidade foram observados para zeólita Zr-Beta em comparação com Zr-Beta assistida por fluoreto (Wang et al., 2015).

A zeólita Beta parcialmente desaluminada foi utilizada para obter a zeólita bifuncional Zr-Al-Beta em meio aquoso, utilizando $Zr(NO_3)_4$ como fonte de metal em vez de $ZrOCl_2$ e uma concentração de água adequada durante o processo de enxerto era apropriado para a dispersão de espécies de Zr dentro da zeólita Zr-Al-Beta (Hernández et al., 2016).

Já método mecanoquímico assistido por líquido (MCLA) foi desenvolvido pelo grupo de Jaenicke para a síntese de Zr-Beta. Este método usa apenas sílica gel, TEAOH, NH_4F e Beta desaluminada como semente, no qual a água intrínseca nos reagentes garante uma boa mistura durante a operação de moagem. A

incorporação de Zr de até 10,4% em peso (Si/Zr 12,5) pode ser realizada (Zhang et al., 2024a).

As principais características da rota MCLA são o uso ideal de reagentes, tempos de cristalização relativamente curtos, baixa pressão de síntese e altos rendimentos. Os tempos de cristalização variam com o aumento do teor de Zr, de 9 h para Si-Beta puro, a 15 h para Zr-Beta com Si/Zr 100 e 30 dias para Si/Zr 12,5. Devido à baixa densidade de silanóis, os Zr-Beta sintetizados por MCLA foram hidrofóbicos, semelhantes aos zeólitas formados por síntese hidrotérmica mediada por HF. Sua natureza resistente à água os torna catalisadores para reações orgânicas (Zhang et al., 2024a).

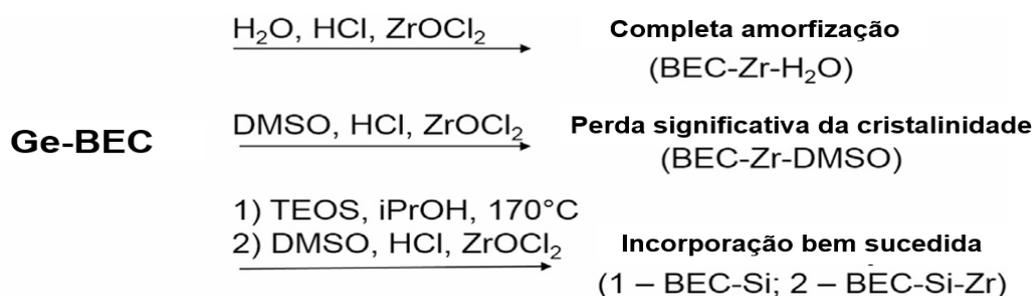
Também foi realizada uma síntese aprimorada via dissolução reconstrução aplicada para obter a zeólita Zr-beta nomeada de IDRC (*Improved dissolution-reconstruction*, Dissolução-reconstrução melhorada). Foi preparada a zeólita Zr-beta, utilizando peróxido de hidrogênio e isopropanol para uma dissolução controlável e hidrólise do precursor de Zr, garantindo fortes interações entre as espécies hidrolisadas de Zr e Si e, portanto, incorporação de Zr tetraédrico mais isolada, com alto teor de Zr de 5,0% em peso (Si/Zr = 28). Além disso, o IDRC teve melhor desempenho na introdução de alta mesoporosidade, bem como aumento do conteúdo de Zr aumentou de sítios de ácido de Lewis forte e, conseqüentemente, melhorou a atividade catalítica (Jiang et al., 2023).

O método IDRC aumentou a capacidade de incorporação de Zr na estrutura devido ao efeito sinérgico de TEA⁺, OH⁻ e F⁻ como agentes funcionais e a DeAl-beta como semente, bem como o controle de processo. A DeAl-beta foi dissolvida por OH⁻ para fornecer núcleos de cristais e fontes de silício durante a formação do gel. A maioria das espécies de Zr existia como aglomerações nesse meio tempo. Em seguida, as espécies de Zr gradualmente se dissolveram e se reorganizaram com muitas espécies de silício sob a orientação de TEA⁺ e a assistência de F⁻. A cristalização atingiu o máximo às 6 h, devido à existência dos núcleos cristalinos, formando a zeólita Zr-beta com alto teor de sítios isolados de Zr (Jiang et al., 2023).

Também há estudos com a modificação pós-síntese de germanosilicatos, com zeólitas ricas em Ge, e no qual é possível realizar a substituição isomórfica dos átomos de Ge para Zr. Kots e colaboradores (2017) realizaram o estudo com a zeólita BEC (polimorfo C da zeólita beta contendo Ge e Si), no qual usaram diferentes rotas para a substituição isomórfica de Zr (Figura 26). Sendo a melhor

rota a com duas etapas, onde na primeira ocorre estabilização da estrutura com átomos de Si usando TEOS e a segunda etapa ocorre a substituição de Si para átomos de Zr. Uma das principais desvantagens desse método é as longas etapas para se obter a Zr-BEC, bem como o descarte do germânio após o processo de degermanação, o que torna uma síntese cara (Kots et al., 2017).

Figura 26. Representação esquemática das abordagens usadas para incorporação de Zr em germanosilicato do tipo BEC.



Fonte: Adptada de Kots et al. 2017.

Em suma, zeólitas Zr-beta recebem pouca atenção em comparação a inserção de outros metais, como Sn-beta, servindo apenas como material de referência para destacar sua eficiência em aplicações catalíticas, o que diminui as pesquisas envolvendo estratégias de síntese para zeólita contendo Zircônio (Liu; Zhu, 2024). Frente a isso, estudos voltados para a síntese de zeólita beta com átomos de Zr devem ser realizados visando diminuir as lacunas existentes, bem como sua eficiência catalítica deve ser evidenciada.

3.6.7 Aplicações utilizando zeólita Zr-beta.

Na desidratação do glicerol, catalisadores com sítios dominantes de ácido de Lewis contribuem para a produção de acetol e os catalisadores com sítios ácidos de Brønsted para produção acroleína (Vázquez et al., 2020). A aplicação de zeólitas na desidratação de glicerol é uma alternativa viável devido as suas propriedades como elevada estabilidade térmica e hidrotérmica, alta área específica e a possibilidade de modificação para controlar a acidez de Lewis (Kots et al., 2017; Oliveira et al., 2021; Vannucci et al., 2022).

A incorporação de metais em estruturas beta para promover alta acidez de Lewis vem sendo estudada devido à sua capacidade de ativar um grupo carbonila. Zeólitas beta com Zircônio incorporado em sua estrutura foram aplicadas em reações com o mecanismo de Meerwein-Ponndorf-Verley, como a redução de furfural (Liu; Zhu, 2024; Vannucci et al., 2022; Zhu; Chuah; Jaenicke, 2004). A zeólita Zr-beta se apresenta como catalisador promissor para vários processos relacionados à conversão de biomassa e síntese de produtos químicos com valor agregado (Liu; Zhu, 2024; Vannucci et al., 2022).

A zeólita Zr-Beta possui dois tipos de sítios ácidos de Lewis: átomos de Zr tetracoordenados em posições estruturais (sítios fechados) e átomos de Zr tetracoordenados com um grupo Zr-OH (sítios abertos). Estudos sugerem que a força ácida dos sítios ácidos de Lewis associados a sítios abertos de Zr (IV) é mais forte do que associados a sítios fechados (Kots et al., 2018; Liu; Zhu, 2024; Sushkevich et al., 2015).

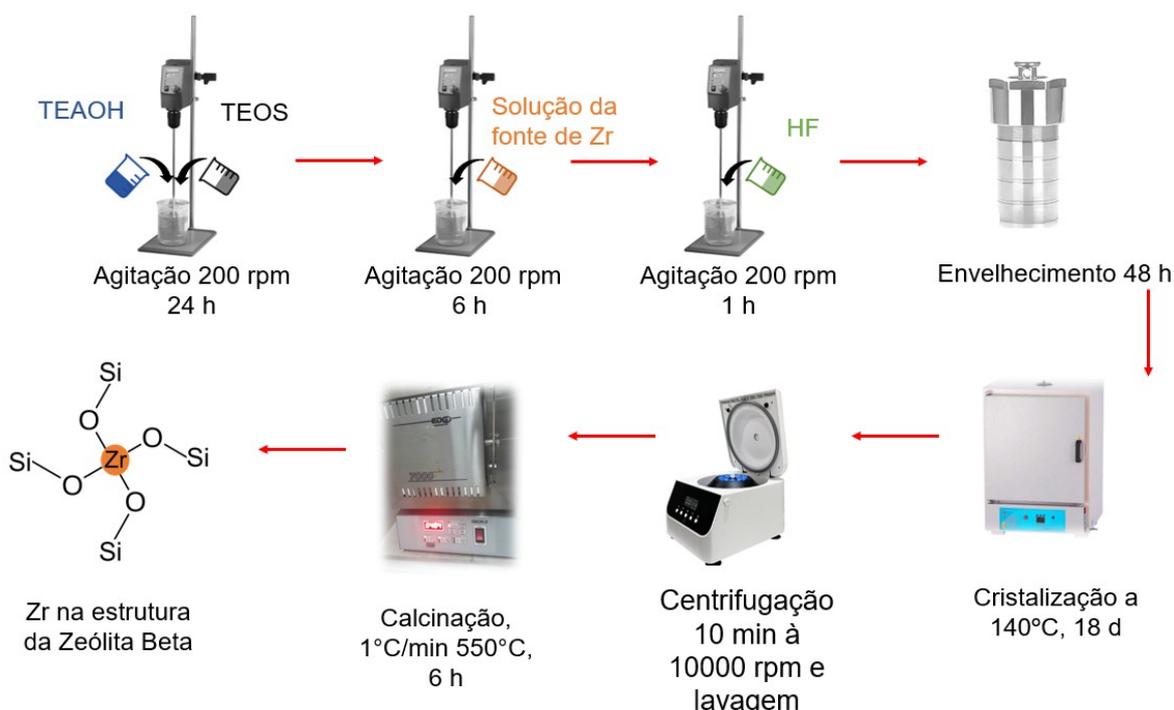
4. METODOLOGIA

Nessa seção serão apresentados os métodos utilizados para a síntese das zeólitas, as caracterizações realizadas e a aplicação desses materiais na reação de desidratação do glicerol.

4.1 Síntese Hidrotérmica

A síntese da zeólita Zr-beta foi realizada adaptando a metodologia de Kots et al. 2018. A razão Si/Zr foi de 200 e composição final do gel foi $1\text{SiO}_2: 0,54\text{TEAOH}: 0,54\text{HF}: 0,005\text{ZrO}_2: 5,6\text{H}_2\text{O}$ e a quantidade de gel de síntese foi realizada para obter 10g de zeólita. Primeiramente, foi inserido a fonte de Si, o ortossilicato de tetraetila, TEOS (Sigma Aldrich, 98% em peso) e hidróxido de tetraetilamônio, TEAOH (Thermo Scientific, solução aquosa a 35% em peso) no qual foram misturados e agitados por 24 h até a hidrólise completa do TEOS, como mostra a Figura 27.

Figura 27. Esquema ilustrativo do processo de síntese direta do Zr-beta.



Fonte: Autoria própria.

Em seguida, uma solução aquosa de Oxidreto de zircônio(IV) octahidratado, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99,9%) foi adicionada à solução e a mistura foi submetida a agitação intensiva por cerca de 6 h para homogeneização e

evaporação do excesso de água. Depois, o ácido fluorídrico (Fisher Scientific, solução aquosa de 47 a 51% em peso) foi adicionado, o gel foi condensado e homogeneizado por mistura mecânica e deixado em condições ambientes por 1 hora.

O gel foi transferido para autoclave revestido de Teflon e deixado em envelhecimento por 2 dias em temperatura ambiente. Após esse período colocado em estufa 140°C por 18 dias. Após esse período, o material foi lavado e centrifugado a 10000 rpm por 10 min e secos a 80°C durante a 16h, posteriormente foi calcinado em um fluxo de ar seco com rampa de 1°C/min a 550°C por 6 horas para a remoção do direcionador orgânico.

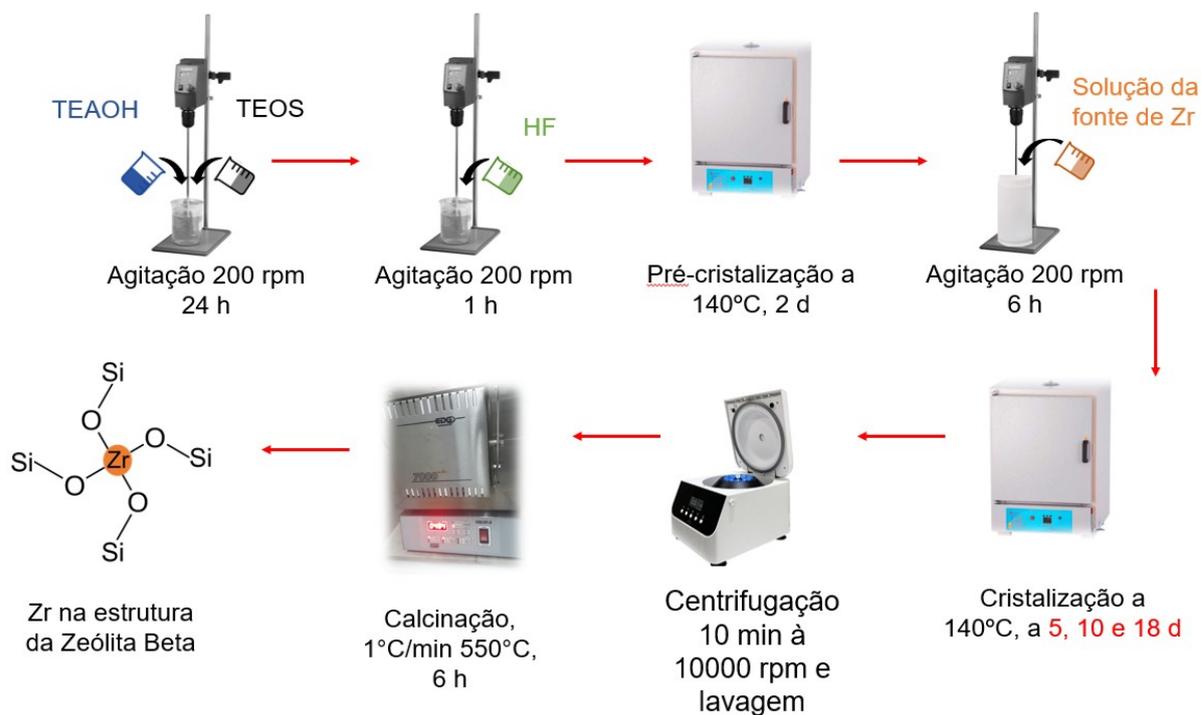
4.2 Síntese hidrotérmica por pré-cristalização

A literatura reporta o atraso da nucleação da zeólita beta pela presença de Zr, o que leva um maior tempo de síntese para esse tipo de estrutura, mesmo utilizando sementes. Com finalidade de diminuir o tempo de síntese da zeólita Zr-beta, uma nova metodologia foi realizada, denominada de pré-cristalização. A razão Si/Zr foi mantida em 200, utilizando a mesma proporção estequiométrica da síntese hidrotérmica: 1SiO₂: 0,54TEAOH: 0,54HF: 0,005ZrO₂: 5,6H₂O e a quantidade de gel de síntese foi realizada para obter 4 g de zeólita. O seu esquema envolvendo as etapas da síntese de pré-cristalização é apresentado na Figura 28.

Para favorecer a nucleação, as unidades primarias de construção da zeólita foi conduzida sem a presença de Zr no meio reacional. Essa primeira etapa de síntese foi realizada conforme a metodologia de Corma e colaboradores (2001) para zeólita beta pura sílica (Si-beta) em meio fluorídrico, não utilizando fonte de alumínio.

Inicialmente, foi inserido a fonte de Si, o ortossilicato de tetraetila, TEOS (Sigma Aldrich, 98% em peso) e hidróxido de tetraetilamônio, TEAOH (Thermo Scientific, solução aquosa a 35% em peso) no qual foram misturados e agitados por 24 h até a hidrólise completa do TEOS. Em seguida foi adicionado o agente mineralizante ácido fluorídrico (Fisher Scientific, solução aquosa de 47 a 51% em peso). O gel foi condensado e homogeneizado por mistura mecânica e deixado em condições ambientes por 1 hora. Com o fim da agitação, o gel formado foi transferido para o para autoclave revestido de Teflon e inserido em estufa a 140°C por 2 dias para sua pré-cristalização.

Figura 28. Esquema ilustrativo do processo de síntese via pré-cristalização da Zr-beta.



Fonte: Autoria própria.

Após 2 dias na estufa, o autoclave foi esfriado e aberto. Utilizando o autoclave de teflon foi utilizado como béquer, o procedimento seguinte é o mesmo utilizado por Kots e colaboradores, 2018 para a síntese hidrotérmica. A solução aquosa de Oxicloreto de zircônio(IV) octa-hidratado, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Sigma Aldrich, 99,9%) foi adicionada no gel de síntese com agitação intensiva por cerca de 6 h para homogeneização e evaporação do excesso de água. Após esse período, o gel de síntese foi dividido em outros 3 autoclaves menores e inseridos em estufa a 140°C para sua cristalização. Os autoclaves foram abertos com 5, 10 e 18 dias de cristalização. Após esse período, o material foi lavado e centrifugado a 10000 rpm por 10 min e secos a 80°C durante a 16h, posteriormente foi calcinado em um fluxo de ar seco com rampa de 1°C/min a 550°C por 6 horas para a remoção do direcionador orgânico. Essa mesma metodologia foi aplicada utilizando uma concentração de zircônio maior, com razão Si/Zr=25.

As amostras obtidas pela pré-cristalização foram denotadas como PCx z, onde x representa a razão utilizada de Si/Zr, sendo 200 e 25 e z corresponde aos dias de cristalização. A Tabela 3 apresenta a denotação das amostras sintetizadas pela pré-cristalização e a Zr-beta obtida pela síntese hidrotérmica; os valores de pH

inicial, referente ao gel de síntese antes de ir para a estufa e o pH final referente ao abrir os autoclaves e a razão molar teórica de Si/Zr.

Tabela 3. Dados de pH e razão Si/Zr para as zeólitas sintetizadas.

AMOSTRAS	pH		RAZÃO
	INICIAL	FINAL	Si/Zr
<i>Zr-beta</i>	8	8	200
<i>PC₂₀₀ 5d</i>	8	8	200
<i>PC₂₀₀ 10d</i>	8	8	200
<i>PC₂₀₀ 18d</i>	8	8	200
<i>PC₂₅ 5d</i>	8	8	25
<i>PC₂₅ 10d</i>	8	8	25
<i>PC₂₅ 18d</i>	8	8	25

Fonte: Autoria própria.

Além dessas zeólitas contendo Zr, será abordado nos resultados, dados referentes a zeólita beta contendo alumínio, denominada Al-beta e óxido de zircônio, ambos materiais fornecidos do banco de catalisados do LACAM. Esses materiais foram fornecidos com seus resultados de caracterizações e serão aplicados na reação de desidratação visando comparar os resultados com as zeólitas Zr-beta.

4.3 Caracterizações

Foram realizadas as análises de difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Fluorescência de Raios-x (FRX), termogravimétrica (TG/DTG), Calorimetria exploratória diferencial (DSC), adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K, espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier com piridina adsorvida (py-FTIR) que foram realizadas no Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais (LACAM), Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMOP), Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) e no Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP).

Todas as técnicas de caracterização dos materiais serão detalhadas nos próximos tópicos.

4.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

Para a análise de difração de raios-x para os catalisadores foi utilizado um equipamento de difratômetro da marca Bruker de modelo D2 Phaser, utilizando fonte de radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) com filtro de níquel, operando com corrente de 10 mA e voltagem de 30 kV, detector acoplado do tipo Lynxeye. A varredura foi feita com passo de $0,02^\circ$, faixa de ângulo 2θ entre 2 e 50 graus, com tempo de aquisição 0,2 s.

4.3.2 Espectroscopia de fluorescência de Raios-X (FRX)

As zeólitas foram caracterizadas por Fluorescência de Raios-X por dispersão de energia (EDX) em um aparelho BRUKER S2 PUMA - SERIES II, utilizando tubo de Pd com potência máxima de 50 W, tensão máxima de 50 kV, corrente máxima de 1 mA e detector HighSense Silicon Drift Detector (HighSense SDD).

4.3.3 Análise de termogravimetria (TG/DTG)

A análise termogravimétrica (TG/DTG) e DSC foi realizada no equipamento utilizado foi da Netzsch, modelo STA 449 F3 Júpiter. Foram utilizados aproximadamente 3 mg de amostra, aquecidas da temperatura ambiente até 900°C , com razão de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo de 60 mL de N_2 .

4.3.4 Adsorção e dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K foram obtidas através de um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020 equipado com uma bomba turbo molecular. A área específica foi calculada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller). As amostras passaram por degaseificação a 300°C por 10 horas e depois 300°C a vácuo por 2h.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

O equipamento utilizado foi um microscópio modelo MIRA 3 FERG da Shimadzu. As amostras foram primeiramente dispersas em acetona, em seguida suportadas em fita de carbono e coberta com uma fina camada de ouro. A distribuição do tamanho das partículas foi calculada utilizando o software ImageJ,

empregando uma análise nas amostras com média de 50 partículas por material zeolítico.

4.3.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier com piridina adsorvida (PY-FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com piridina adsorvida foi realizada para investigar a acidez dos catalisadores, utilizando um aparelho Nicolet 5700 com resolução óptica de 2 cm⁻¹. Cada amostra foi previamente prensada (0,5 ton) em uma pastilha (2 cm²) e pré-tratada de 20 °C a 450 °C sob fluxo de ar seco (100 cm³ min⁻¹). A amostra foi então desgaseificada (10-5 bar) durante 1 h a 200 °C, após isso a leitura do espectro IR foi obtido.

Para a adsorção de piridina, a sonda foi adsorvida a 150 °C, em torno de 1-2 mbar por 5 min, para remover a piridina fisissorvida a amostra foi deixada sob vácuo por 1 h, após esse tempo um espectro de IR foi retirado e depois aquecido a 250, 350 e 450 °C gradualmente, após cada temperatura um espectro de IR foi retirado. Para a estimativa da acidez, considerou-se a regra de Beer-Lambert-Bouguer onde as áreas sob os picos foram utilizadas para quantificar os sítios ácidos de Brønsted [PyH⁺], número de onda a 1545 cm⁻¹, e sítios ácidos de Lewis [PyL], a 1454 cm⁻¹, de acordo com a Equação (1):

$$[\text{PyH}^+] \text{ ou } [\text{PyL}] = \left(\frac{S}{m}\right) \frac{A}{\epsilon}$$

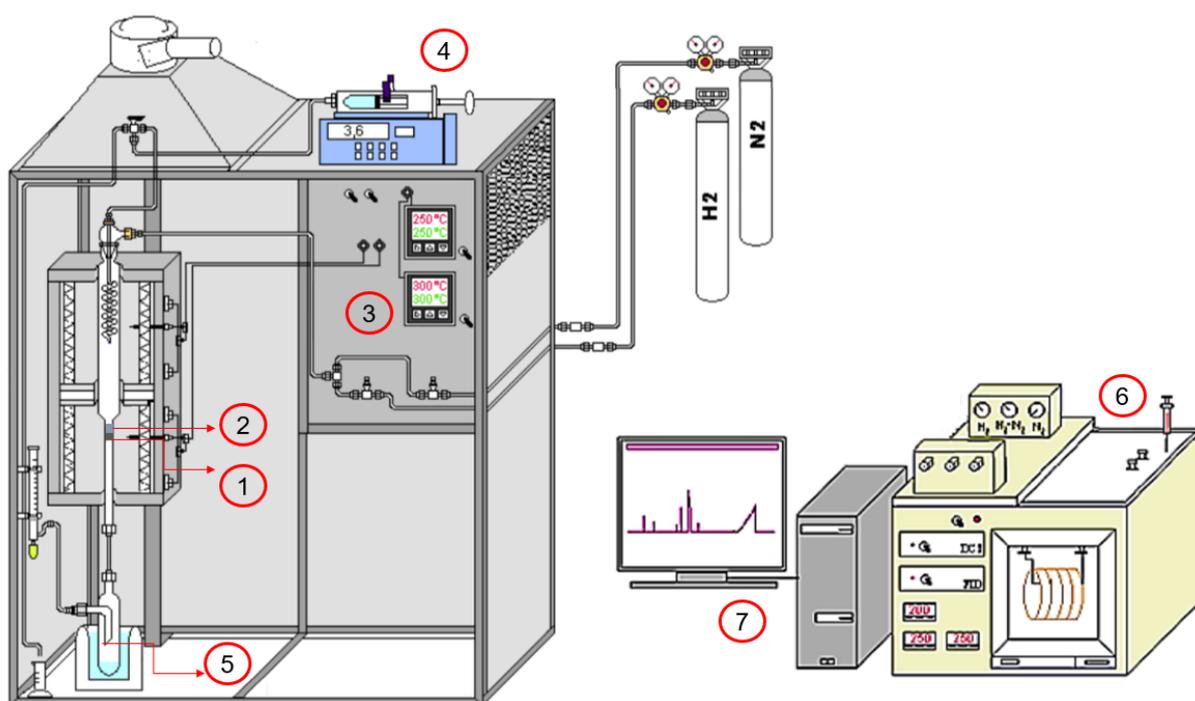
Onde o [PyH⁺] e [PyL] é a concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis (μmol g⁻¹) respectivamente, A é a área do pico correspondente às bandas IR (1545 e 1454 cm⁻¹), S é a área da pastilha, m o peso da amostra e ε é o coeficiente de adsorção molar integrado, onde ε_{1545 cm⁻¹} = 1,13 e ε_{1454 cm⁻¹} = 1,28 cm mol⁻¹.

4.4 Reação de desidratação do glicerol

O teste de desidratação catalítica do glicerol foi realizado usando um sistema catalítico reator tubular de leito fixo de vidro borossilicato, como mostrado na Figura 29. O teste foi realizado com o Glicerol PA ACS da Nox Lab Solutions. Os materiais utilizados para a reação foram: as zeólitas Zr-beta 18d, PC₂₀₀ 18d, PC₂₅ 5d e PC₂₅ 10d, bem como uma zeólita beta contendo alumínio, denominada Al-beta e óxido de zircônio, ambos materiais fornecidos pelo acervo do LACAM.

Para a avaliação dos catalisadores, foi pesada 200 mg das amostras e posta sob uma camada de lã de quartzo (ponto 1 da Figura 29) na região centro do reator para manter o catalisador (ponto 2 da Figura 29). Em seguida as amostras passaram por um pré-tratamento por 30 min sob um fluxo contínuo de gás nitrogênio (10 mL/min) na temperatura de 350 °C em pressão atmosférica, ajustados pelos controladores no ponto 3 da Figura 29. O uso do gás nitrogênio facilita a interação do glicerol na fase gasosa com o catalisador, pois promove uma atmosfera inerte ao sistema, atuando como gás de arraste.

Figura 29. Esquema reacional para os testes catalíticos.



Fonte: Adaptado de Teixeira, 2016.

Após o pré-tratamento, a temperatura do reator foi reduzida para 250 °C. O reator é alimentado por uma bomba automatizada de seringa no qual insere controladamente a solução de 10% em massa do glicerol em um fluxo de 3,6 mL/h, representando 0,12 mols de glicerol por hora (ponto 4 da Figura 29). Os produtos são coletados na saída do reator por meio de um sistema de condensação: um condensador inserido em um recipiente térmico contendo uma mistura de gelo e sal, com temperatura aproximada em -4°C (como indicado no ponto 5 na Figura 29). Os testes iniciais levaram duração de 4 h, sendo retirada alíquotas a cada 1 h. Para os catalisadores com melhor desempenho, foram realizados teste com 10 h de reação para avaliar a estabilidade dos materiais, com alíquotas retiradas também a cada 1 h de reação.

As alíquotas condensadas foram analisadas em um cromatógrafo gasoso (CG) de modelo Clarus 680, da marca Perkin Elmer, acoplado com um detector de ionização de chama (FID), nos pontos 6 e 7 apresentados da Figura 29. Em cada alíquota adiciona 5% da solução de 10% de butanol, como padrão interno. Com o manuseio de microseringa, foram inseridos 2 µL da amostra no cromatógrafo gasoso, com coluna FS Equity-5 CAP (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro, 0,25 µm de espessura da fase estacionária) e recheio da coluna poli (5% difenil/ 95% dimetilsiloxano). As condições para a análise foram: fluxo de gás nitrogênio (gás arraste) de 3 mL/min, com fluxo de hidrogênio de 40mL/min e o fluxo de ar sintético 400 mL/min; com temperaturas do injetor 225 °C e do detector 250 °C.

Para o cálculo de conversão do glicerol aos produtos formados foi utilizada a Equação 2.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{mols de glicerol reagido}}{\text{mols de glicerol introduzido}} \times 100$$

Já, para a seletividade do glicerol aos produtos formados, foi utilizado a Equação 3.

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\text{mols do produto}}{\sum p_t} \times 100$$

Onde, $\sum P_t$ são o somatório da quantidade total em mols de produtos gerados.

4.5 Caracterização dos catalisadores após reação

Com finalidade de avaliar a estabilidade dos catalisadores após as reações, os materiais foram analisados por TGA e DRX. As condições são descritas nos tópicos 5.3.1 e 5.3.3.

4.5.1 Análise termogravimétrica após reação

As análises termogravimétricas (TG) com os materiais após as reações foram realizadas em um equipamento TG 209 F3 Tarso – NETZSCH utilizando um cadinho de alumina e taxa de aquecimento de 10 °C/min com temperatura de 30 a 900°C e fluxo de ar sintético (20 mL/min).

4.5.2 Difractometria de Raios-X após a reação

Após as reações catalíticas de desidratação do glicerol que duraram 4h e 10 h, as análises de difração de raios X (DRX) foram repetidas para os catalisadores utilizados na reação, sob mesmas condições descritas no tópico 4.5.1, visando verificar o efeito da formação do coque nas propriedades estruturais dos catalisadores.

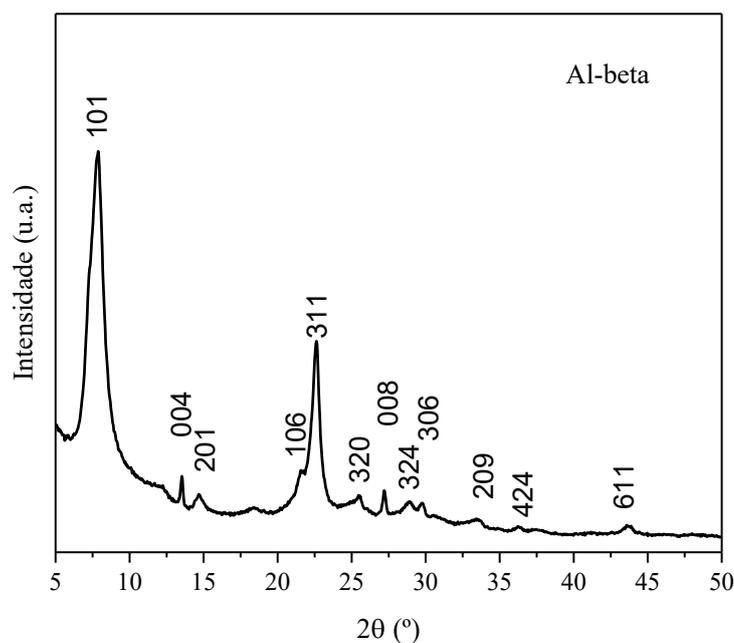
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção serão apresentados e discutidos os resultados referentes as propriedades estruturais, texturais, térmicas e morfológicas dos materiais sintetizados. Bem como serão discutidos os resultados referentes a aplicação das zeólitas na reação catalítica de desidratação do glicerol e o efeito da reação nas propriedades dos catalisadores usados.

5.1 Difração de raios-x (DRX)

A caracterização estrutural das zeólitas são apresentadas a seguir. As Figuras 30 e 31 exibe os difratogramas da zeólita Al-beta e a amostra do óxido de zircônio.

Figura 30. Difratogramas de raios X para a amostra Al-beta.

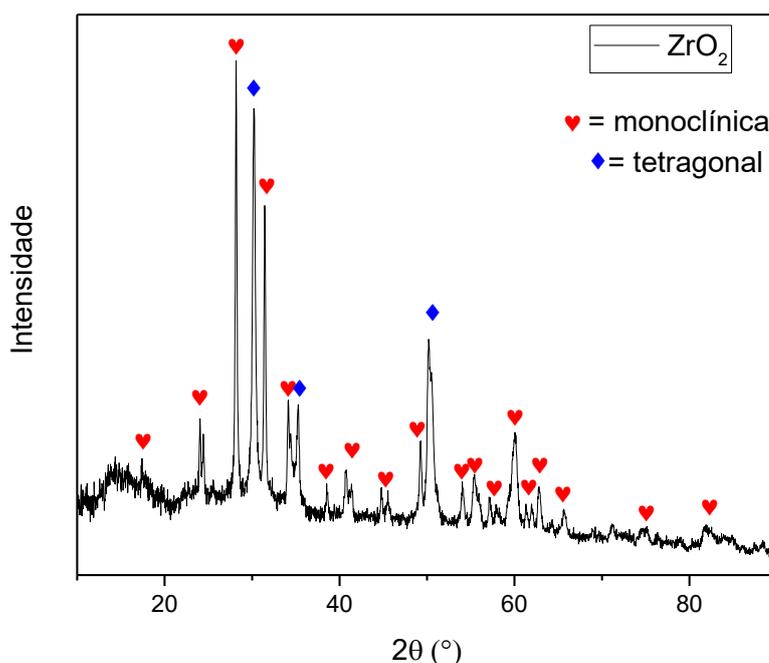


Fonte: Acervo LACAM.

Na Figura 30, o padrão de difração para a zeólita beta com a presença de alumínio é exibida. Para comprovar a estrutura cristalina dessas zeólitas, fez-se uso do banco de dados da Associação internacional de zeólitas (*International Zeolite Association*) - IZA. A zeólita apresentou fase cristalina de acordo com a posição dos seus picos comparados ao padrão da IZA, com os picos principais na faixa de 7,7° e 22,7° 2θ. Bem como os índices de Miller identificados de acordo com dados relatados na literatura para zeólita do tipo beta (Astafan et al., 2016).

A amostra do óxido de zircônio tem seu perfil de difração apresentado na Figura 31 e suas fases cristalinas identificadas: a fase tetragonal correspondentes aos picos característicos de 30,25°; 35,25° e 50,26° de acordo com a carta COD 1525706. Os demais picos referem a fase monoclinica de acordo com a carta cristalográfica COD 2300296, com os picos: 17,43°; 24,05°; 28,17°; 31,46°; 35,29°; 38,55°; 40,72°; 44,81°; 45,50°; 49,25°; 54,09°; 55,36°; 57,15°; 57,87°; 60,03°; 61,33°; 61,96°; 62,81°; 65,72°; 75,08° e 81,57°. Esses resultados estão de acordo com os relatados na literatura. A fase monoclinica é mais estável a temperatura ambiente. A presença da fase tetragonal pode ser devido o sal de partida ou pela calcinação (Antoniuzzi; Castro; Anaissi, 2018)

Figura 31. Difratogramas de raios X do óxido de Zircônio e suas fases monoclinica e tetragonal.

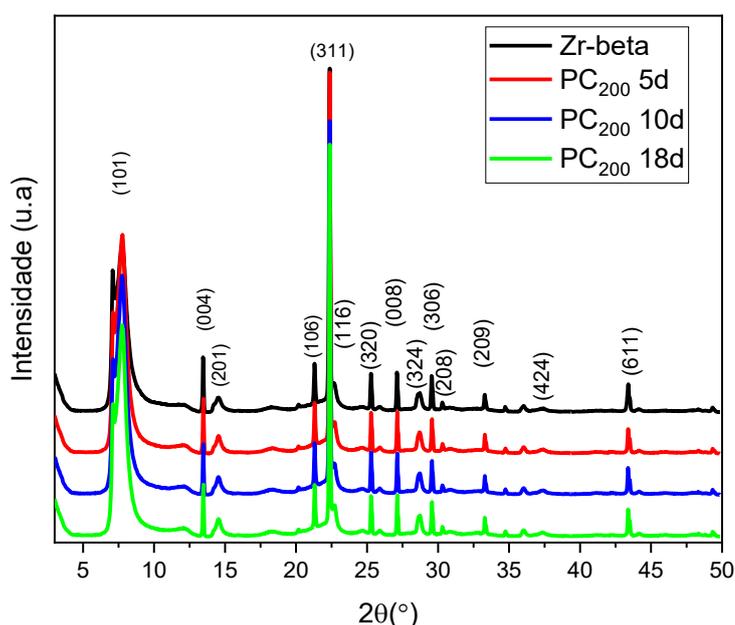


Fonte: Autoria Própria.

Os difratogramas para a zeólita beta com Zr sintetizada pelo método hidrotérmico padrão com razão Si/Zr = 200 e as amostras sintetizadas pela pré-cristalização com Si/Zr = 200 são apresentados na Figura 32. As estruturas cristalinas dessas zeólitas batem com a amostra Al-beta bem como o banco de dados IZA. As zeólitas apresentaram fases cristalinas com picos estreitos e de elevada intensidade a alto ângulo. A elevada cristalinidade é definida por uma linha base retilínea, a qual indica ausência de material amorfo.

Para a amostra Zr-beta, sintetizada com 18 dias sem o processo de pré-cristalização, foi obtido o perfil de difração para esse tipo de material. O mesmo perfil da zeólita Zr-beta com longos dias de cristalização foi obtido por Kots et al, 2018, o que confirma que a presença de Zr retarda a síntese da zeólita devido ao seu tamanho atômico. A nucleação é atrasada e com isso são necessários longos dias de estufa para cristalização completa da zeólita contendo átomos de Zr.

Figura 32. Difratogramas de raios X para as amostras calcinadas Zr-beta e Pré-cristalizadas na razão Si/Zr= 200 com 05, 10 e 18 dias em estufas.



Fonte: Autoria Própria.

Estudos demonstraram que o uso de sementes de zeólitas desalumiadas ou zeólitas contendo apenas Zr para a síntese de Zr-beta com razões de Si/Zr 100 ou 200 ainda requeriam longos dias de síntese (Zhu; Chuah; Jaenicke, 2004). Nesse sentido, o uso de sementes não favorece a síntese, não diminui o tempo de cristalização. Partindo do princípio que a nucleação e cristalização são atrasadas pelas presença de Zircônio no meio reacional, optou-se por adaptar a metodologia para criar núcleos e uma pequena parte de cristais de zeólitas, optando pela pré-cristalização do gel de síntese sem a presença de zircônio.

No estudo de Kots et al, 2018 o mecanismo de incorporação de Zr em meio hidrotérmico, a cristalinidade atinge 100% com 5 dias em estufa, nesse sentido, as amostras pré-cristalizadas tiveram o tempo mínimo em estufa de 5 dias, com um intermédio de 10 dias e por fim 18 dias, quando os sítios ácidos se tornam abertos.

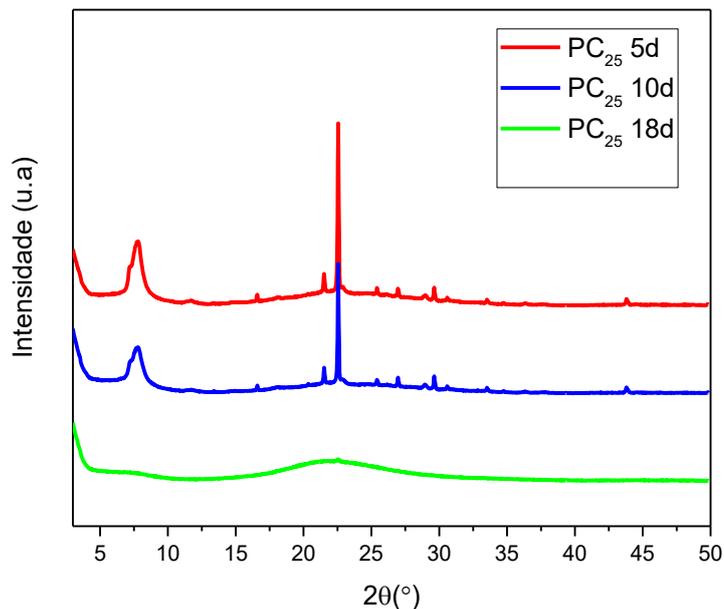
As zeólitas na razão Si/Zr 200 obtidas pela Pré-cristalização tiveram suas estruturas confirmadas. A formação da zeólita beta com os diferentes dias de cristalização após a inserção da fonte de Zr foi eficiente para 5, 10 e 18 dias, obtendo os mesmos índices de Miller referentes da estrutura da zeólita beta de acordo com o banco de dados da IZA e outras zeólitas beta sintetizadas, com ou sem presença de Zircônio (Kots et al, 2018). Bem como não é apresentado reflexões referentes a oxido de zircônio, sendo um prévio indicativo que houve a substituição isomórfica de átomos de Si para Zr nos tetraedros da zeólita.

As amostras apresentam mesma intensidade e alta cristalinidade devido à presença de uma linha base retilínea sem presença de fases amorfas. Para essa razão Si/Zr= 200 e 5 dias de cristalização, obteve-se a um material com um curto tempo, indiciando que a metodologia pode ser eficiente para a redução do longos dias se síntese. A cinética de cristalização mais rápida observada neste estudo é provavelmente devido ao menor teor de água no gel $H_2O/SiO_2 = 5,6$ no que os estudos de Nie et al. 2009 e Serrano et al. 2001 utilizaram $H_2O/SiO_2 = 9$ e 10, respectivamente (Nie; Jaenicke; Chuah, 2009; Serrano et al., 2001). O efeito do menor teor de água está de acordo com as resultados de Yakimov et al. 2016 relatado para a síntese de Sn-beta em meio de fluorídrico (Yakimov et al., 2016).

As altas concentrações de Zr em zeólita beta são bem difíceis de serem obtidas por meio de métodos convencionais de síntese, que torna a síntese de zeólitas Zr-beta com baixas concentrações de sítios ácidos ativos. Nesse sentido, foram realizadas novas sínteses de pré-cristalização aumentando a concentração da razão de Si/Zr de 200 para 25.

Os difratogramas das amostras pré-cristalizadas são apresentados na Figura 33. Para o período de 05 e 10 dias em estufa houve a formação da zeólita beta contento alto teor de zircônio. Com 18 dias, o que normalmente seria mais favorável para a obtenção da zeólita, o material não foi formado, possivelmente devido a uma dissolução da zeólita.

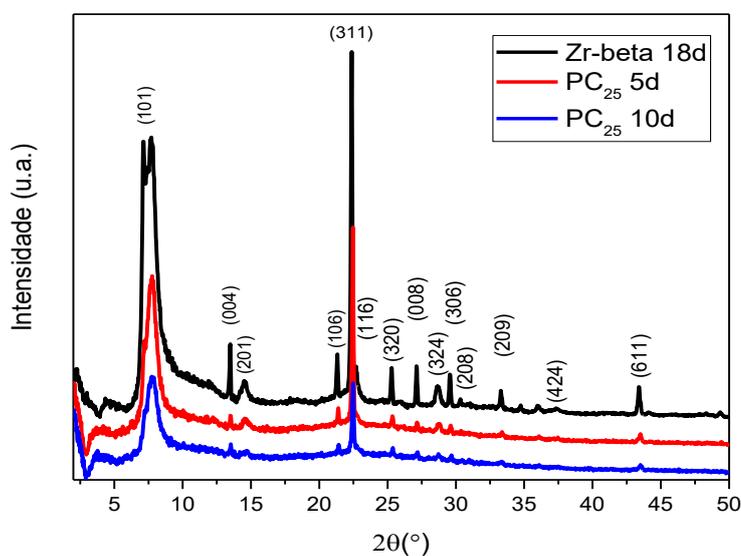
Figura 33. Difratogramas de raios X para as amostras pré-cristalizadas e não calcinadas na razão Si/Zr= 25 com 05, 10 e 18 dias em estufas.



Fonte: Autoria Própria.

Quando as amostras PC₂₅ 5d e 10d foram calcinadas, como mostra a Figura 34, houve uma diminuição da cristalinidade bem como uma modificação na linha base sugerindo uma pequena amorfização para essas amostras. Para avaliar a cristalinidade das zeólitas com razão Si/Zr= 25, foi realizado o cálculo da cristalinidade relativa pela área do pico com índice de Miller 311. Os dados são apresentados na Tabela 4.

Figura 34. Difratogramas de raios X para as amostras calcinadas Zr-beta e Pré-cristalizadas na razão Si/Zr= 25 com 05, 10 e 18 dias em estufas.



Fonte: Autoria Própria.

Para a obtenção dos cálculos de cristalinidade relativa, foi assumido cristalinidade da zeólita Zr-beta como 100%. De acordo com os dados, é visto que com o aumento do tempo, de 5 para 10 dias, a cristalinidade decresce para a amostra PC₂₅ 10d, o que indica que possivelmente esteja ocorrendo a dissolução da zeólita, tornando o material com 18 dias amorfo.

Tabela 4. Cristalinidade relativa das amostras em relação ao pico de índice de Miller 311.

<i>Amostras</i>	<i>Área (u.a.) pico (311)</i>	<i>C.R. (%)</i>
<i>Zr-beta</i>	112	100
<i>PC₂₅ 5d</i>	35	31,25
<i>PC₂₅ 10d</i>	11	9,82

Fonte: Autoria Própria.

5.2 Fluorescência de raios x (FRX)

Para verificar as concentrações reais de zircônio nas zeólitas foi realizado a análise de FRX. As concentrações de zircônio em relação as quantidades teóricas são apresentadas na Tabela 5, bem como as porcentagens da quantidade de silício e zircônio que formaram a estrutura das zeólitas sintetizadas e o rendimento obtido em relação as razões reais de Si/Zr.

Tabela 5. Dados de FRX para as amostra Zr-beta, PC200 18d, PC25 5d, PC25 10d.

<i>Amostras</i>	<i>Razão teórica</i>	<i>Razão real</i>	<i>% Si</i>	<i>% Zr</i>
<i>Zr-beta</i>	200	209	98,33	0,47
<i>PC₂₀₀ 18d</i>	200	215	99,01	0,24
<i>PC₂₅ 5d</i>	25	6,82	85,56	12,54
<i>PC₂₅ 10d</i>	25	5,41	82,48	15,24

Fonte: Autoria Própria.

Para as zeólitas sintetizadas com razão Si/Zr foi observado valores reais bem próximos das teóricas. Esse fato está coerente com os dados reportados na literatura para síntese da Zr-beta hidrotérmica para essa concentração Kots et al. (2018). Além disso, a metodologia de pré-cristalização para a razão Si/Zr= 200 se mostrou também eficiente para a incorporação de Zr na estrutura da zeólita beta visto seus valores próximos, indicando que para essa metodologia é possível obter uma incorporação de Zr nessa proporção.

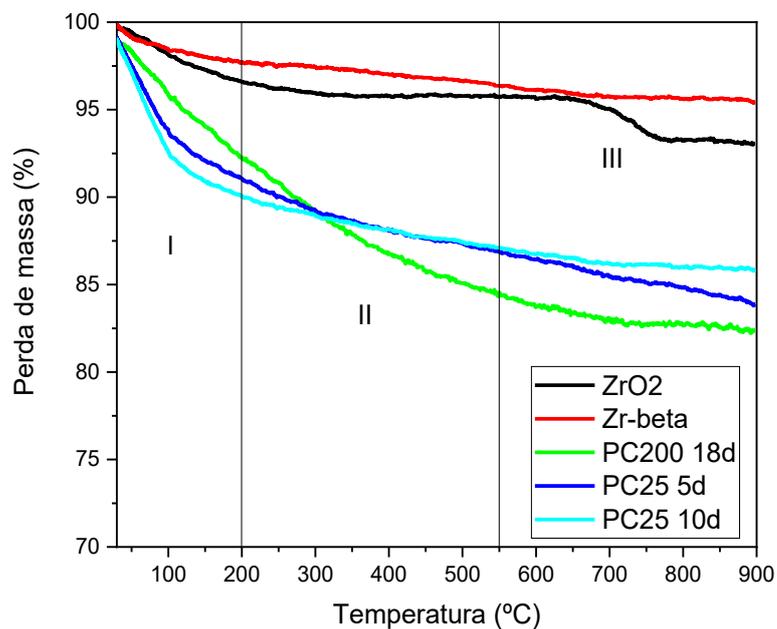
Já para as zeólitas pré-cristalizadas com razão de Si/Zr= 25 apresentaram um valor de mais alto do que o esperado, e a concentração real de Zr aumenta levemente para a amostra PC₂₅ 10d. Por esse aumento de concentração e a amostra PC₂₅ 18d não está amorfa como discutido nos resultados de DRX (Figura 32a), a alta concentração de Zr pode ser relacionada a fase amorfas das zeólitas PC₂₅ 5d e PC₂₅ 10d, sugerindo que possivelmente essa alta concentração de Zr ao longo da cristalização esteja amorfizando parte da zeólita.

5.3 Análises térmicas (TG/DTG)

As Figuras 35 e 36 apresentam as curvas de TG e DTG para o ZrO₂ e as zeólitas Zr-beta, PC₂₀₀ 18d, PC₂₅ 5d e PC₂₅ 10d. A Tabela 6 apresenta a temperatura em que ocorreu cada evento térmico e suas variações de massa.

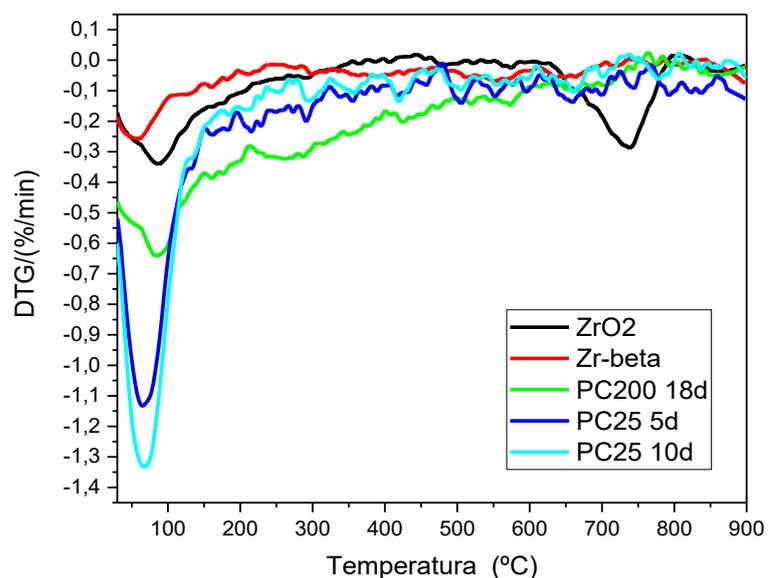
Para as amostras das zeólitas, conforme a Figura 35 e 36 é possível afirmar que apresentaram uma única perda de massa na faixa de 30 a 100°C referente a saída de água fisisorvida (Khalbas et al., 2025), seguida pela saída de água quimissorvida, 100 a 200°C, corresponde as reações múltiplas sobrepostas de remoção de água fisicamente adsorvida e coordenada (H₂O, H₃O⁺ e OH⁻), definidas como desidratação e desidroxilação de acordo com a literatura (ARAÚJO, 2006; SILVA, 2004 Ezzeddine et al., 2023).

Figura 35. Curvas de TG para as amostras ZrO₂, Zr-beta 18d, PC₂₀₀ 18d, PC₂₅ 5d e PC₂₅ 10d.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 36. Curvas de DTG para as amostras ZrO₂, Zr-beta 18d, PC₂₀₀ 18d, PC₂₅ 5d e PC₂₅ 10d.



Fonte: Autoria Própria.

Já para a amostra do óxido de zircônio, observa-se uma perda de massa total menor que 7%, uma perda de massa entre 30°C a 200°C devido a saída de água. Já a perda de massa em temperaturas mais elevadas, entre 600-800°C,

conforme evidenciadas pela TG e DTG, são atribuídas as transições de fase e cristalização do óxido (Antoniazzi et al. 2018).

Tabela 6. Dados termogravimétricos dos materiais obtidos.

Amostras	Eventos térmicos (°C)	Perda de massas (%)	Massa residual (%)
<i>ZrO₂</i>	I) 30 – 200	I) 3,43	93,06
	II) 200 - 550	II) 0,82	
	III) 550- 900	III) 2,69	
<i>Zr-beta</i> <i>18d</i>	30 - 200	2,30	95,43
<i>PC₂₀₀ 18d</i>	30 - 200	7,80	82,39
<i>PC₂₅ 5d</i>	30 - 200	8,96	83,88
<i>PC₂₅ 10d</i>	30 - 200	9,97	85,85

Fonte: Autoria Própria.

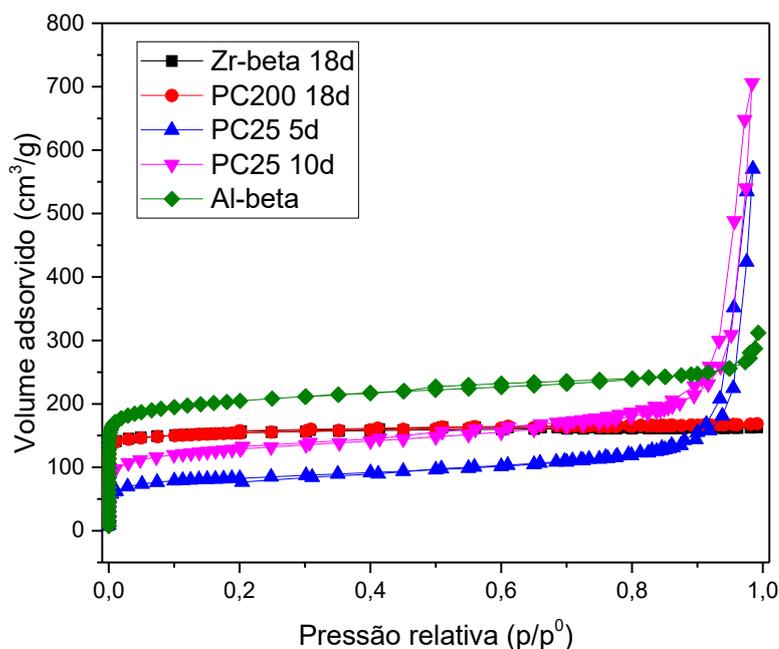
5.3 Adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂)

Os dados de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K são apresentados na Figura 37. As zeólitas Zr-beta 18d e PC₂₀₀ 18d apresentaram isotermas do tipo I(a); já as zeólitas PC₂₅ 5d PC₂₅ 10d e Al-beta, apresentaram isotermas do tipo II, conforme a IUPAC (Thommes et al., 2015).

As isotermas de Tipo I reversíveis são características para sólidos microporosos (diâmetro de poro < 2nm) tendo superfícies externas relativamente pequenas. Bem como maior parte do volume adsorvido se encontra a baixas pressões relativas ($p/p^0 < 0,2$). Essas são características para cristais de zeólita do tipo beta microporosos sem defeitos (Kots et al. 2018), com e a inexistência de histerese é característico de materiais puramente microporosos. A isoterma do tipo II apresenta uma alta quantidade de volume adsorvido em pressões relativas baixas, uma curvatura mais gradual (Ponto B menos distinto), indicando uma sobreposição da cobertura da monocamada e do início da adsorção de

multicamadas. Sendo mais característico a adsorção ao longo do aumento da pressão, aumentando a espessura da multicamada até $p/p^0 = 1$, indicando espaços intersticiais (Thommes et al., 2015).

Figura 37. Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras Zr-beta 18d, PC200 18d, PC₂₅ 5d, PC₂₅ 10d, e Al-beta.



Fonte: Autoria Própria.

Já as amostras com alta concentração de Zr, a PC₂₅ 5d e PC₂₅ 10d, é possível afirmar que mesmo com alta concentração de Zr, a estrutura cristalina da zeólita foi mantida. Contudo, essas amostras com maior concentração de Zr apresentaram altos teores de volume adsorvido a pressões relativas altas, o que indica a presença de espaço interparticular (Kots et al., 2018; Sing, 1985). Já as amostras na razão Si/Zr=200 como a Zr-beta 18d e a amostra pré-cristalizada PC₂₀₀ 18d não apresentaram volume adsorvido a altas pressões relativas ($p/p_0 > 0,9$).

Destaca-se o maior volume adsorvido a altas pressões relativas para a amostra PC₂₅ 10d, indicando que esse espaço interparticular aumenta conforme o tempo de cristalização, sugerindo uma dissolução da zeólita pela alta concentração de Zr, corroborando com o resultado de DRX no qual a amostra PC₂₅ 18d não houve formação de sua estrutura cristalina.

As propriedades texturais dessas zeólitas, obtidas a partir das isotermas de adsorção de N₂, foram resumidas na Tabela 7. A área específica (S_{BET}) foi calculada

pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), o volume microporoso (V_{MIC}), área externa (S_{EXT}) e a área microporosa (S_{MIC}) foram calculadas pelo método t-plot Harkins and Jura, que são mais apropriados para zeólitas (Brunauer; Emmett; Teller, 1938; Rouquerol; Llewellyn; Rouquerol, 2007; Villarroel-Rocha et al., 2013).

Tabela 7. Propriedades texturais dos materiais obtidas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)^a	t-plot (m^2/g)^b	S_{ext} (m^2/g)^c	V_T (cm^3/g)^d	V_{micro} (cm^3/g)^e
Zr-beta	617	483	134	0,30	0,18
PC200 18d	610	540	70	0,26	0,20
PC25 5d	315	217	97	0,88	0,08
PC25 10d	475	309	166	1,09	0,12
Al-beta	943	662	280	0,61	0,26

^aárea específica pelo método BET

^bárea microporosa pelo método t-Plot Harkins and Jura

^cárea externa

^dvolume total

^evolume microporoso

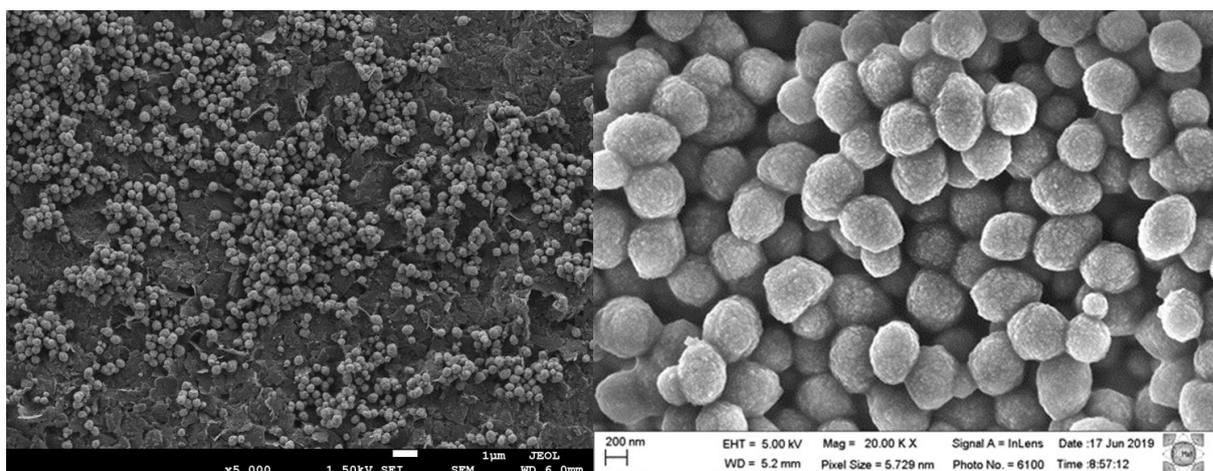
Fonte: Autoria Própria.

Para as amostras com 18 dias em estufa, a amostra PC₂₀₀ 18d apresentou uma área específica (610 m²/g) bem próxima para amostra Zr-beta 18d (617 m²/g), contudo, a pré-cristalização favoreceu o aumento da área microporosa, sendo 540 m²/g para amostra PC₂₀₀ 18d. Os catalisadores com maior concentração de Zr apresentaram maior valor de volume total, principalmente a zeólita PC₂₅ 10d, relacionados ao maior espaço interparticular nas fases amorfas. A zeólita Al-beta teve elevados valores de área específica e microporosa, bem como uma presença de espaço interparticular. Esses resultados são relacionados a sua método de síntese.

5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Para a análise da morfologia dos materiais, é apresentado primeiro a micrografia da amostra Al-beta na Figura 38. A amostra Al-beta apresenta morfologia esférica, o que é típico para zeólita com alumínio sintetizadas em meio básico. Bem como o tamanho dos cristais são da faixa de nanômetros.

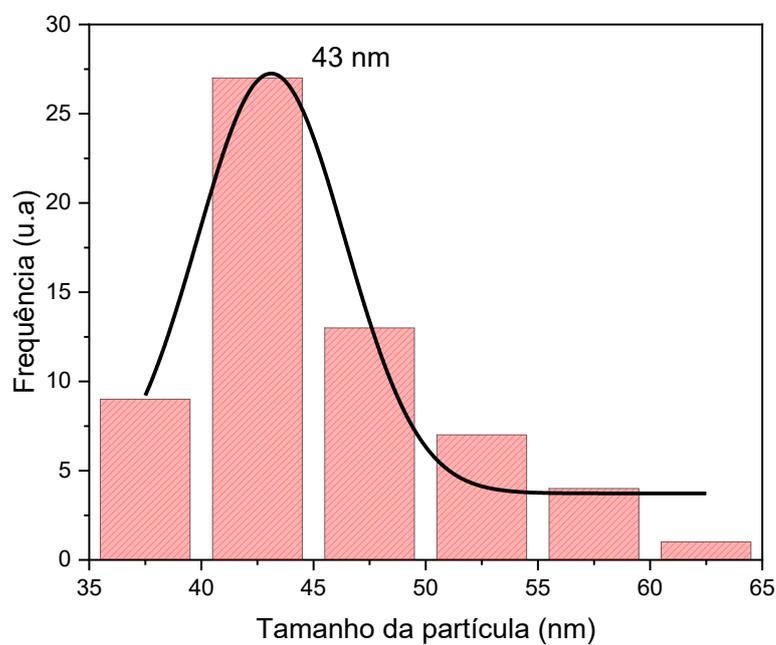
Figura 38. Micrografia obtida para a amostra Al-beta.



Fonte: Acervo LACAM.

Utilizando o software ImageJ, foi possível analisar a distribuição do tamanho das partículas e fazer um histograma de frequência, obtendo uma média dos tamanhos de partículas. A Figura 39 apresenta o histograma do tamanho de partículas da zeólita Al-beta. As esferas possuem tamanhos de partículas médios de 43 nm.

Figura 39. Histograma da distribuição do tamanho das partículas para a zeólita Al-beta.

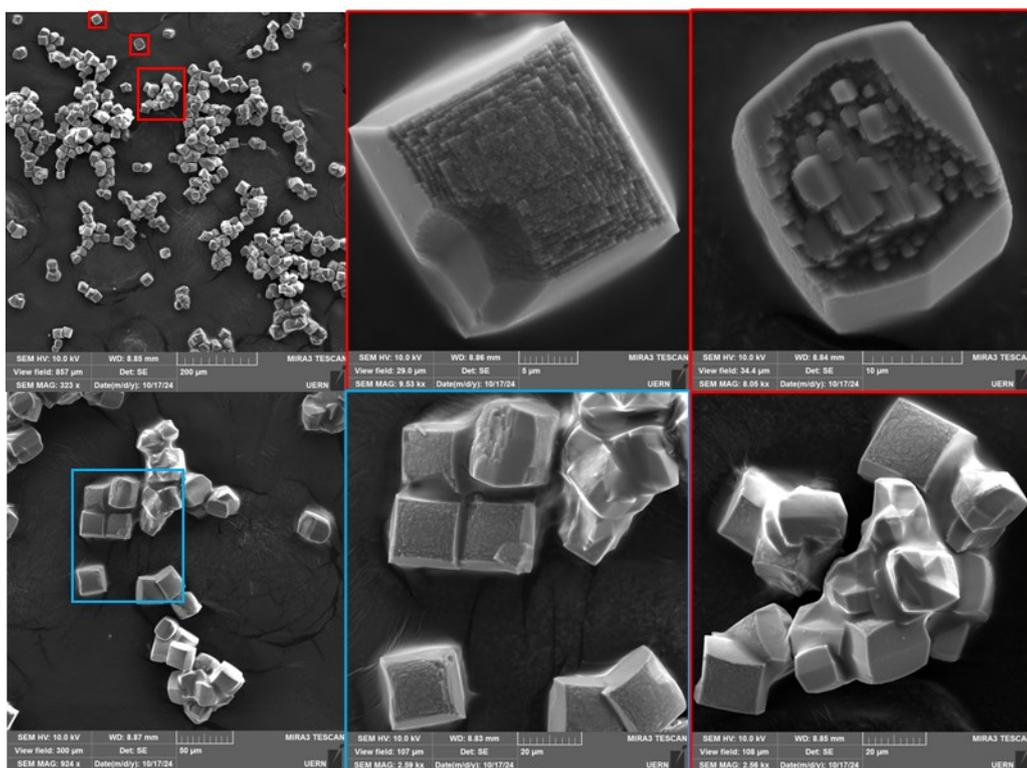


Fonte: Autoria Própria.

A análise morfológica da Zr-beta é apresentada na Figura 40. As micrografias apresentam cristais com morfologia quadrada-bipiramidal truncada, típica da zeólita beta preparada pela rota do flúor (Serrano et al. 2001). Os cristais

estão em escala de micrometros, o que indica que os cristais são grandes e seu crescimento se dá pela incorporação e agregação de unidades primárias da fase de gel amorfo, seguido de um processo de densificação. Esta etapa é acompanhada por uma diminuição significativa na área de superfície externa das amostras, o que está de acordo com os dados das propriedades texturais da área externa para a amostra Zr-beta 18d (Serrano et al., 2001; Kots et al., 2018).

Figura 40. Micrografias obtidas para a amostra Zr-beta.

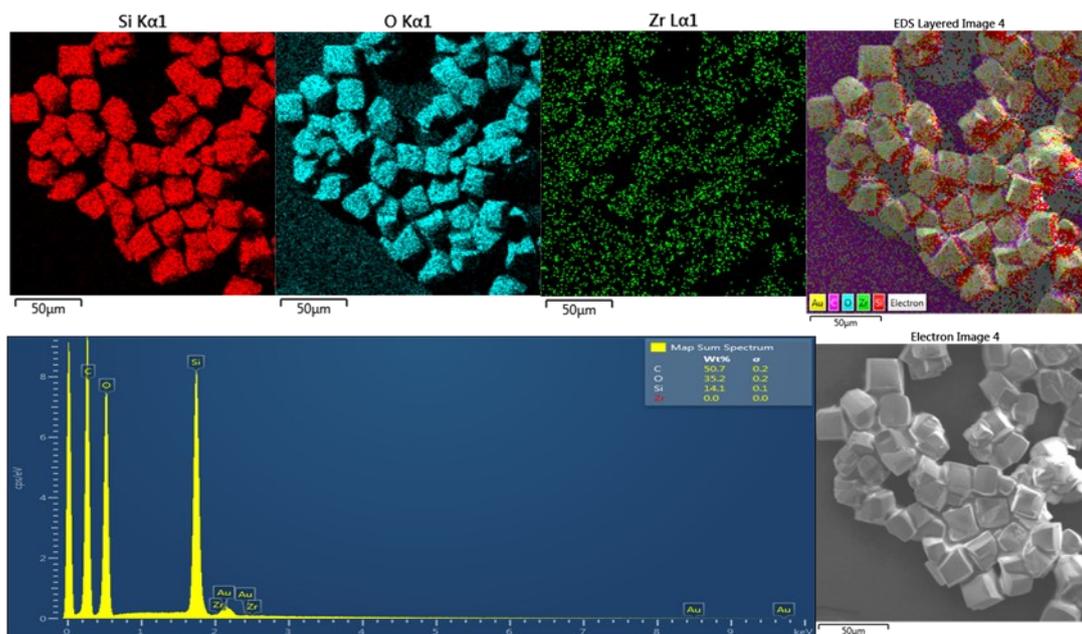


Fonte: Autoria Própria.

Assim, o mecanismo de cristalização ocorre por uma reorganização sólido-sólido a partir do gel de síntese transformado durante as primeiras horas do tratamento em autoclave em um gel sólido amorfo consistindo de unidades primárias não isoladas (Serrano et al., 2001). A nucleação ocorre de maneira rápida no início da síntese de acordo com a cinética de cristalização proposta por Ivanova et al. 2015. A diminuição da concentração de água no gel leva a formação de cristais maiores de acordo com a cinética de cristalização pela diminuição de núcleos (Yakimov et al., 2016). O crescimento do cristal durante o processo de cristalização tem aumento no tamanho de 7,5 até 14,3 μm para a amostra com a maior cristalinidade em meio fluorídrico (Serrano et al. 2001).

A análise de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) foi realizada acoplada ao MEV, sendo possível obter o mapeamento do Zr inserido na zeólita beta confirmando a eficiência no processo de incorporação pela síntese direta. Na Figura 41 são mostradas os EDS para as amostras sintetizadas.

Figura 41. Mapeamento obtido para a amostra Zr-beta.

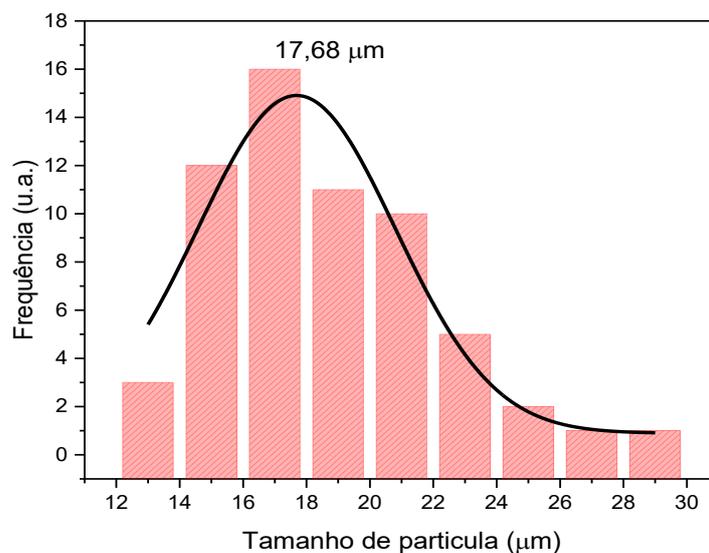


Fonte: Autoria própria.

No mapeamento é possível observar que o material sintetizado é composto em sua maioria por silício, seguido de oxigênio e zircônio, conforme ilustra a Figura 41. Também é observado que a presença de zircônia não se encontra aglomerada na zeólita. Resultado semelhante foi obtido por Kots e colaboradores, em que as imagens de EDS mostram que boa distribuição de Zr na estrutura da zeólita beta sem apresentar aglomerações (Kots et al, 2018).

Observa-se na Figura 42 que a zeólita Zr-beta apresentou uma média de partículas de 17,68 micrometros, apresentando cristais grandes como abordado anteriormente para zeólitas do tipo beta sintetizadas em meio fluorídrico (Serrano et al. 2001).

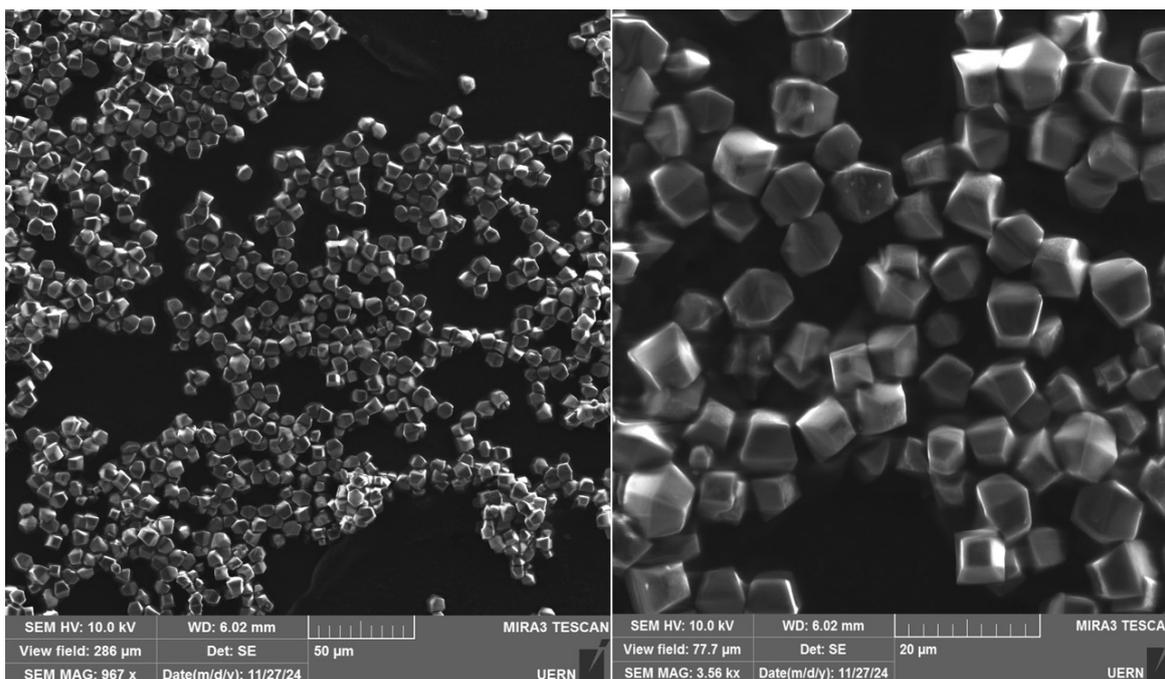
Figura 42. Histograma da distribuição do tamanho das partículas para a zeólita Zr-beta.



Fonte: Autoria própria.

Para a metodologia de pré-cristalização, na razão Si/Zr= 200 com 18 dias em estufa (Figura 43), os resultados de MEV apresentou morfologia similar a Zr-beta 18d, apresentando morfologia quadrada-bipiramidal truncada na faixa de micrometros, o que indica que o processo de pré-cristalização foi eficiente e a adição posteriormente da fonte de Zircônio não alterou a morfologia típica para zeólita beta em meio fluorídrico. Resultados semelhantes, com as amostras pré-cristalizadas da zeólita beta, foram reportados na literatura (Jiang et al. 2024).

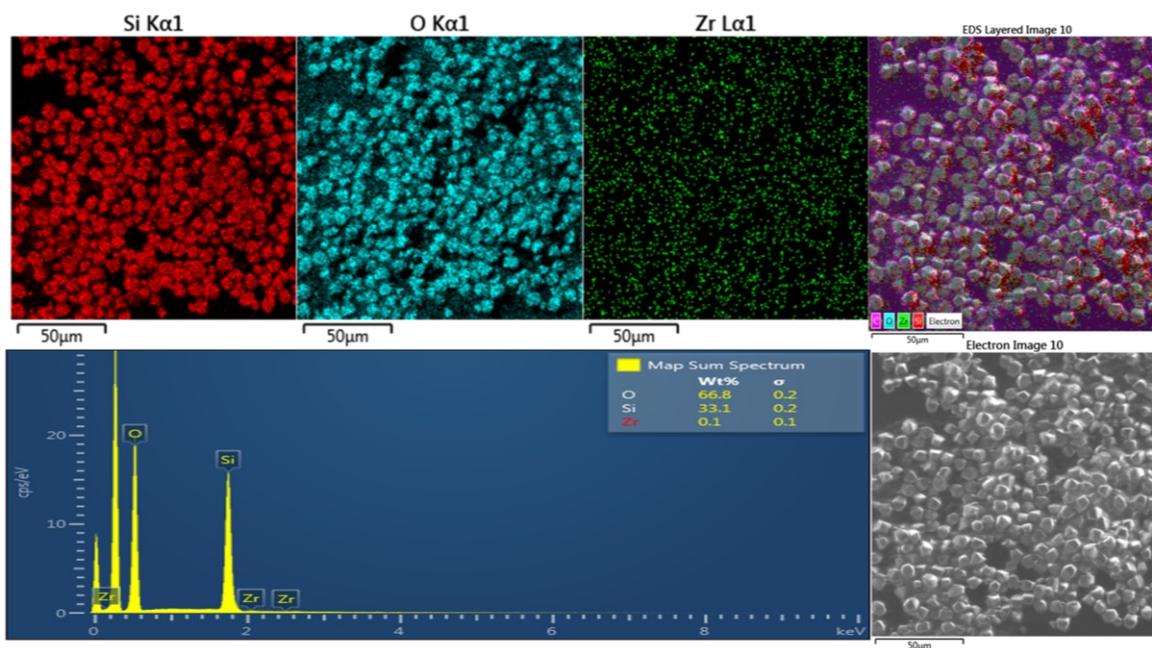
Figura 43. Micrografias obtidas para a amostra PC₂₀₀ 18d.



Fonte: Autoria própria.

O EDS na Figura 44 mostra que houve uma boa distribuição de Zircônio para a amostra PC₂₀₀ 18 d, e que a pré-cristalização de dois dias na estufa não impediu a incorporação dos átomos de Zr na estrutura da beta.

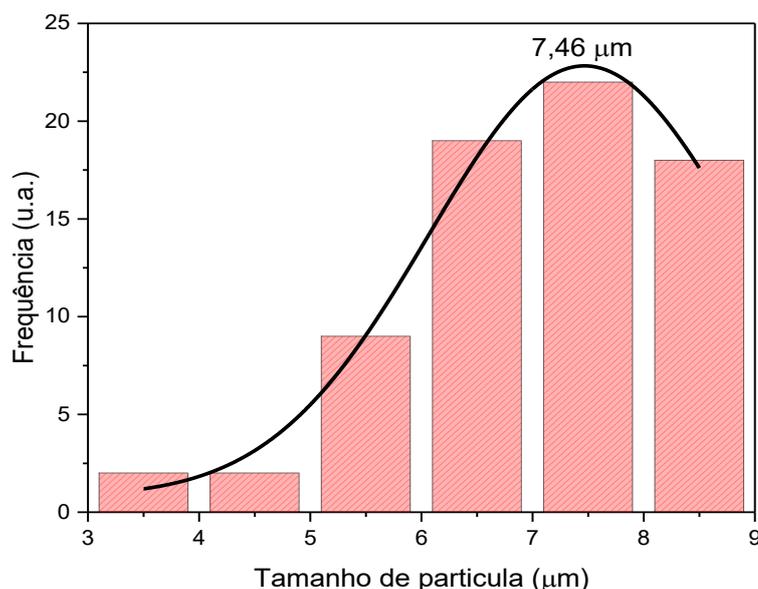
Figura 44. Mapeamento obtido para a amostra PC₂₀₀ 18d.



Fonte: Autoria própria.

O histograma apresentado na Figura 45 mostra uma média de tamanho de partículas de 7,46 micrometros, apresentando cristais menores que a síntese direta da zeólita Zr-beta 18d, esse fato ela relacionado com a pré-cristalização, no qual leva a formação de cristais menores como demonstrados em estudos (Jiang et al. 2024). O processo de pré-cristalização de dois dias na estufa favoreceu a nucleação da zeólita beta, que ocorre dentro das unidades primárias da fase gel, pois ela contém íons TEA⁺ e F⁻ em uma proporção semelhante à finalmente encontrada em amostras altamente cristalinas. A formação dos primeiros cristais de zeólita beta ocorre pela agregação e densificação das unidades primárias nucleadas na fase gel (Serrano et al, 2001).

Figura 45. Histograma da distribuição do tamanho das partículas para a zeólita PC₂₀₀ 18d.

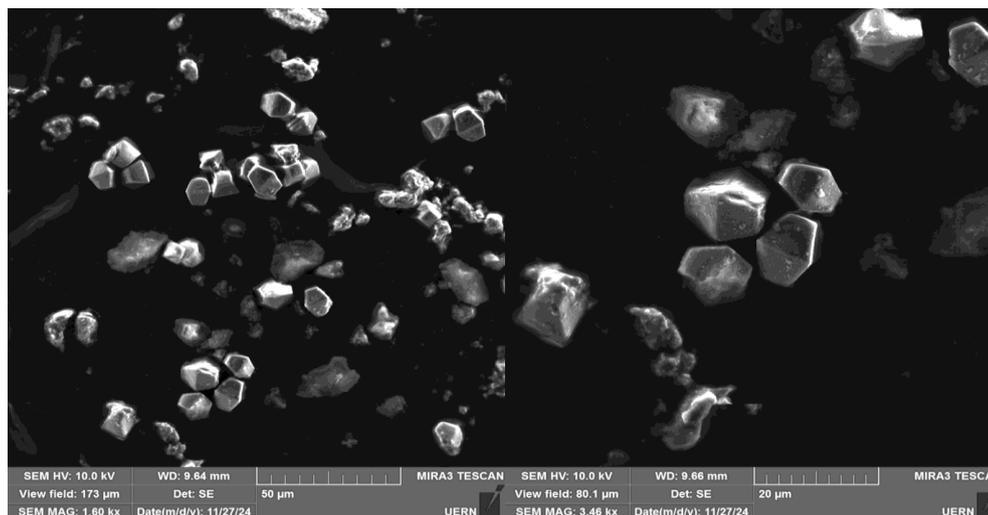


Fonte: Autoria própria.

Para a Pré-cristalização que ocorreu na razão Si/Zr= 25 com 5 dias na estufa, a Figura 46 apresenta as micrografias obtidas. A alta concentração de Zr e o curto tempo de cristalização na estufa, gera a presença de uma pequena quantidade de partículas de gel amorfas. Essas partículas não foram totalmente consumidas, contudo, ainda é possível ver a formação da morfologia da zeólita beta típica para em meio fluorídrico, em escala de micrometros, obtendo a zeólita beta com alta concentração de Zr. A cristalinidade para a amostra PC₂₅ 5d foi de 35% e os estudos de Serrano et al. 2001 mostrou que para amostra com cristalinidade de 51% existia a presença de partículas de gel amorfo que exibem microporosidade e propriedades texturais muito próximas às de amostras altamente cristalinas (Serrano et al. 2001).

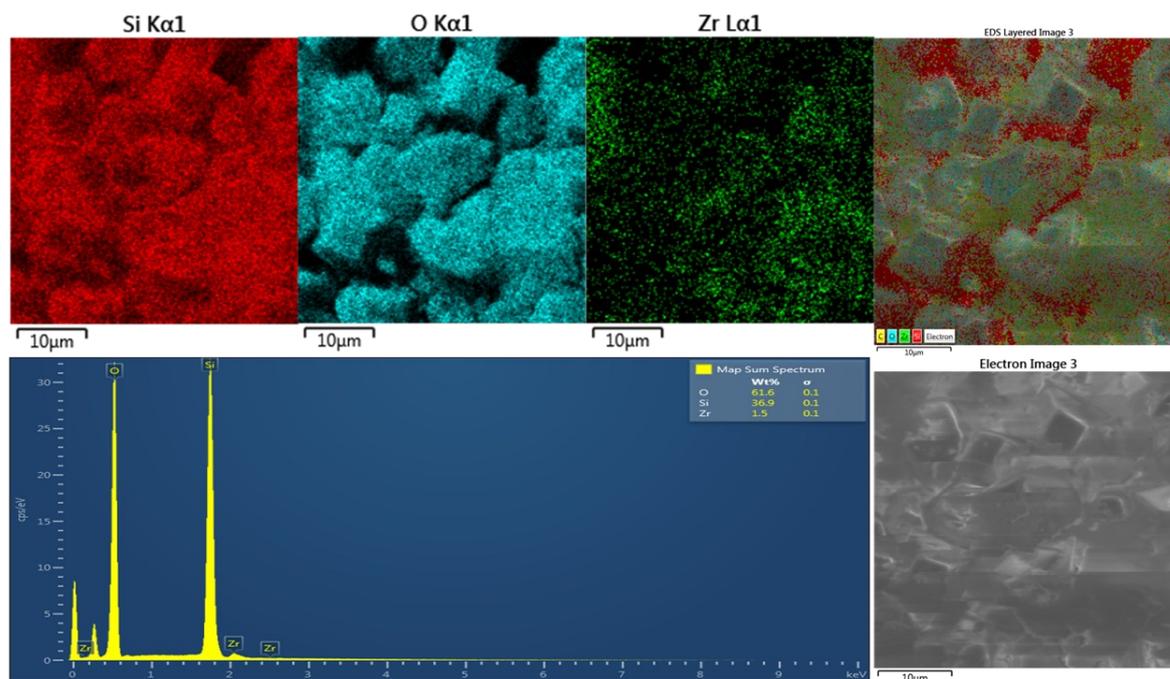
Partindo para os resultados de EDS na Figura 47, há uma boa distribuição de Si, O e bem como Zircônio, o que indica que há presença de átomos de Zr de forma tetraédrica na estrutura da beta, mesmo com pouco tempo de cristalização e alta concentração de Zr. Esse processo alta concentração de Zr incorporado na estrutura da zeólita pode ter sido favorecido pela pré-cristalização.

Figura 46. Micrografias obtidas para a amostra PC₂₅ 5d.



Fonte: Autoria própria.

Figura 47. Mapeamento obtido para a amostra PC₂₅ 5d.

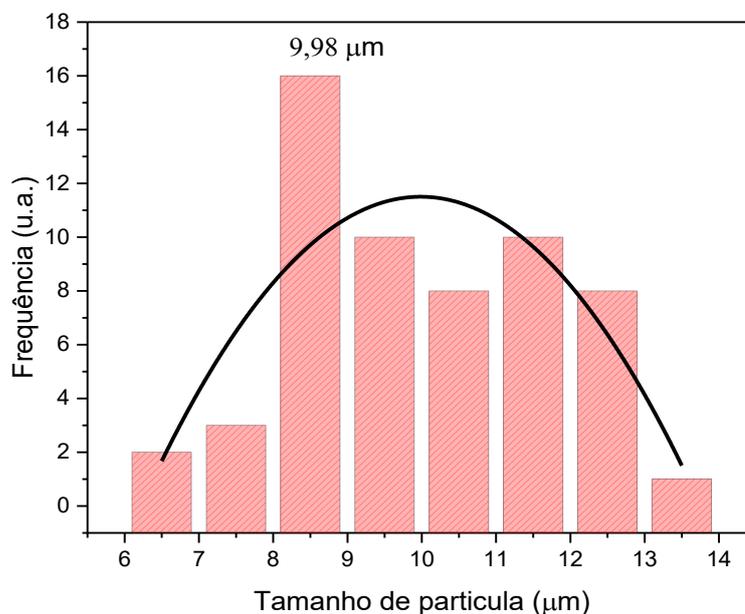


Fonte: Autoria própria.

O histograma para a amostra PC₂₅ 5d é apresentado na Figura 48. A média de tamanho de partículas é de 7,46 micrometros e esse valor é próximo para os primeiros cristais formados para a síntese em meio fluorídrico. Os primeiros cristais são muito grandes, com tamanhos em torno de 7 µm, e também, em muitos casos

apresentam formas incompletas, uma vez que o processo de agregação/densificação não está finalizado (Serrano et al. 2001).

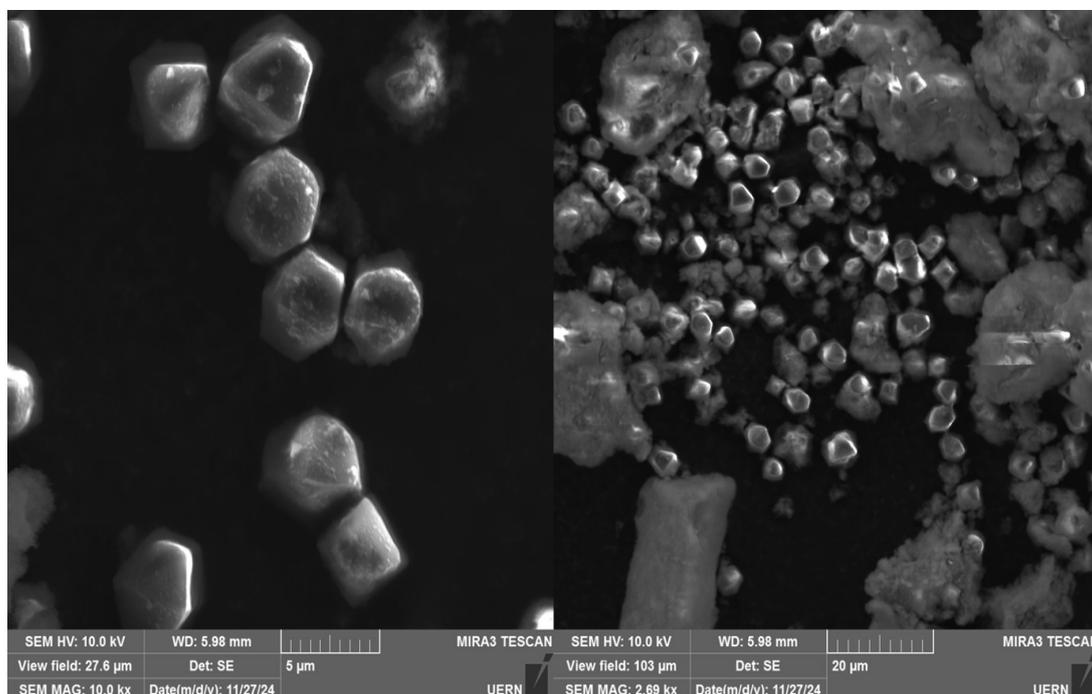
Figura 48. Histograma da distribuição do tamanho das partículas para a zeólita PC₂₅ 5d.



Fonte: Autoria própria.

A micrografia para a amostra PC₂₅ 10d é apresentada na Figura 49. Com mais dias de cristalização pelo método de pré-cristalização, a amostra PC₂₅ 10d apresentou a morfologia esperada para esse tipo de zeólita em meio fluorídrico, bem como partículas de material amorfo, como ocorreu com amostra com 5 dias. Contudo, há uma grande quantidade de partículas de gel amorfo, o que pode indicar uma dissolução da zeólita beta com o aumento do tempo de cristalização, dado a alta concentração de Zr no meio. Esses dados corroboram com os dados de DRX para o processo de dissolução da zeólita, ao qual com 18 dias não se foi obtida nessa concentração de Si/Zr 25. Ainda, a alta presença de partículas amorfas sugerem que a pequena quantidade de partículas amorfas para a zeólita PC₂₅ 5d seja do início do processo de dissolução da zeólita.

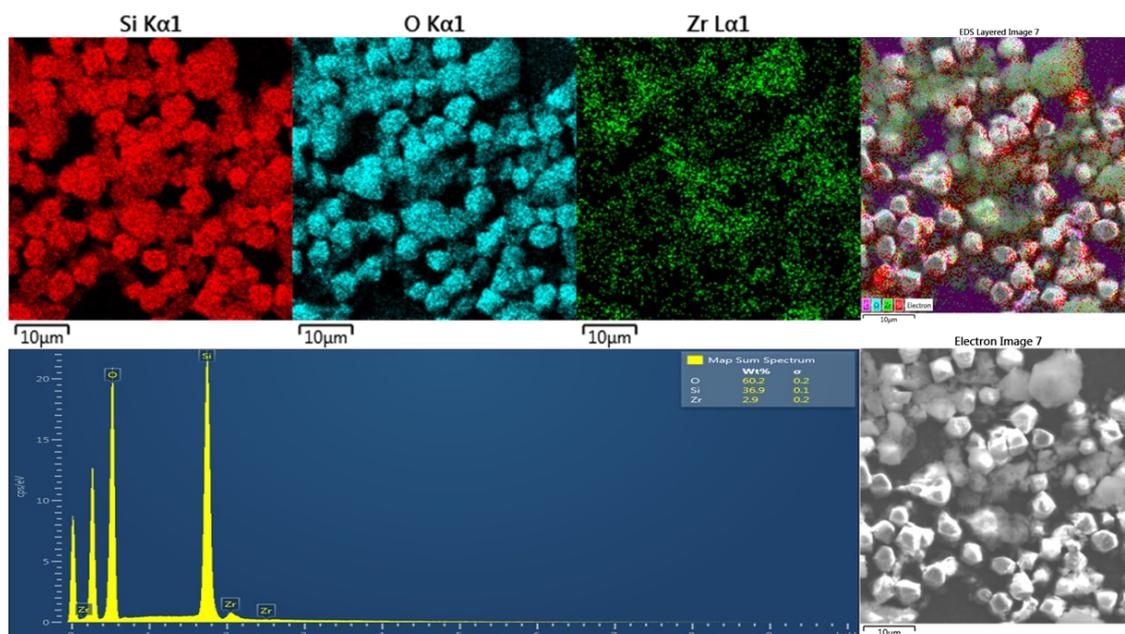
Figura 49. Micrografias obtidas para a amostra PC₂₅ 10d.



Fonte: Autoria própria.

Pelo EDS, como mostra na Figura 50, é visível a concentração de átomos de Zr tanto nos cristais da zeólita beta como nas partículas amorfas, o que indica que o material possa está em processo de dissolução. Além disso, como observado a presença de partículas amorfas e pelo mapeamento essas partículas apresentaram distribuição de Si e Zr de maneira uniforme. Sendo assim, essas partículas constituindo de silicato de zircônio amorfo, possuindo cristais grandes na faixa de micrometros. Resultados semelhantes de microscopia foram relatados na literatura (Braun et al., 2021). Para a formação do silicato de zircônio também foi usado como fonte de Zr também o oxiclreto de zircônio octahidratado, com razão molar teórica utilizada foi $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2 = 3$ (25% ZrO_2).

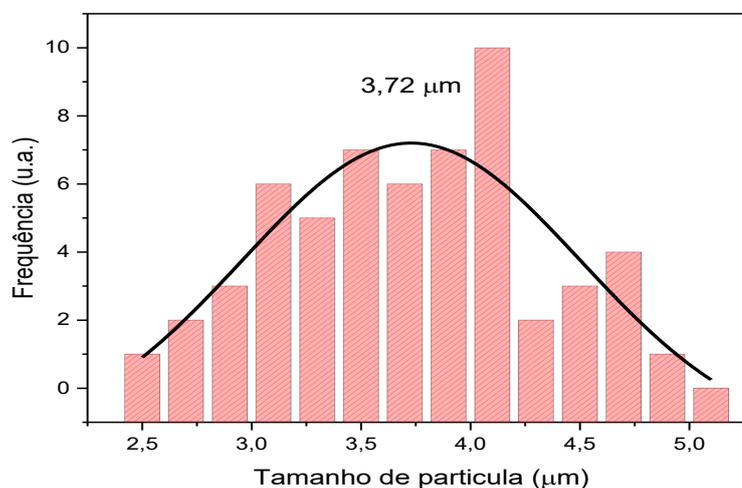
Figura 50. Mapeamento obtido para a amostra PC₂₅ 10d.



Fonte: Autoria própria.

O histograma para a amostra PC₂₅ 10d é apresentado na Figura 51. A média de tamanho de partículas é muito inferior comparados a médias de todas as zeólitas contendo Zr, sendo 3,72 micrometros. Esse valor é mais baixo que a média dos primeiros cristais formados com tamanho em torno de 7 μm . Esses dados corroboram com a hipótese de que esteja ocorrendo o processo de dissolução da zeólita, no qual com 18 dias em estufa já se encontra totalmente amorfa (Serrano et al. 2001).

Figura 51. Histograma da distribuição do tamanho das partículas para a zeólita PC₂₅ 10d.



Fonte: Autoria própria.

5.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier com piridina adsorvida (PY-FTIR)

Os testes de acidez são abordados de maneira representativa, pois foram aplicados apenas as amostras PC₂₅ 5d e 10d, bem como a amostra contendo alumínio, obtida pelo banco de dados. A quantificação da acidez de Brønsted e Lewis são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Concentração de piridina adsorvida nos centros ácidos de Brønsted e Lewis nas diferentes temperaturas de dessorção.

<i>Amostras</i>	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Acidez de</i> <i>Brønsted^a</i> ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	<i>Acidez de</i> <i>Lewis^b</i> ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	<i>Acidez</i> <i>total</i>	<i>B/L^c</i>
<i>Al-beta</i>	150	375	255	630	1.47
	250	310	285	595	1.09
	350	223	244	467	0.91
	450	89	238	327	0.38
<i>PC25 5d</i>	150	88	288	376	0,30
	250	25	131	156	0,19
	350	0	31	31	0
	450	0	6	6	0
<i>PC25 10d</i>	150	70	275	345	0,25
	250	15	116	131	0,13
	350	0	33	33	0
	450	0	9	9	0

^aDeterminado pela integração da banda localizada em 1545 cm⁻¹.

^bDeterminado pela integração da banda localizada em 1454 cm⁻¹.

^cRelação de sítios de Brønsted para sítios de Lewis.

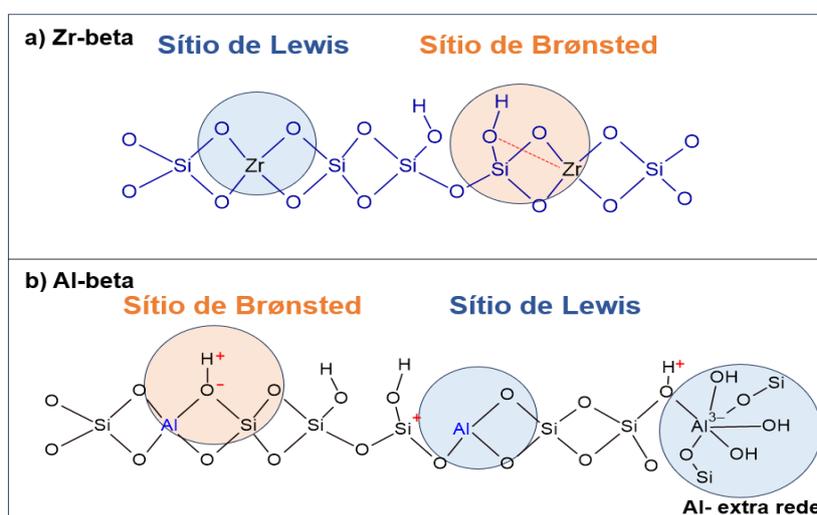
Fonte: Autoria própria.

Para facilitar a visualização da diferença e disposição dos sítios ácidos, foi elaborado um esquema ilustrativo, como mostra a Figura 52. As amostras contendo zircônio apresentaram majoritariamente acidez de Lewis: na temperatura de 150°C sendo 288 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de sítios de Lewis para 88 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de Bronsted para o

catalisador PC₂₅ 5d; e 275 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de sítios de Lewis para 70 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de Brønsted para o catalisador PC₂₅ 10d. Além disso, a razão de sítios de Brønsted/Lewis chega 0 na temperatura 350°C, indicando a forte acidez de Lewis.

A presença de sítios de Lewis pode ser atribuída a átomos de Zr, incorporados na estrutura da zeólita, levando à formação de sítios abertos ou r que possuem acidez de Lewis (Sushkevich et al., 2015). Além disso, as amostras PC₂₅ 5d e 10d apresentaram acidez de Lewis próximas ao longo do aumento da temperatura, indicando que a concentração de Zr em ambas as amostras está próxima da teórica. Esse resultado vai de acordo com os dados obtidos para a concentração real de Zr pelo FRX, no qual apresentaram valores próximos.

Figura 52. Disposição dos sítios de Brønsted e Lewis para as zeólitas Zr-beta e Al-beta.



Fonte: Autoria própria.

A acidez de Brønsted evidenciada para as zeólitas pré-cristalizadas pode estar associada tanto a parte do silicato de zircônio amorfo, conforme os resultados de MEV, bem como as ligações Zr-O-Si-OH da zeólita. A acidez de Brønsted é gerada pelos grupos OH presentes na superfície do silício. Os grupos silanóis são considerados ácidos fracos e dificilmente são desprotonados. Contudo, a presença do íon Zr, com carga positiva atrai os pares de elétrons do O da hidroxila do Si, influenciando a eletronegatividade do oxigênio, facilitando a desprotonação da hidroxila. Com isso, a acidez de Brønsted é correlacionada pela dispersão do Zr na superfície do sólido e seu método de incorporação na sílica (Bosman, 1995; Braun et al., 2021).

Além disso, a acidez de Brønsted desaparece em temperaturas acima de 250°C, as hidroxilas Brønsted são tão fracas que perdem íon piridínio e fazem

desaparecer dos espectros. O que não acontece com a acidez de Lewis, pois dessorvem com mais dificuldade ao aquecer comparado aos sítios de Brønsted (Almeida et al., 2025).

Diferente das demais, a amostra Al-beta apresenta tanto sítios de Brønsted como de Lewis, ocorrendo devido a presença de alumínio na estrutura. Os sítios ácidos de Brønsted são formados pela hidroxila do oxigênio que faz ponte entre os átomos de Si e Al e os sítios de Lewis é atribuída tanto às espécies de alumínio estruturais quanto extra rede (Ravi; Sushkevich; Van Bokhoven, 2020; Verdoliva; Saviano; De Luca, 2019).

Além disso, a zeólita Al-beta apresenta uma acidez total superior as zeólitas pré-cristalizadas em todas as temperaturas: 630 em 150°C, 595 em 250°C, 467 em 350°C e 327 em 450°C. Esse alto valor está associado as altas concentrações de sítios de Brønsted e de Lewis, bem como a força desses sítios. Também a relação Brønsted/Lewis (1,47) a 150°C é maior que as demais zeólitas, visto a alta concentração de sítios de Brønsted (García et al., 2022).

5. 6 Testes catalíticos

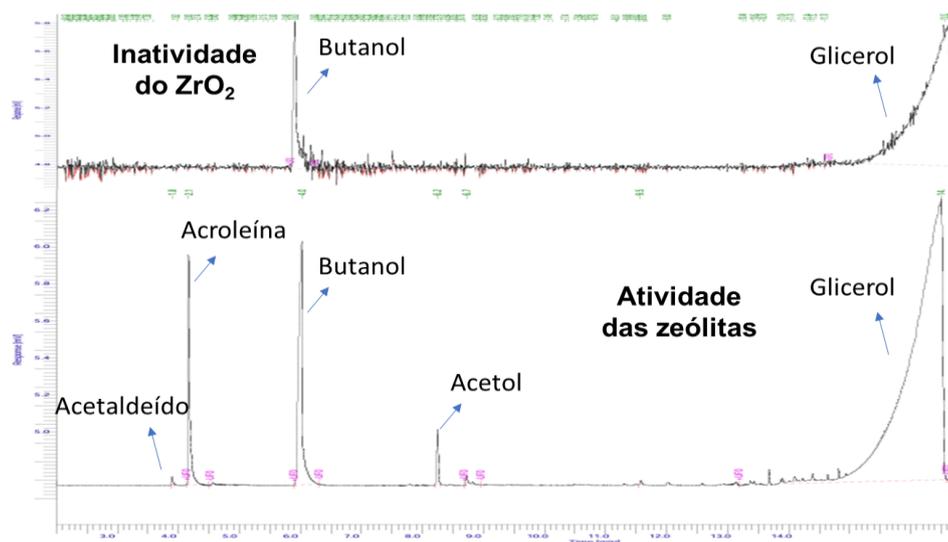
Para os testes catalíticos foram selecionados a amostra Zr-beta, com a concentração de Si/Zr= 200, bem como as amostras pré-cristalizadas com maiores concentrações de Zr, para verificar o efeito da quantidade de Zr na acidez. Assim como foi utilizado o ZrO₂, para comparar com o seu desempenho em relação ao Zr incorporado nas zeólitas. Assim como também foi utilizado a zeólita beta com alumínio para analisar a relação conversão, seletividade e resistência a desativação com a zeólita Al- beta.

5.6.1 Teste catalítico de 4 h de reação

Os cromatogramas da conversão do glicerol são apresentados na Figura 53 Inicialmente, foi realizado um teste com o óxido de Zircônio, mas o material apresentou inatividade durante os pontos de coletas da reação. O óxido de zircônio não foi eficiente pela sua desativação, possivelmente devido possuir uma menor área específica provocada pela calcinação, bem como menor acessibilidade e disposição de sítios ativos. Seu uso se torna mais eficiente ao ser misturado com outros óxidos (Ahmed et al., 2025; Garg et al., 2012; Wang et al., 2024; Zhu et al.,

2012). Nesse sentido, torna-se vantajoso a incorporação do zircônio em materiais microporosos para a catálise.

Figura 53. Cromatogramas obtido do ZrO_2 com inatividade e para as zeólitas com atividade na reação e os compostos obtidos identificados.

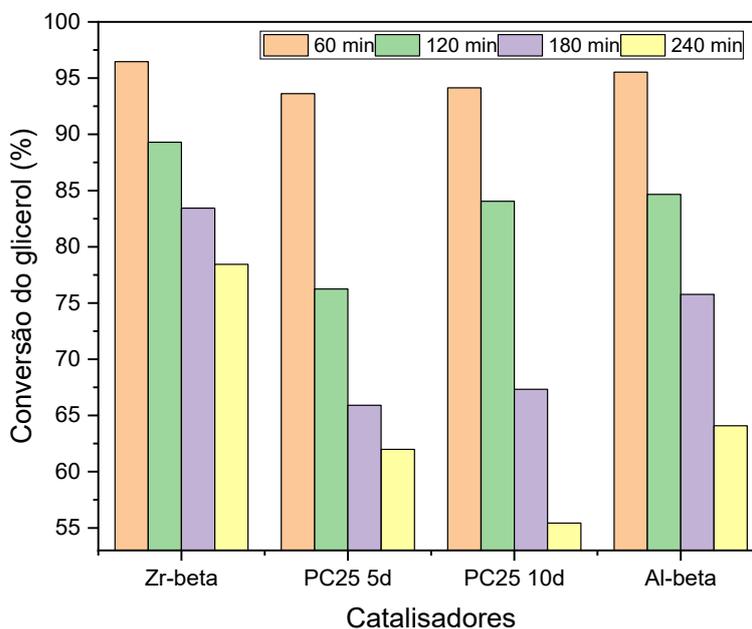


Fonte: Autoria própria.

Já em relação a atividade das zeólitas, entre os produtos formados pela desidratação, foram obtidos a acroleína, acetaldeído e acetol. A seletividade variou de acordo com as propriedades dos catalisadores (SHAN et al., 2023). A quantificação da conversão e seletividade se deu pelos dados de área ($\mu V \cdot \text{sec}$) obtidos pelos cromatogramas, com as identificação ocorrendo pelos tempos de retenção, sendo eles: acetaldeído em 1,8 min, acroleína em 2,1 min, acetol em 6,2 min e o glicerol em 14 min. Em 4 min de retenção do butanol utilizado como padrão. Os dados referentes a conversão do glicerol são apresentados na Figura 54.

A amostra Zr-beta apresentou melhor conversão durante os 4 tempos de coletas, em relação aos demais catalisadores, apresentando 78,44% de conversão no fim da reação. Sua melhor conversão se dá pela maior resistência a deposição de coque. Essa característica se dá pela menor concentração de Zr, que por sua vez possivelmente gerou uma menor concentração de sítios ácidos comparados aos outros materiais (Mirshafiee; Khoshbin; Karimzadeh, 2022a).

Figura 54. Conversão de glicerol obtido em 240 min para Al-beta, Zr-beta, PC25 5d e PC25 10d.



Fonte: Autoria própria.

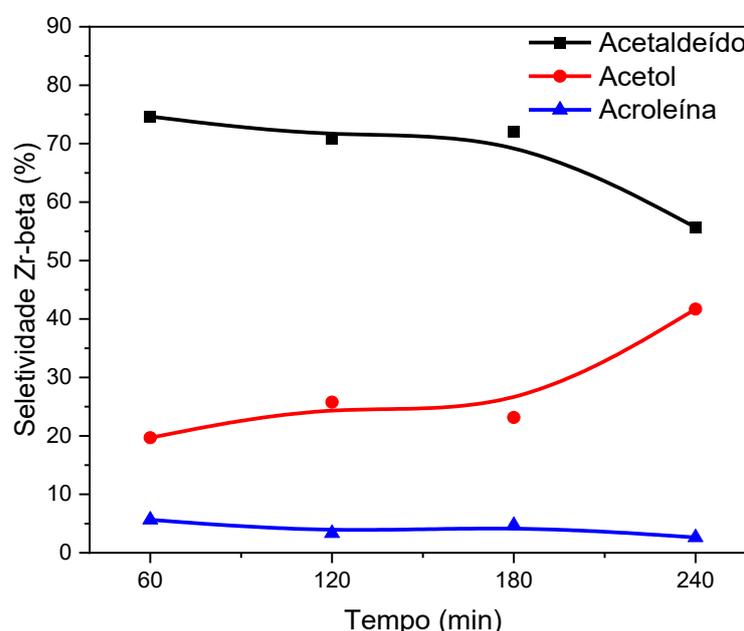
A amostra utilizando a zeólita Al-beta apresentou boa conversão durante os 4 tempos de coletas, sendo melhor conversão comparado as amostra pré-cristalizadas, com 64,07% de conversão no final da reação. Esse fato já era esperado devido ser uma zeólita com razão Si/Al = 12,5, possuindo maior acidez total e maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted. Ainda, essa maior concentração de sítios ácidos explica seu menor desempenho de conversão na quarta hora de reação comparado a amostra Zr-beta, pois altas concentração de sítios ácidos, em especial do tipo Brønsted, gera uma maior quantidade de coque, o obstrui parte dos sítios ácidos e poros, desativando mais rapidamente o catalisador (Mirshafiee; Khoshbin; Karimzadeh, 2022b).

Já as amostras pré-cristalizadas, com concentração maior de Zr em relação a amostra Zr-beta, apresentaram ao final da reação valores de conversão de 61,92% e 55,42%, para as amostras PC₂₅ 5d e 10d, respectivamente. Este pior desempenho deve estar relacionado a sua menor acidez total e menor área específico, sugerindo que os sólidos PC₂₅ 5d e 10d tem menor quantidade de sítios ácidos expostos para conduz o processo catalítico.

A Figura 55 apresenta a seletividade dos compostos obtidos pelo catalisador Zr-beta, com uma maior seletividade para o acetaldeído, com valores de 55,66%.

A formação de acetaldeído pode ocorrer por dois caminhos: através de uma reação retro aldol do intermediário 3-hidroxi propionaldeído, gerado pela desidratação do grupo OH central do glicerol ou pela decomposição térmica do acetol (Bhasker-Ranganath et al., 2021). Os sítios de Brønsted atacam a hidroxila central e gera o intermediário 3-hidroxi propionaldeído, que por sua vez leva a formação do acetaldeído. Como há bastante formação do acetol, isso indica que a rota de sua decomposição em acetaldeído não é a principal.

Figura 55. Seletividade do catalisador Zr-beta em 4 h de reação.



Fonte: Autoria própria.

Para se obter o acetol é necessário sítios ácidos de Lewis. A amostra Zr-beta obteve um valor de 41,69% referente a seletividade para acetol ao fim da reação. Esse fato pode estar relacionado possivelmente com uma acidez mais forte que os demais materiais, mesmo a Zr-beta apresentando uma concentração de Zr mais baixa que as outras zeólitas pré-cristalizadas de acordo com os dados de FRX.

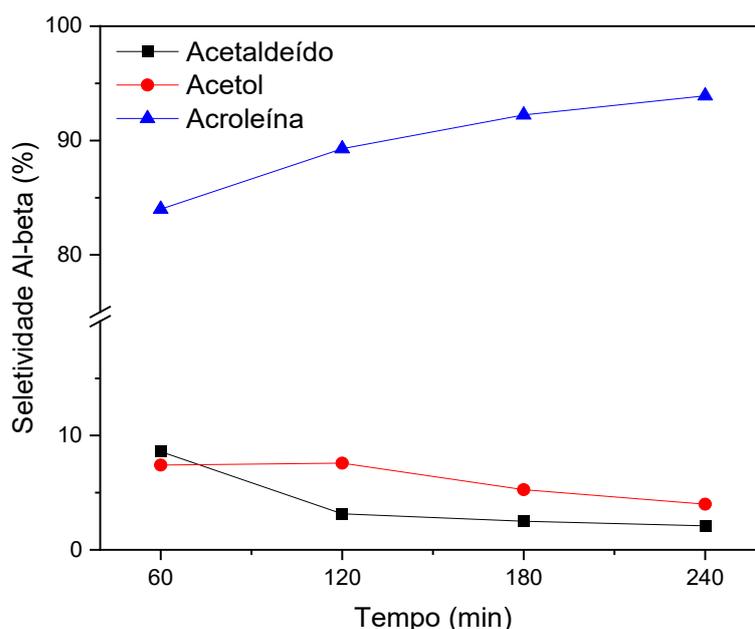
Como relatado por Kots et al (2018), a formação de sítios ácidos de Lewis abertos, que são mais fortes, é gerada com um maior tempo de cristalização, entre 15 a 20 dias. Sendo assim, esse é um indicativo de que possivelmente a Zr-beta apresenta sítios abertos de Lewis, o que não acontece com os demais materiais, pois levaram somente a formação sítios fechados com tempo máximo de cristalização de 10 dias. Como mostra no gráfico, no tempo 240 min, a seletividade

para acetaldeído diminuiu e a de acetol aumentou, sendo um indicio que o acetaldeído está se convertendo em acetol.

Apresentando seletividade abaixo de 10% ao fim da reação, a amostra da Zr-beta não possui elevada seletividade para acroleína possivelmente por apresentar baixa acidez de Brønsted, bem como parte da acroleína formada pode ter vindo da formação do acetaldeído.

A amostra Al-beta apresentou maior seletividade para acroleína, como mostra a Figura 56, esse fato está relacionado a sua maior concentração de sítios ácidos de Brønsted, bem como esse resultado está de acordo com a literatura (Barbosa et al., 2025; Lopes et al., 2023). A acroleína se forma principalmente por catalisadores com sítios ácidos de Brønsted (Dalla Costa; Peralta; Querini, 2014) sendo formada pelo intermédio 3-hidroxiopropionaldeído.

Figura 56. Seletividade do catalisador Al-beta em 4 h de reação.



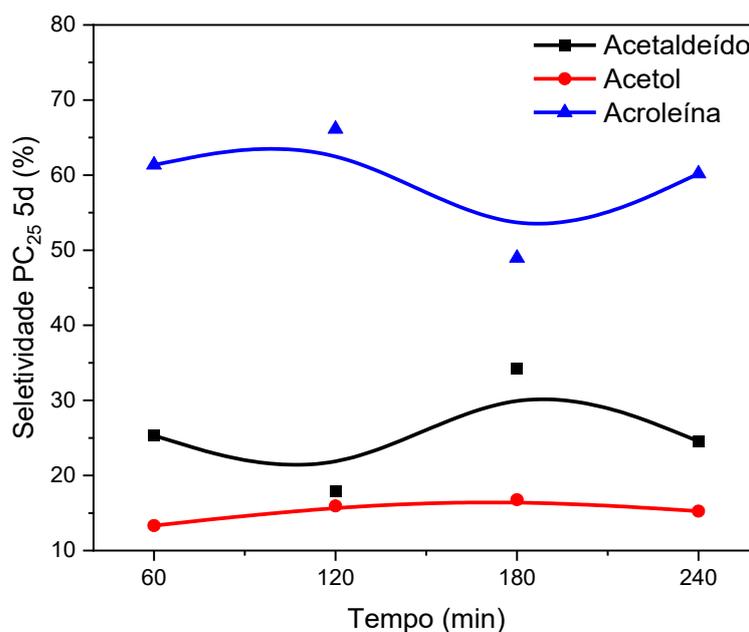
Fonte: Autoria própria.

A amostra Al-beta apresentou valores abaixo de 10% concernentes a seletividade para acetol e acetaldeído. Por apresentar maior seletividade a acroleína e este produto ser formado através de uma segunda etapa de desidratação do 3-hidroxiopropionaldeído, é possível que o acetaldeído formado seja oriundo também desse composto intermediário. Conforme ilustra a Figura 56, em 120 min a produção de acetaldeído diminuiu enquanto a produção de acroleína aumenta, corroborando assim com a rota de formação do acetaldeído ser por

intermédio do 3-hidroxi-propionaldeído. A baixa seletividade para o acetol está relacionada com a forte acidez de Brønsted que faz a seletividade favorecer majoritariamente acroleína.

A amostra PC₂₅ 5d levou a maior formação de acroleína, com cerca de 65%, como ilustra a Figura 57. Esse fato pode estar relacionado com os resultados de acidez de piridina, apresentando sítios ácidos de Brønsted. A maior concentração de e dispersão de Zr favoreceu a desprotonação da hidroxila dos grupos silanóis da zeólita (Bosman, 1995; Braun et al., 2021). Bem como parte dos sítios de Lewis podem ser convertidos em Brønsted devido a presença de vapor de água no meio reacional (Huang et al., 2023; Sushkevich et al., 2019).

Figura 57. Seletividade do catalisador PC₂₅ 5d em 4 h de reação.



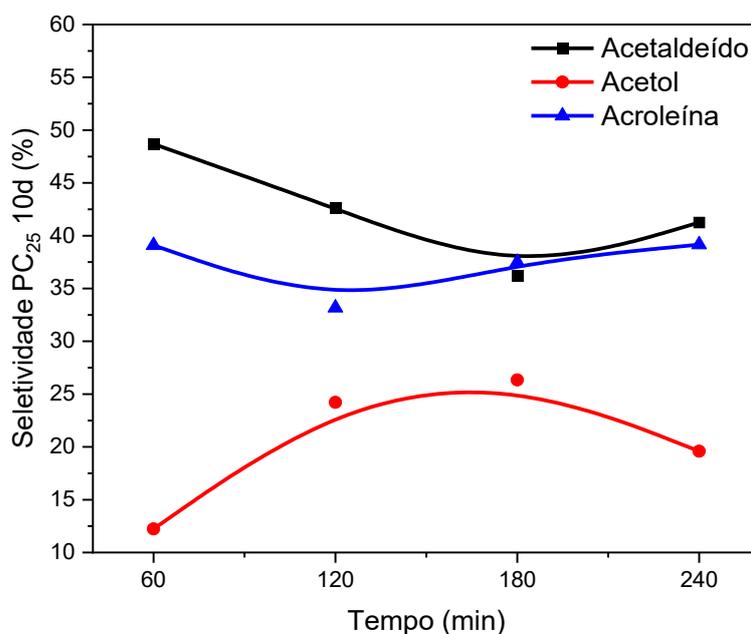
Fonte: Autoria própria.

A baixa concentração de acetol e acetaldeído para a amostra PC₂₅ 5d pode ser relacionada com a forte acidez de Brønsted, bem como a o fato dessa amostra possivelmente não apresentar sítios ácidos de Lewis abertos como a amostra Zr-beta, visto que são necessários longos dias de cristalização, tornando esses sítios de Lewis mais fracos. Ainda assim, compara a zeólita Al-beta, apresentaram valores significativos de acetol e, principalmente, acetaldeído.

Para a amostra PC₂₅ 10d, como mostra a Figura 58, ocorreu um comportamento de seletividade similar a amostra PC₂₅ 5d. Também apresentou alta

seletividade pela acroleína, contudo, em menor quantidade comparada a amostra PC₂₅ 5d, visto que apresentou menor concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis conforme os resultados de acidez de piridina (Tabela 8).

Figura 58. Seletividade do catalisador PC₂₅ 10d em 4 h de reação.



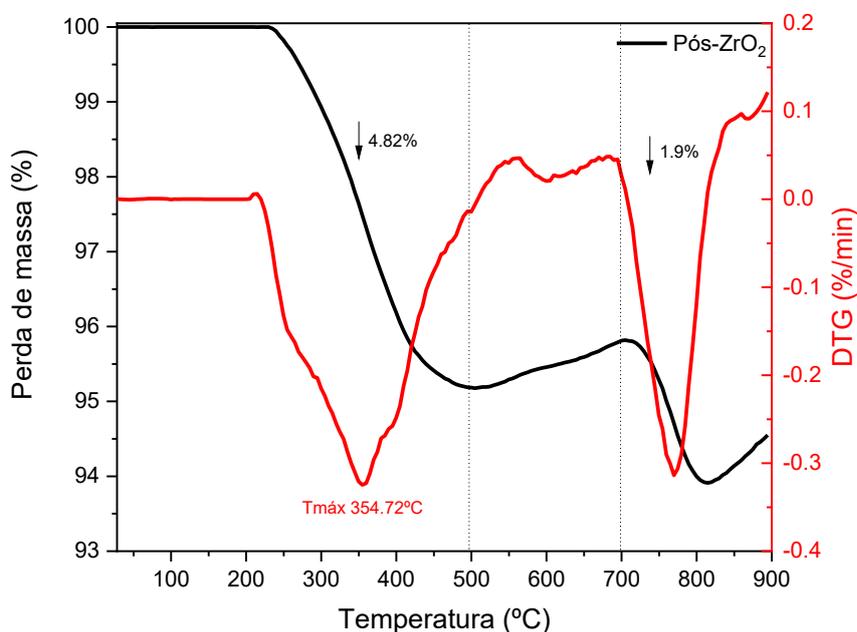
Fonte: Autoria própria.

A amostra com PC₂₅ 10d, no tempo de 240 min, apresentou uma queda de 7% da seletividade do acetol e um aumento para a seletividade do acetaldeído e acroleína. Esses resultados sugerem que parte do parte do sítios de Lewis também são convertidos em sítios ácidos de Brønsted durante a reação (Huang et al., 2023). Nesse sentido, com a maior concentração de sítios de Brønsted, ocorreu uma maior a formação de 3-hidroxi propionaldeído, o que levou um aumento similar da produção de acetaldeído e acroleína ao fim da reação.

5.6.2 Análise termogravimétrica (TG) do coque após 4 h de reação catalítica

Para avaliar o efeito das propriedades texturais e ácidas do coque formado após as reações conduzidas por 4 h, análises termogravimétricas foram realizadas e os resultados correlacionados com o desempenho catalítico. A Figura 59 exhibe as curvas obtidas para a amostra de ZrO₂.

Figura 59. Curvas da análise termogravimétrica obtidos para a amostra ZrO_2 após 4 h de reação.

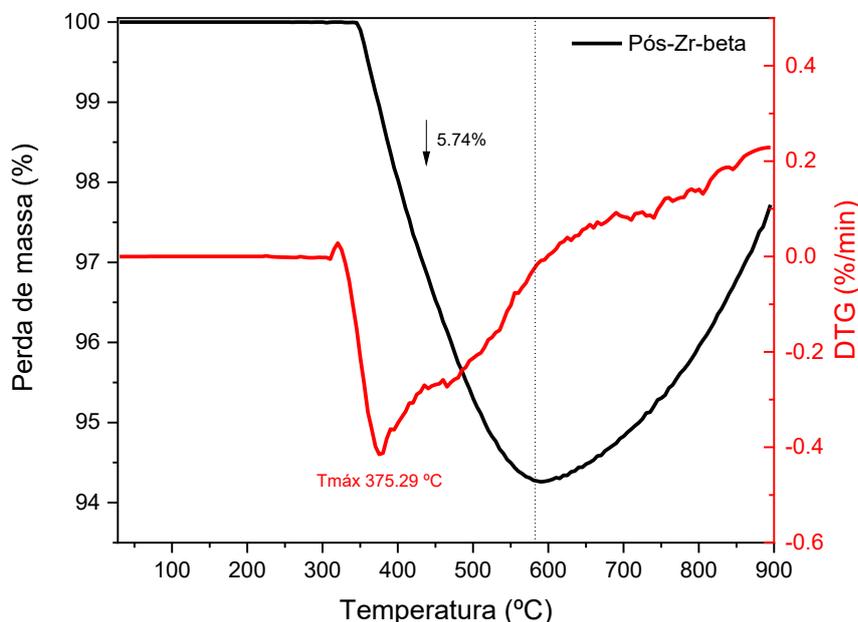


Fonte: Autoria própria.

A amostra contendo o óxido de zircônio apresentou estabilidade até 200°C, com 2 eventos de perdas de massas. O primeiro evento com 4,82% de perda de massa referente ao coque mole, gerado em temperaturas até aproximadamente 400°C. O segundo evento está relacionado a degradação do coque duro, ocorrendo em temperaturas mais elevadas, acima de 500°C com cerca de 2% de perda de massa (He et al., 2022). Apesar de possuir uma quantidade de coque baixa, esse catalisador não foi eficiente para a reação de desidratação, como discutido na reação, visto sua baixa área específica e acessibilidade e disposição dos sítios ativos. Com isso, é interessante a inserção de Zr em estrutura como zeólitas para suprir essas limitações apresentadas (Ahmed et al., 2025; Garg et al., 2012; Wang et al., 2024; Zhu et al., 2012).

Para o catalisador Zr-beta, os dados de TG são apresentados na Figura 60. A Zr-beta foi estável até 300°C, apresentando uma única perda de massa referente a deposição de coque mole. Com uma temperatura máxima de 375°C, apresentou cerca de 6% de perda de massa, e o fato de não apresentar perda de massa em temperaturas mais elevadas indica que catalisador não apresentou deposição de coque duro, sendo assim, mais resistente a desativação.

Figura 60. Curvas da análise termogravimétrica obtidos para a amostra Zr-beta após 4 h de reação.

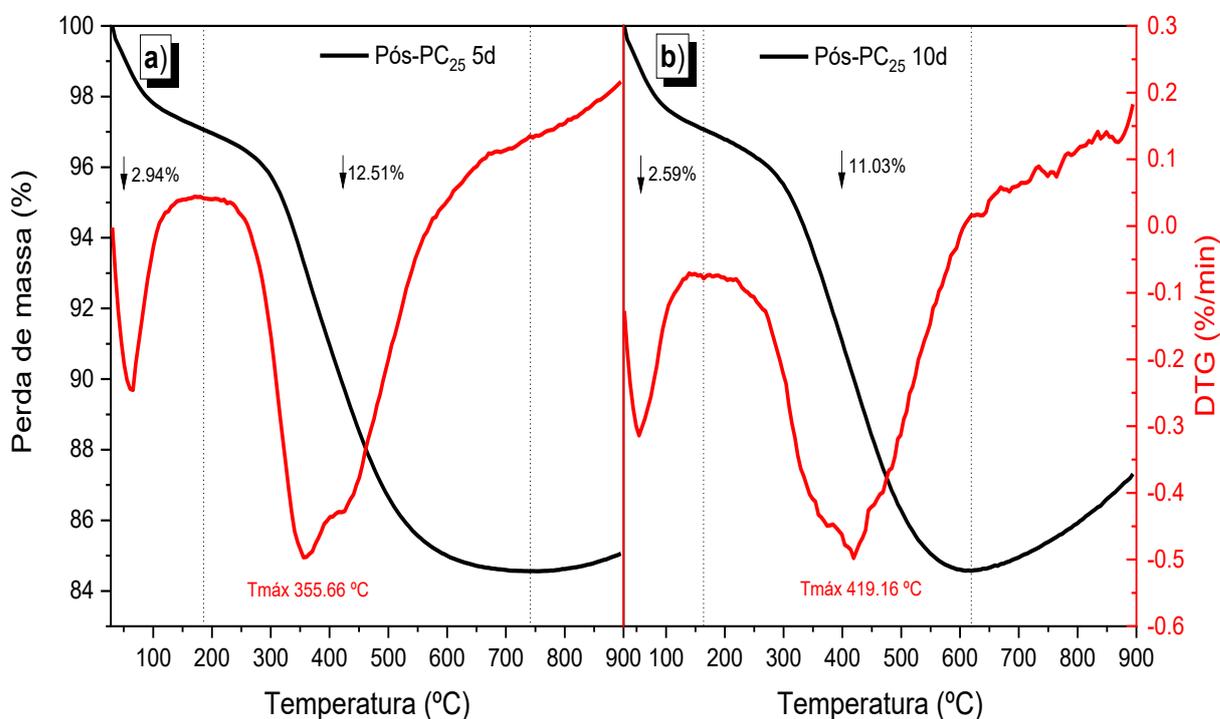


Fonte: Autoria própria.

Os dados de TG para as amostras pré-cristalizadas são apresentados na Figura 61. Ambos os catalisadores apresentaram 2 eventos, sendo o primeiro relacionado a saída de água fisissorvida e quimissorvida até 200°C. O segundo evento está associado a degradação do coque, com perda de massa próximas, sendo a amostra PC₂₅ 5d, na Figura 61a, apresentando uma perda de massa maior, com 12,51%, sendo relacionado, assim, a uma maior deposição de coque para esse catalisador.

Essa maior deposição de coque em ambos os catalisadores está relacionada a alta concentração de sítios ácidos ativos que favorecem a formação de coque nos microporos, o que recobre parcialmente os sítios ativos, desativando o catalisador (Galadima; Muraza, 2016; Mirshafiee; Khoshbin; Karimzadeh, 2022a).

Figura 61. Curvas da análise termogravimétrica obtidos para a amostra a) PC₂₅ 5d e b) PC₂₅ 10d após 4 h de reação.



Fonte: Autoria própria.

Ainda, em comparação a amostra Zr-beta, que possui uma menor concentração de Zr, as zeólitas pré-cristalizadas apresentaram perdas de massas bem superiores, demonstrando novamente que esses materiais sofreram mais desativação por depósito de coque, se depositando nos sítios ativos dessas zeólitas.

5.6.3 Análise por Difração de raios X (DRX) após 4 h de reação catalítica

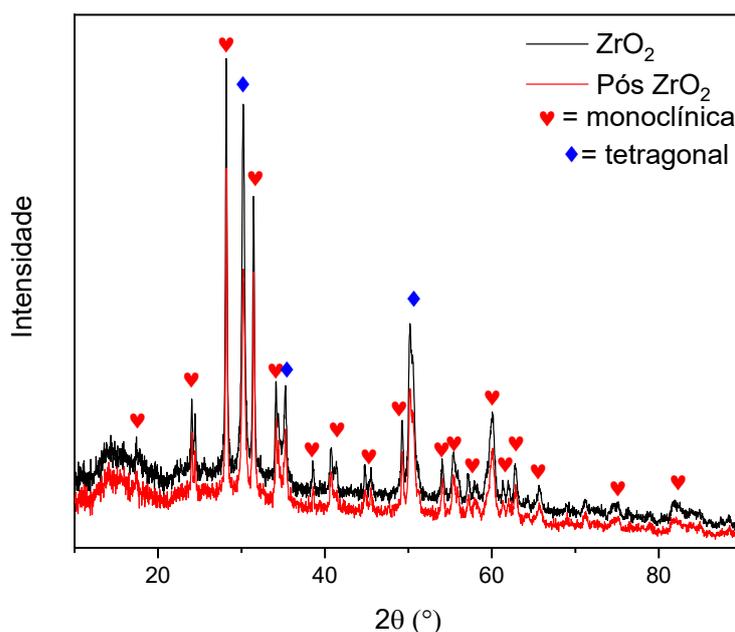
A análise de Difração de Raios-X foi realizada no catalisador após os 240 min de reação para verificar a estabilidade estrutural dos catalisadores utilizados. A Figura 62 apresenta os resultados obtidos para a amostra de ZrO₂, sendo observada uma boa estabilidade estrutural, visto que os picos característicos são mantidos pós reação, quando comparados com os resultados iniciais da ZrO₂.

Como discutidos nos resultados iniciais, a amostra do óxido de zircônio apresentou majoritariamente a fase monoclinica, sendo a mais estável. Por meio da carta cristalográfica COD 2300296, após a reação, os picos da fase monoclina foram mantidos, sendo eles: 17,43°; 24,05°; 28,17°; 31,46°; 35,29°; 38,55°; 40,72°; 44,81°; 45,50°; 49,25°; 54,09°; 55,36°; 57,15°; 57,87°; 60,03°; 61,33°; 61,96°; 62,81°;

65,72°; 75,08° e 81,57°. A fase tetragonal correspondentes aos picos característicos de 30,25°; 35,25° e 50,26° de acordo com a carta COD 1525706 também se mostra presente no catalisador após a reação, sendo essa fase formada pelo calcinação do óxido (Antoniazzi; Castro; Anaissi, 2018).

Apesar desse catalisador possuir uma boa estabilidade estrutural e menor deposição de coque, como apresentado no resultados de TG (Figura 59), o uso do óxido de zircônio não apresentou atividade catalítica como abordado na reação, essas limitações podem ser superadas se inserir o metal em um suporte com maior acessibilidade e área específica. E como apresentados nos resultados da Zr-beta para reação (Figura 54) e TG (Figura 60), a inserção do metal na zeólita promoveu uma maior conversão do glicerol e menor resistência ao depósito de coque.

Figura 62. Análise por Difração de raios X (DRX) do coque para a amostra ZrO_2 após 4 h de reação.

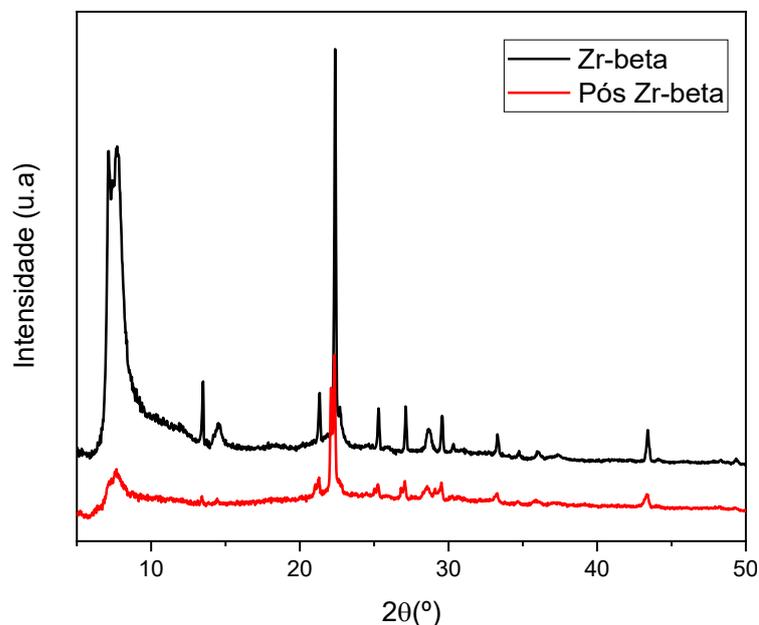


Fonte: Autoria própria.

Os resultados para o catalisador Zr-beta é apresentado na Figura 63. É possível ver que todos os picos característicos da zeólita foram mantidos quando comparado ao DRX inicial, indicando que esse catalisador apresentou uma elevada estabilidade estrutural. Esse dado vai de acordo com os resultados desse catalisador para a reação (Figura 54) e a TG (Figura 60), evidenciando um melhor desempenho catalítico e resistência a deposição de coque. É observado uma maior diminuição das intensidades, principalmente dos picos mais intensos em 7,7° e

22,7°, aproximadamente, para a amostra de pós reação, quando comparados com os resultados iniciais da Zr-beta.

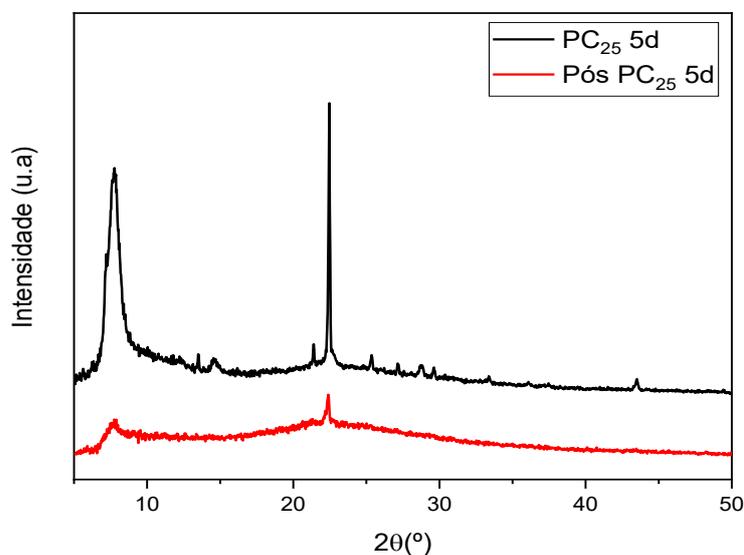
Figura 63. Análise por Difração de raios X (DRX) para a amostra Zr-beta após 4 h de reação.



Fonte: Autoria própria.

Para as amostras pré-cristalizadas, inicialmente é apresentado o resultado para a amostra PC₂₅ 5d na Figura 64. É possível notar que boa parte dos picos não foram evidenciados, com somente a presença dos picos mais característicos a zeólita beta, em 7,7° e 22,7°, sendo visíveis em menor intensidade. Esse resultado indica uma menor estabilidade estrutural quando comparada ao catalisador Zr-beta.

Figura 64. Análise por Difração de raios X (DRX) para a amostra PC₂₅ 5d após 4 h de reação.

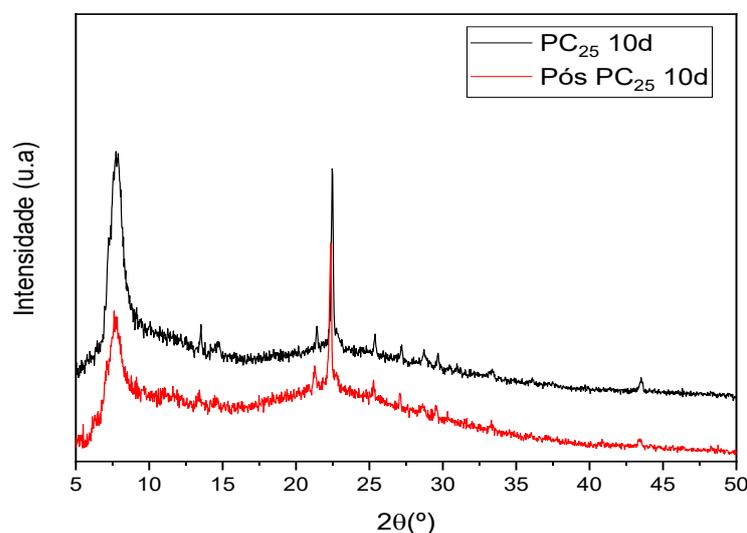


Fonte: Autoria própria.

Bem como esses dados de DRX vai de acordo com o que ocorreu na reação (Figura 54) e TG (Figura 61a), possuindo uma menor resistência a desativação por depósito de coque, onde seu desempenho na conversão do glicerol foi o mais inferior comparada as demais zeólitas utilizadas. Por meio desses dados pode-se confirmar que a deposição de coque e o recobrimento dos sítios ativos é relacionada a desativação do catalisador (Graça et al., 2018).

Para a amostras pré-cristalizada com 10 dias, o resultado do catalisador PC₂₅ 10d é apresentado na Figura 65. Diferente da amostra PC₂₅ 5d, é possível notar que boa parte dos picos foram mantidos após a reação quando comparado ao DRX inicial. Com as intensidades levemente diminuídas, a amostra PC₂₅ 10d apresentou uma maior estabilidade estrutural quando comparada a amostra com 5 dias. Esse resultado vai de acordo com os apresentados pela reação (Figura 54), com esse catalisador apresentando maior conversão do glicerol bem como os resultados de TG (Figura 61b) mostrou uma quantidade de deposição de coque ligeiramente menor para esse catalisador quando comparada a amostra com 5 dias.

Figura 65. Análise por Difração de raios X (DRX) para a amostra PC₂₅ 10d após 4 h de reação.



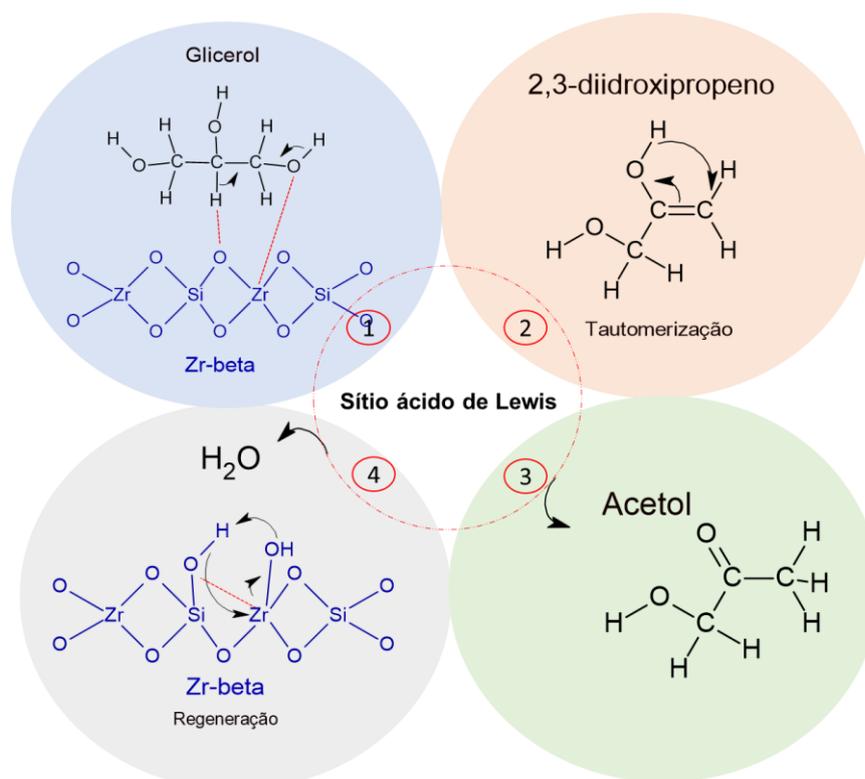
Fonte: Autoria própria.

5.6.4 proposta de mecanismo da reação de desidratação

Para as zeólitas contendo Zr, com base nas informações de acidez e seletividade dos materiais utilizados na reação, propõe-se que a desidratação do glicerol ocorreu de por duas vias, pelos sítios de Brønsted e de Lewis, sendo elas

relacionadas as propriedades dos catalisadores. A rota via sítios de Lewis, tem sua proposta de mecanismo apresentada na Figura 66.

Figura 66. Proposta de mecanismo da desidratação do glicerol via sítios ácidos de Lewis da zeólita Zr-beta.



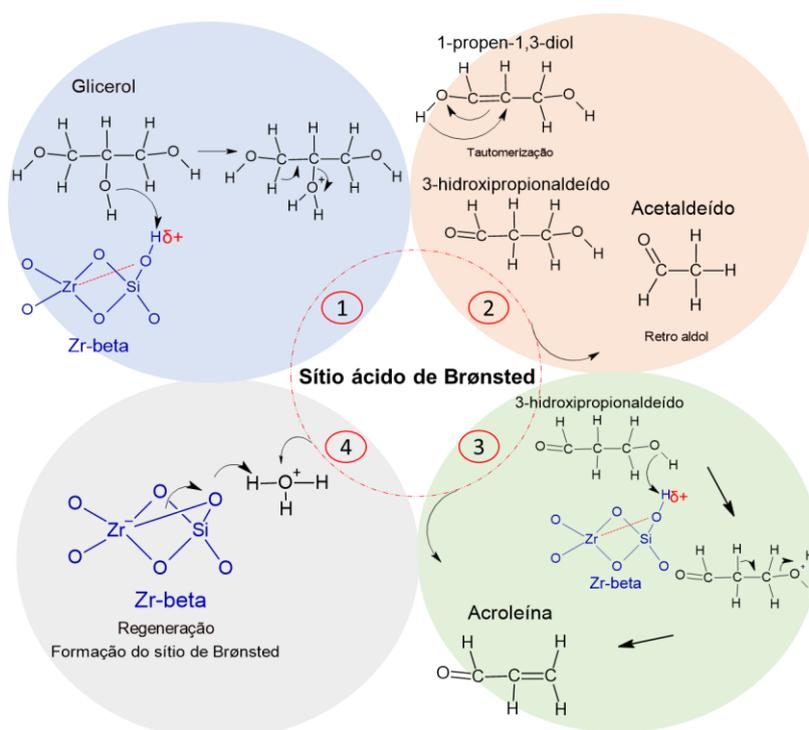
Fonte: Autoria própria.

Os sítios de Lewis ativam preferencialmente os grupos hidroxila terminais devido ao efeito estérico. Essa hidroxila terminal é atraída pelo sítio de Lewis do Zr. Simultaneamente, o oxigênio em ponte ligado ao Zr (Si-O-Zr) atrai o hidrogênio do carbono central do glicerol (1). Esse hidrogênio é transferido para o oxigênio e a ligação da ponte é desfeita. A hidroxila atraída pelo Zr forma uma ligação Zr-OH. Em sequência, após a reação de desidratação, é gerado um intermediário 1,2-diidroxiacetona, que passa por uma reação de tautomerização (2). Após a reação de tautomerização, 1,2-diidroxiacetona é convertido em acetol (3). Por fim, o sítio ácido de Lewis é regenerado por desidratação térmica (4) (Cecilia et al., 2018).

Para rota pelos sítios de Brønsted, conforme ilustra a Figura 67, para as zeólitas contendo Zr ocorre primeiramente a adsorção do glicerol por meio de sua hidroxila central (1). Essa adsorção ocorre pelos sítios de Brønsted formados pelo

grupos OH na superfície do silício. A presença do Zr causa um efeito na densidade eletrônica, influenciando a eletronegatividade do oxigênio, desprotonando mais facilmente a hidroxila (Bosman, 1995; Braun et al., 2021). Em seguida ocorre a desidratação da hidroxila central do glicerol que foi protonada, formando o 1-propen-1,3-diol (2). Esse composto é instável e ocorre uma reação de tautomerização formando o 3-hidroxi-propionaldeído, que por sua vez sofre uma reação retro aldol gerando acetaldeído e formaldeído (Barbosa et al., 2025; Gillman et al., 2016). Parte do 3-hidroxi-propionaldeído sofre uma segunda desidratação pelos sítios de Brønsted (3). Por meio dessa segunda desidratação é obtido a acroleína. E o catalisador é regenerado por meio do íon hidrônio do meio reacional (4).

Figura 67. Proposta de mecanismo da desidratação do glicerol via sítios ácidos de Brønsted da zeólita Zr-beta.



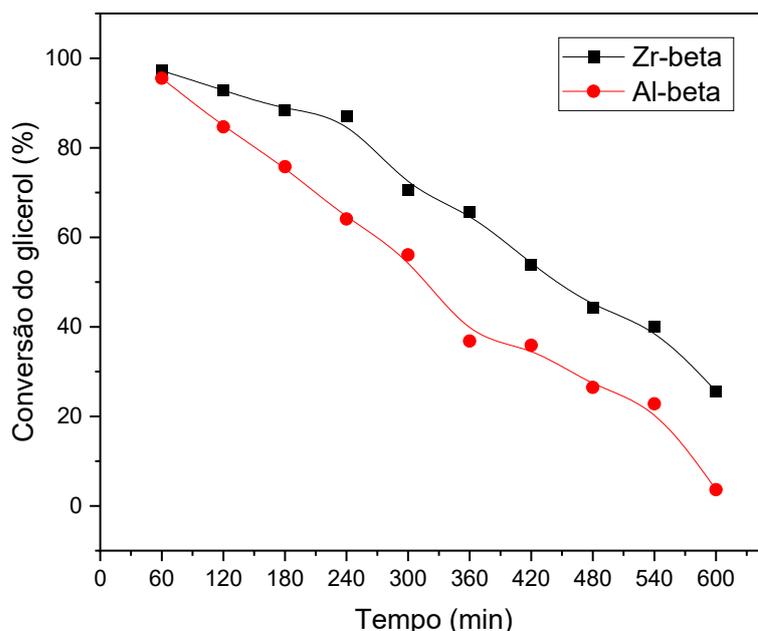
Fonte: Autoria própria.

5.6.5 Teste catalítico de 10 h de reação

A reação de 10 h foi realizada para avaliar a estabilidade catalítica dos catalisadores e como se comporta a seletividade ao longo do tempo. O teste catalítico com duração de 600 minutos foi utilizado os catalisadores com melhores

desempenho nos testes anteriores, sendo eles a amostra Zr-beta que obteve melhor resultado para formação de acetol, bem como conversão do glicerol e a Al-beta, sendo um comparativo com diferentes acidez das zeólitas. Os dados estão expostos na Figura 68.

Figura 68. Conversão de glicerol obtido em 600 min para a amostra Zr-beta e Al-beta.



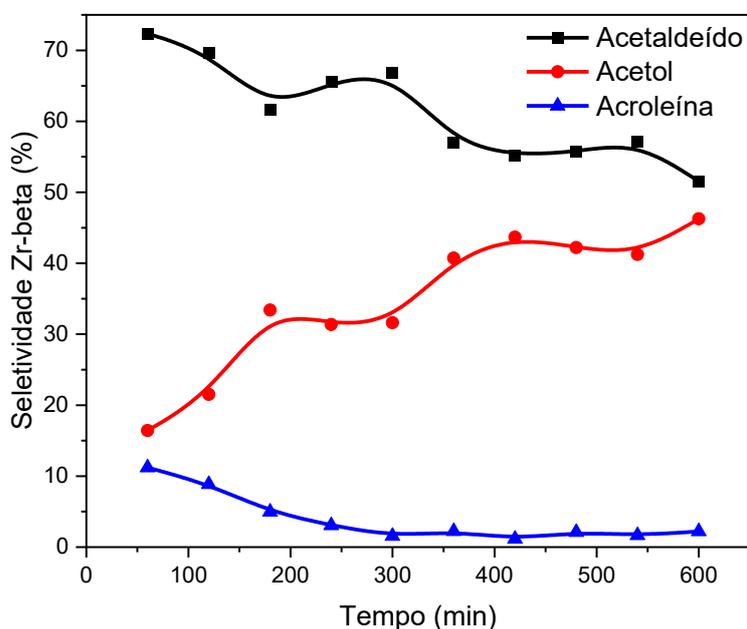
Fonte: Autoria própria.

O teste de 10 h evidencia novamente que a amostra Zr-beta possui melhor desempenho de conversão, sobressaindo melhor que a amostra contendo alumínio sem zircônio. Com o decorrer da reação é visto uma redução progressiva na conversão do glicerol, devido à deposição do coque na superfície do catalisador, sendo uma das causas de desativação, bem como a obstrução dos poros da zeólita (Sugi et al., 2021). A amostra Zr-beta apresentou melhores resultados de conversão e estabilidade quando comparado com amostra Al-beta. Ao final da reação, a amostra Zr-beta apresentou 25,60%, enquanto que para a amostra de Al-beta, aproximadamente, 3,62% de conversão, indicando que é mais desativada por coque. O catalisador Zr-beta, com maior concentração de sítios ácidos de Lewis, mostrou maior resistência à desativação, obtendo produtos como acetaldeído e acetol. Já a amostra Al-beta, menos resistente a desativação, e com a maior presença de sítios ácidos de Brønsted, apresentou produção majoritária de acroleína (Lopes et al., 2023; Mirshafiee; Khoshbin; Karimzadeh, 2022a).

Na Figura 69 está apresentado a seletividade dos compostos para a amostra Zr-beta. A reação seguiu com uma seletividade como aconteceu com o teste de 4 h apresentado na Figura 55. O produto majoritário foi novamente o acetaldeído, com 51,53% de seletividade, seguido do acetol, com 46,26%. Há uma tendência de formação desses compostos que já se mostrou ocorrer com ao fim da reação de 4 h. À medida que a produção de acetaldeído vai diminuindo ao longo da reação, a produção de acetol vai aumentando.

Para se obter o acetol é necessário sítios ácidos fortes de Lewis. Esse fato deve-se devido possuir mais sítios ativos e fortes que os demais materiais, mesmo a Zr-beta apresentando uma concentração mais baixa de Zr, como discutindo anteriormente. A medida que o material vai se desativando, a produção de acetol vai aumentando, assim, diminuindo a formação de acetaldeído. Essa diminuição está relacionada a desativação dos sítios de Brønsted, ocasionado a queda gradativa da formação de acetaldeído, pela obstrução dos poros da zeólita e elevando a formação de acetol pelos sítios de Lewis que ainda estão ativos.

Figura 69. Seletividade da Zr-beta em 10 h de reação.



Fonte: Autoria própria.

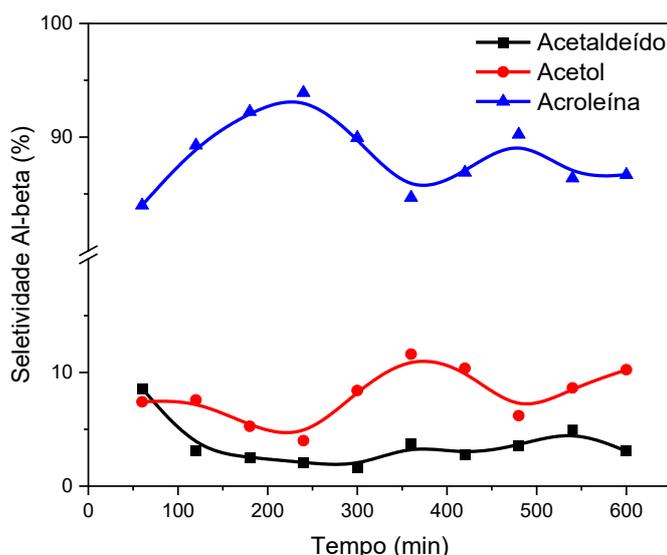
A produção de acroleína se manteve praticamente constante quando atingiu metade do tempo da reação, em 300 minutos. Ao fim da reação, a seletividade para acroleína chegou 2,19%. Essa baixa seletividade está de acordo com a baixa concentração dos sítios ácidos de Brønsted moderados, que favoreça a diminuição de acetaldeído pelo intermediário 3-hidroxiopropionaldeído.

Para a amostra Al-beta, como mostra a Figura 70, a reação de 10 h apresentou um comportamento de seletividade conforme apresentado na reação de 4h (Figura 56). A maior seletividade para acroleína é associada a alta concentração de sítios ácidos de Brønsted (Barbosa et al., 2025; Lopes et al., 2023). A zeólita Al-beta apresentou uma elevada seletividade para acroleína, chegando ao fim da reação com 86,68%.

Com a produção majoritária de acroleína, a amostra Al-beta apresentou valores de seletividade de 10,23% para acetol e 3,07% para acetaldeído. Por apresentar maior seletividade a acroleína e este produto deve ser formado através de uma segunda etapa de desidratação do 3-hidroxiacetona, o acetaldeído também é formado por esse intermediário.

Conforme ilustra a Figura 70, ao longo da reação a produção de acetol, mesmo baixa, vai alternando de acordo com a produção de acroleína. A baixa seletividade para o acetol está relacionada com a forte acidez de Brønsted que faz a seletividade favorecer majoritariamente acroleína. Contudo, como apresentado nos resultados de acidez de piridina, o catalisador Al-beta também apresenta sítios ativos de Lewis referente ao Al octaédrico, que favorecem a produção para acetol. Nesse sentido, quando os sítios de Brønsted são desativados, diminuem a produção de acroleína e aumenta a produção de acetol.

Figura 70. Seletividade da Al-beta em 10 h de reação.



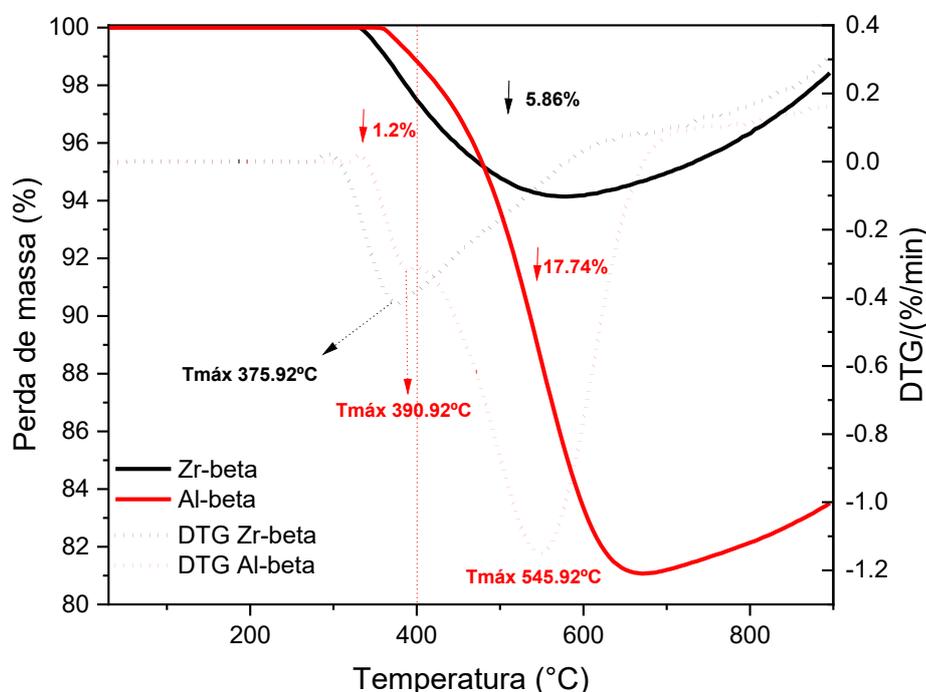
Fonte: Autoria própria.

5.6.6 Análise termogravimétrica (TG) do coque após 10 h de reação catalítica

Para melhor compreensão da resistência a desativação por coque com um maior tempo de reação, os dados de TG são apresentados na Figura 71. Conforme os perfis de TG indicam não há perda de massa inicial e os catalisadores foram estáveis até 300°C. A zeólita Zr-beta apresentou um único evento apresentou perda de massa de 5,86%. Já a Al-beta apresentou dois eventos, uma pequena perda de 1,2%, seguido de 17,74%. Estes resultados confirmam a maior resistência à desativação observada para a amostra Zr-beta.

As altas temperaturas de queima de coque observadas em torno de 545°C para a amostra Al-beta pode ser associada à deposição de coque nos poros do catalisador, gerando compostos carbonáceos volumosos e de alto peso molecular (Barbosa et al., 2025; Taufiqurrahmi; Mohamed; Bhatia, 2010). Esse coque duro está associado à elevada temperatura necessária para sua decomposição.

Figura 71. Curvas da análise termogravimétrica obtidos para a amostra Zr-beta e Al-beta após 10 h de reação.



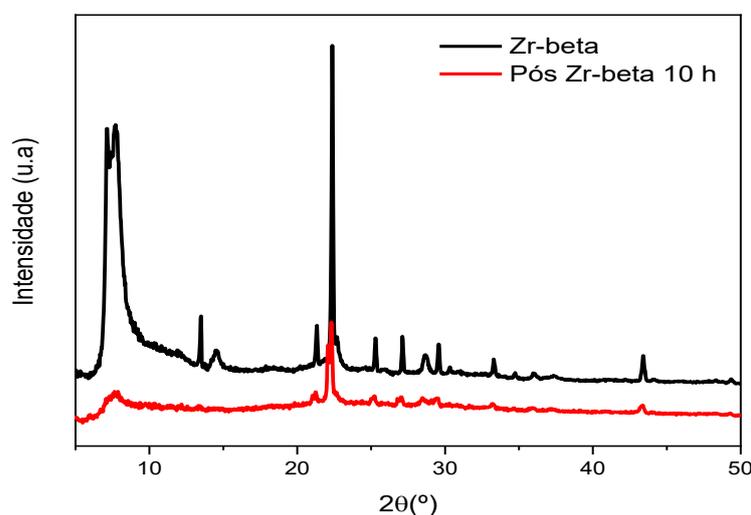
Fonte: Autoria própria.

Essa maior deposição de coque no catalisador Al-beta está relacionada a alta concentração de sítios ácidos neste material que aceleram a taxa de formação de coque diminuindo a vida útil do catalisador (Gillman et al., 2016; Mirshafiee; Khoshbin; Karimzadeh, 2022a).

5.6.7 Análise por Difração de raios X (DRX) após 10 h de reação catalítica

A análise de Difração de Raios-X foi realizada nos catalisadores após as 10 h de reação para verificar a estabilidade estrutural em um período mais longo de reação. Os resultados para o catalisador Zr-beta é apresentado na Figura 72. Assim como ocorreu com a reação de 4 h, é possível ver que os picos característicos da zeólita foram mantidos quando comparado ao DRX inicial, ocorrendo uma maior diminuição dos picos mais intensos em $7,7^\circ$ e $22,7^\circ$, que são mais característicos da zeólita beta.

Figura 72. Análise por Difração de raios X (DRX) do coque para a amostra Zr-beta após 10 h de reação.

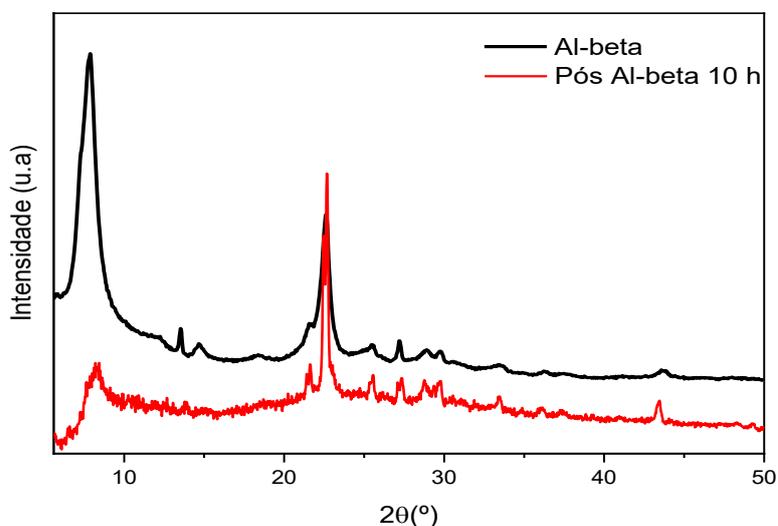


Fonte: Autoria própria.

Após 10 h de reação, o catalisador Zr-beta não sofreu grandes alterações estruturais, ocorrendo uma parcial obstrução nos poros do catalisador, visto que não foi evidenciado formação de coque duro como apresentado no TG (Figura 71), bem como uma menor deposição de coque e mais resistência ao longo da reação em 10 h, como evidenciado na Figura 68.

Os resultados para o catalisador Al-beta é apresentado na Figura 73. Assim como ocorreu com o catalisador Zr-beta, todos os picos característicos da zeólita foram mantidos quando comparado ao DRX inicial, assim como também ocorreu uma maior diminuição dos picos mais intensos em $7,7^\circ$ e $22,7^\circ$ devido sua maior deposição de carbono, conforme observado nos resultados de TG.

Figura 73. Análise por Difração de raios X (DRX) para a amostra Al-beta após 10 h de reação.



Fonte: Autoria própria.

Como evidenciado na TG (Figura 70), o catalisador Al-beta apresentou uma maior formação de coque duro, que possivelmente foram preenchidos nos poros da zeólita. Apesar da formação e desativação do por coque, como apresentado na reação (71), ao fim da reação, o catalisador Al-beta apresentou uma boa estabilidade estrutural, possivelmente relacionadas as baixas tensões das ligações Si-O-Al, quando comparadas as da Zr-beta que possui um ligações mais tensionadas por conta do raio atômico do Zr.

Diante dos resultados de reação em 10 h, é notado melhor desempenho da Zr-beta comparada a Al-beta e zeólita beta contendo outros metais reportados na literatura quando relacionadas a resistência ao coque, possuindo baixa quantidade de carbono depositado. Bem como o valor de produção de acetol de 46,26% é superior aos reportados na literatura com diferentes zeólitas, como demonstrado na Tabela 9 (Fernandes; Ribeiro; Lourenço, 2022b; Lopes et al., 2023; Oliveira et al., 2022).

A Tabela 9 apresenta os dados da desidratação catalítica do glicerol em acetol utilizando diferentes zeólitas. Visto que são diferentes condições de reações e modificações utilizando várias zeólitas, não é possível fazer uma comparação direta, entretanto, pode-se notar que a seletividade obtida para a amostra Zr-beta neste trabalho é relativamente maior aos encontrados em outros estudos, bem como essa alta seletividade esta acompanhada de uma conversão superior aos trabalhos apresentados.

Tabela 9. Comparação da conversão do glicerol em acetol por diferentes zeólitas.

Zeólitas	Condições operacionais	C(%)¹	S(%)²	D(%)³	Referência
Zr-beta	10% glicerol em água; fluxo de glicerol = 3.6 mL/h, T = 250 °C, massa do catalisador = 200mg, durante 4 h.	78,44	41,69	5,74	Esse trabalho
MCM-22(30)	36,6% glicerol em água; fluxo de glicerol = 0,33 mL/min, T = 320 °C, massa do catalisador = 0,10g, durante 12 h.	15.45	4.73	20.78	Carriço et al., 2013
HBeta	10% glicerol em água; fluxo de glicerol = 2.5 mL/h, T = 320 °C, massa do catalisador = 150mg, durante 12 h.	~39	~19	25.5	Fernandes; Ribeiro; Lourenço, 2022a
Beta	10% glicerol em água; fluxo de glicerol = 2.5 mL/h, T = 320 °C, massa do catalisador = 150mg, durante 25 h.	~31	~31	24.5	Almeida et al., 2019
HY(30)	20% glicerol em água; velocidade espacial horária do gás = 7910ml/g.h, T = 325 °C, massa do catalisador = 300mg, durante 5 min.	57.47	5.01	-	Pala-Rosas et al., 2021
HZSM-5	10% glicerol em água e 20% de O ₂ velocidade espacial horária do gás = 1091ml/g.h, T = 350 °C, massa do catalisador = 300mg, durante 15 h.	~92	~3	4.5	Fernandes et al., 2021
ZSM5/Fe 5 % (SSE)	35% glicerol em água; velocidade espacial horária do gás = 1240ml/g.h, T = 340 °C, massa do catalisador = 5g, durante 6 h.	84.8	10.2	5.2	Sánchez et al., 2016
HZSM-5(75)	20% glicerol em água; velocidade espacial horária massica 4ml/g.h, T = 320 °C, massa do catalisador = 150mg, durante 12 h.	78	5.1	9.5	Qureshi et al., 2019
TS-1b	35% glicerol em água; velocidade espacial horária do gás =4000 ml/g.h, T = 340 °C, durante 2 h.	82.6	5.9	-	Lan et al., 2022
ZSM5(H-AT(0.3))	20% glicerol em água; velocidade espacial horária mássica 0.75ml/g.h, T = 275 °C, massa do catalisador = 400mg, durante 7 h.	64	19	-	Lago et al., 2018
SAPO-11	5% glicerol em água; fluxo de glicerol = 600 mg/h, T = 280 °C, massa do catalisador = 200mg, durante 10 h.	65	10	5.4	(Suprun et al., 2009b)
SAPO-34		42	6.8	6.6	
H-MOR(20)	8.3 mol% de glicerol em 76.3 mol% H ₂ O em He; fluxo de glicerol = 23.4 mmol/h, T = 315 °C, massa do catalisador = 300mg, durante 12 h.	23.7	8.1	1.7	
H-ZSM-5 (23)		20.6	14.3	1.7	Suprun et al., 2009b
h-beta	8.3 mol% de glicerol em 51.9 mol% H ₂ O em He; fluxo de glicerol = 23.4 mmol/h, T = 315 °C, massa do catalisador = 300mg, durante 12 h.	26.6	10.9	1.1	
H-EMT	10% glicerol em água; fluxo de glicerol = 3.6 mL/h, T = 250 °C, massa do catalisador = 100mg, durante 4 h.	~3	~31	-	Oliveira et al., 2025

¹Conversão do glicerol (%), ²Seletividade para acetol (%) e ³Deposição de coque por análise termogravimétrica(%)

Conforme apresentado na Tabela 9, a Zr-beta se apresentou tolerante a deposição de coque, apresentando baixa quantidade de deposição de coque na zeólita após 4 h de reação. Além disso, com exceção da H-EMT que foi utilizando uma temperatura igual a 250 °C para a reação, o desempenho catalítico da amostra Zr-beta foi realizado a temperatura menor comparado ao demais trabalhos, o que indica a viabilidade do material sintetizado.

6. CONCLUSÕES

A síntese da zeólita Zr-beta na razão Si/Zr 200 em meio fluorídrico foi obtida com êxito conforme os dados de difração de raios-X, adsorção e dessorção de nitrogênio e a micrografias de MEV. Para a metodologia de pré-cristalização, nas sínteses na razão Si/Zr= 200, foi possível obter zeólitas do tipo beta com alta cristalinidade com menos dias de síntese, conforme os difratogramas obtidos.

Já para a razão Si/Zr 25, de acordo com os resultados de DRX, FRX, Adsorção e dessorção de nitrogênio e as micrografias, ao longo da cristalização, as zeólitas sofrem possivelmente um processo de amorfização, com a dissolução dos cristais formados, comprovados pela diminuição das partículas com a amostra PC₂₅ 10d. Contudo, com 5 dias de estufa após o processo de pré-cristalização é possível obter a zeólita do tipo beta com alta concentração de Zr, conforme os resultados de FRX e MEV-EDS.

A análise termogravimétrica mostrou que os materiais apresentaram uma boa estabilidade térmica, característico para materiais do tipo beta. O teste de acidez de piridina comprovou maior concentração de sítios ácidos de Lewis para as amostras PC₂₅ 5 (288 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de sítios de Lewis para 88 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de Brønsted) e 10 dias (275 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de sítios de Lewis para 70 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de Brønsted) na temperatura de 150°C.

Pela reação de desidratação catalítica do glicerol em fase gasosa e os dados de TG e DRX pós reação, as zeólitas pré-cristalizadas apresentaram resultados de conversão e seletividade significativos, contudo, por possuírem fase amorfa e alta concentração de Zr, foi mais desativada. O catalisador Zr-beta apresentou melhor desempenho na conversão do glicerol, menos coque e elevada estabilidade estrutural, assim como apresentou uma maior produção de acetol possivelmente devido a presença de sítios de Lewis abertos. Em comparação, a amostra Al-beta teve seu desempenho um pouco inferior na conversão do glicerol, contudo, apresentou maior seletividade para acroleína devido a presença de sítios de Brønsted. Ambos os catalisadores passaram pelo teste de estabilidade catalítica com duração de 600 minutos. A amostra Zr-beta teve seu desempenho de estabilidade e resistência a desativação superior a amostra Al-beta, possivelmente devido à baixa concentração de sítios ácidos.

A baixa concentração de sítios ativos na Zr-beta para a reação de desidratação teve um melhor desempenho que os materiais com alta concentração

de sítios, tanto pela presença de Al ou Zr nas amostras pré-cristalizadas. Assim, é um indicativo que existe uma relação da quantidade de sítios ativos ideal para conversão, visto que maior concentração de sítios levou uma maior taxa de desativação.

Em suma, a incorporação de Zr na zeólita beta livre de alumínio causou efeito positivo na reação de desidratação do glicerol para a produção de acetol. Esse estudo sugere a viabilidade da síntese de materiais com acidez de Lewis mais seletivos e resistente ao coque visando a valorização do glicerol.

7. PESQUISAS FUTURAS

- Verificar a capacidade de reutilização dos catalisadores na reação de desidratação do glicerol.
- Verificar os compostos carbonáceos de maior peso molecular são formados pelo coque;
- Aplicar o catalisador Zr-beta na desidratação do glicerol bruto;
- Realizar um estudo da cinética de cristalização as sínteses de pré-cristalização com razão Si/Zr= 25, 50, 100 e 200.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, Anas *et al.* A review on recent developments and progress in sustainable acrolein production through catalytic dehydration of bio-renewable glycerol. **Journal of Cleaner Production**, v. 341, p. 130876, mar. 2022.
- ABEYTA, Kimberly Paim *et al.* Clay-based catalysts applied to glycerol valorization: A review. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 40, p. 101641, ago. 2024.
- AHMED, Sheraz *et al.* High-yield pentanes-plus production via hydrogenation of carbon dioxide: Revealing new roles of zirconia as promoter of iron catalyst with long-term stability. **Journal of Energy Chemistry**, v. 102, p. 431–442, mar. 2025.
- AKANDE, Olugbenga *et al.* A Comprehensive Review on Deep Learning Applications in Advancing Biodiesel Feedstock Selection and Production Processes. **Green Energy and Intelligent Transportation**, p. 100260, jan. 2025.
- ALI IJAZ MALIK, Muhammad *et al.* A review of major trends, opportunities, and technical challenges in biodiesel production from waste sources. **Energy Conversion and Management: X**, v. 23, p. 100675, jul. 2024.
- ALMEIDA, D. F. *et al.* Desulfurization reactions of thiophene and cyclohexane over Zn and Nb modified zeolites in FCC process. **Catalysis Today**, v. 444, p. 115009, jan. 2025.
- ALMEIDA, Ruben *et al.* Gas-phase conversion of glycerol to allyl alcohol over vanadium-supported zeolite beta. **Catalysis Communications**, v. 127, p. 20–24, jul. 2019.
- ANASTAS, Paul T.; ZIMMERMAN, Julie B. The United Nations sustainability goals: How can sustainable chemistry contribute? **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 13, p. 150–153, out. 2018.
- ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2024.** <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-brasileiro-do-petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis-2024>, , 2024.
- ANTONIAZZI, Cristiane; CASTRO, Eryza Guimarães; ANAISSI, Fauze Jacó. Zirconium Oxide and Iron Zirconate Obtained from Citrus Pectin and Nitrates Applied in the Photo-fenton-like Process. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 10, n. 5, 30 jun. 2018.
- ANUROVA, Natalia A. *et al.* Natural Tilings for Zeolite-Type Frameworks. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 22, p. 10160–10170, 10 jun. 2010.

APRIALDI, Faisal; MUJAHIDIN, Didin; KADJA, Grandprix T. M. Glycerol Transformation over Zeolite-Based Catalysts into Diverse Valuable Chemicals: A review. **Waste and Biomass Valorization**, v. 15, n. 9, p. 5069–5092, 13 set. 2024.

ASTAFAN, A. *et al.* Particular properties of the coke formed on nano-sponge *BEA zeolite during ethanol-to-hydrocarbons transformation. **Journal of Catalysis**, v. 336, p. 1–10, abr. 2016.

BAERLOCHER, C. & McCusker, L. **International Zeolite Association. Database of Zeolites Structure.**

BAI, Jing *et al.* The role of aluminum in Sn-Al-beta zeolite catalyzing the conversion of glucose to methyl lactate. **Molecular Catalysis**, v. 541, p. 113071, abr. 2023.

BARBOSA, Felipe Fernandes *et al.* Challenges, prospects and comprehensive evolution of zeolite-based materials for the catalytic conversion of glycerol: A review. **Catalysis Today**, v. 444, p. 114998, jan. 2025.

BARBOSA, Felipe Fernandes; BRAGA, Tiago Pinheiro. Catalytic Conversion of Glycerol to Acetol and Acrolein Using Metal Oxides: Surface Reactions, Prospects and Challenges. **ChemCatChem**, v. 15, n. 2, 20 jan. 2023.

BÁRCIA, Patrick S.; SILVA, José A. C.; RODRIGUES, Alírio E. Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, n. 1–3, p. 145–163, abr. 2005.

BASU, S.; SHREE, Vibha; SEN, A. K. Role of cerium as a promoter and process optimization studies for dehydration of glycerol to acetol over copper chromite catalyt. **Journal of Rare Earths**, v. 40, n. 1, p. 63–72, jan. 2022.

BENATTI, Gabriela Solidario de Souza *et al.* Macaw palm (*Acrocomia* spp.): An opportunity for including smallholders in Brazil's biodiesel production. **Cleaner and Circular Bioeconomy**, v. 10, p. 100134, mar. 2025.

BHASKER-RANGANATH, Suman *et al.* Elucidating the Mechanism of Ambient-Temperature Aldol Condensation of Acetaldehyde on Ceria. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 14, p. 8621–8634, 16 jul. 2021.

BRAUN, João Vitor *et al.* Microwave heating and synthesis method influence in SiO₂–ZrO₂ mixed oxides preparation and its use as heterogeneous catalyst for biodiesel obtainment. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 132, n. 2, p. 921–934, 24 abr. 2021.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1 fev. 1938.

BUI, Linh *et al.* Domino Reaction Catalyzed by Zeolites with Brønsted and Lewis Acid Sites for the Production of γ -Valerolactone from Furfural. **Angewandte Chemie**, v. 125, n. 31, p. 8180–8183, 29 jul. 2013.

CAROLINA SÉRGI GOMES, Maria *et al.* Purification of crude glycerol derived from biodiesel production process using ceramic membranes: Experimental studies and modeling of flux behavior. **Separation and Purification Technology**, v. 354, p. 129042, fev. 2025.

CARRIÇO, Camila 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, nov. 2013.

CECILIA, Juan Antonio *et al.* Porous Silicon-Based Catalysts for the Dehydration of Glycerol to High Value-Added Products. **Materials**, v. 11, n. 9, p. 1569, 31 ago. 2018.

CEZAR IONUȚ, Spînu *et al.* **Optimizing Zirconia Ceramics: The Quest for the Perfect Dopant to Enhance Stability.** , 2025.

CHAI, Yuchao *et al.* Lead-containing Beta zeolites as versatile Lewis acid catalysts for the aminolysis of epoxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 264, p. 230–239, jul. 2018.

CHECA, Manuel *et al.* Recent Advances in Glycerol Catalytic Valorization: A Review. **Catalysts**, v. 10, n. 11, p. 1279, 3 nov. 2020.

CHENG, Dajun; MENG, Xiangju. Recent Advances of Beta Zeolite in the Volatile Organic Compounds(VOCs) Elimination by the Catalytic Oxidations. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 38, n. 3, p. 716–722, 14 jun. 2022.

CHIU, Chuang-Wei *et al.* Dehydration of glycerol to acetol via catalytic reactive distillation. **AIChE Journal**, v. 52, n. 10, p. 3543–3548, 14 out. 2006.

CLEARY, Scott R. *et al.* The Overlooked Potential of Sulfated Zirconia: Reexamining Solid Superacidity Toward the Controlled Depolymerization of Polyolefins. **Langmuir**, v. 40, n. 13, p. 6612–6653, 2 abr. 2024.

CNPE. **Conselho Nacional de Política Energética. Resolução N° 6, DE 19 DE FEVEREIRO DE 2025.** . https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/2025/Resolucao_CNPE_6FixaTeorBiodiesel.pdf , 2025.

COLELLA, Carmine; GUALTIERI, Alessandro F. Cronstedt's zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 105, n. 3, p. 213–221, out. 2007.

COLMENERO, Otávio Mayoral. **AVALIAÇÃO E APLICAÇÃO DE SHINS NA INVESTIGAÇÃO DO MECANISMO REACIONAL DA ELETROCONVERSÃO DO GLICEROL POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.** [S.l.]: UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC, 2024.

CONRADSSON, T.; DADACHOV, M. S.; ZOU, X. D. Synthesis and structure of $(\text{Me}_3\text{N})_6[\text{Ge}_3\text{2O}_6\text{4}]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{4.5}$, a thermally stable novel zeotype with 3D interconnected 12-ring channels. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 41, n. 1–3, p. 183–191, dez. 2000.

CORMA, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 559–614, 1 maio 1995.

CORMA, Avelino *et al.* Pure Polymorph C of Zeolite Beta Synthesized by Using Framework Isomorphous Substitution as a Structure-Directing Mechanism. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 12, p. 2277–2280, 18 jun. 2001.

CORMA, Avelino *et al.* Synthesis and Structure of Polymorph B of Zeolite Beta. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 9, p. 3218–3223, 1 maio 2008.

DALLA COSTA, B. O.; PERALTA, M. A.; QUERINI, C. A. Gas phase dehydration of glycerol over, lanthanum-modified beta-zeolite. **Applied Catalysis A: General**, v. 472, p. 53–63, fev. 2014.

DASARI, Mohanprasad A. *et al.* Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Applied Catalysis A: General**, v. 281, n. 1–2, p. 225–231, mar. 2005.

DEHMANI, Younes *et al.* Adsorption of various inorganic and organic pollutants by natural and synthetic zeolites: A critical review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 105474, jan. 2024.

DONG, Kaige *et al.* MOF-like zirconium-doped prussian blue decorated microporous membranes for efficient arsenate (V) capture from wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 363, p. 132339, ago. 2025.

EREMIN, N. N.; TALIS, R. A.; URUSOV, V. S. Computer modeling of the local structure, mixing properties, and stability of binary oxide solid solutions with corundum structure. **Crystallography Reports**, v. 53, n. 5, p. 755–763, 28 set. 2008.

FERNANDES, Auguste; RIBEIRO, M. Filipa; LOURENÇO, João P. Conversion of glycerol over vanadium supported beta zeolite: Role of acidity and alkali cations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 329, p. 111536, jan. 2022a.

FERNANDES, Auguste; RIBEIRO, M. Filipa; LOURENÇO, João P. Conversion of glycerol over vanadium supported beta zeolite: Role of acidity and alkali cations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 329, p. 111536, jan. 2022b.

FERNANDES, Juliana Oliveira *et al.* Influence of reaction parameters on glycerol dehydration over HZSM-5 catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 132, n. 1, p. 485–498, 26 fev. 2021.

FERNANDEZ, Sergio; OSTRAT, Michele L.; ZHANG, Ke. Toward rational design of hierarchical beta zeolites: An overview and beyond. **AIChE Journal**, v. 66, n. 9, 9 set. 2020.

GALADIMA, Ahmad; MURAZA, Oki. A review on glycerol valorization to acrolein over solid acid catalysts. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 67, p. 29–44, out. 2016.

GAO, Lou *et al.* Alkali-metal-ions promoted Zr-Al-Beta zeolite with high selectivity and resistance to coking in the conversion of furfural toward furfural alcohol. **Journal of Catalysis**, v. 389, p. 623–630, set. 2020.

GAO, Ziting *et al.* Analysis of water adsorption capacity and thermal behavior of porous carbonaceous materials by glycerol ester. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 17, n. 6, p. 105789, jun. 2024.

GARCÍA, Adrián *et al.* Optimization of the Zr-loading on siliceous support catalysts leads to a suitable Lewis/Brønsted acid sites ratio to produce high yields to γ -valerolactone from furfural in one-pot. **Fuel**, v. 324, p. 124549, set. 2022.

GARG, Nidhi *et al.* Preparation and characterization of tetragonal dominant nanocrystalline ZrO₂ obtained via direct precipitation. **Ceramics International**, v. 38, n. 3, p. 2507–2512, abr. 2012.

GHAFORI-GORAB, Mostafa *et al.* Recent advances on biomedical applications of zirconium-based Nanozymes: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 505, p. 159464, fev. 2025.

GILLMAN, I. G. *et al.* Effect of variable power levels on the yield of total aerosol mass and formation of aldehydes in e-cigarette aerosols. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 75, p. 58–65, mar. 2016.

GIL-MUÑOZ, Gema; ALCANIZ-MONGE, Juan; ILLÁN-GÓMEZ, María José. Analyzing the Effect of Zr, W, and V Isomorph Framework Substitution on ZSM-5 and Beta Zeolites for Their Use as Hydrocarbon Trap. **Molecules**, v. 28, n. 12, p. 4729, 13 jun. 2023.

GRAÇA, I. *et al.* Desilicated NaY zeolites impregnated with magnesium as catalysts for glucose isomerisation into fructose. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 660–670, maio 2018.

GRIFASI, Nadia *et al.* Fundamental properties and sustainable applications of the natural zeolite clinoptilolite. **Environmental Science and Pollution Research**, 23 maio 2024.

HE, Songbo *et al.* A time- and space-resolved catalyst deactivation study on the conversion of glycerol to aromatics using H-ZSM-5. **Chemical Engineering Journal**, v. 434, p. 134620, abr. 2022.

HERNÁNDEZ, Blanca *et al.* One-pot cascade transformation of xylose into γ -valerolactone (GVL) over bifunctional Brønsted–Lewis Zr–Al-beta zeolite. **Green Chemistry**, v. 18, n. 21, p. 5777–5781, 2016.

HIGGINS, J. B. *et al.* The framework topology of zeolite beta. **Zeolites**, v. 8, n. 6, p. 446–452, nov. 1988.

HIJAZI, Nibras *et al.* Chemical engineering of zeolites: alleviating transport limitations through hierarchical design and shaping. **Chemical Society Reviews**, 2025.

HOLLAND, Jason P. The Radiochemistry of Zirconium. *In*: **Handbook of Radiopharmaceuticals**. [S.l.]: Wiley, 2020. p. 343–374.

HONG, Luwei *et al.* Research Progress on the Synthesis of Nanosized and Hierarchical Beta Zeolites. **Inorganics**, v. 11, n. 5, p. 214, 16 maio 2023a.

HONG, Luwei *et al.* Research Progress on the Synthesis of Nanosized and Hierarchical Beta Zeolites. **Inorganics**, v. 11, n. 5, p. 214, 16 maio 2023b.

HOSNY, Noha M.; DARWISH, Ibrahim A. Zirconium nanoparticles decorated chitosan@hematoxylin/pencil graphite as a novel voltammetric sensor for monitoring of linagliptin/dapagliflozin co-therapy. **Talanta**, v. 291, p. 127790, ago. 2025.

HUANG, Lin *et al.* Liquid-Phase Dehydration of Glycerol to Acrolein with ZSM-5-Based Catalysts in the Presence of a Dispersing Agent. **Molecules**, v. 28, n. 8, p. 3316, 8 abr. 2023.

IRAWAN, Chairul; NATA, Iryanti Fatyasari; PUTRA, Meilana Dharma. Synthesis of magnetic zirconium oxide-iron oxide nanoparticles composite using chemical precipitation process for Pb (II) adsorption. **Chemical Engineering Communications**, v. 212, n. 5, p. 683–694, 4 maio 2025.

JALINOUSI, Yasaman; YADOLLAHI, Ali; SABERYAN, Kamal. Optimization of zirconia nanopowder precipitation process using Taguchi experimental design methodology. **Scientific Reports**, v. 15, n. 1, p. 11941, 8 abr. 2025.

JIA, Chen; HE, Tao; WANG, Guo-Ming. Zirconium-based metal-organic frameworks for fluorescent sensing. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 476, p. 214930, fev. 2023.

JIANG, Haoxi *et al.* Heteroatom zeolites with a high content of framework metal sites as Lewis-acid catalysts for the conversion of ethanol–acetaldehyde to 1,3-butadiene. **Catalysis Science & Technology**, v. 13, n. 1, p. 245–256, 2023.

JIANG, Haoxi *et al.* Simulation and optimization of crude glycerol refining process as a co-product of biodiesel. **Separation and Purification Technology**, v. 353, p. 128567, jan. 2025.

JIANG, Xue Chao *et al.* Coking of Catalysts in Catalytic Glycerol Dehydration to Acrolein. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 32, p. 10736–10753, 15 ago. 2018.

JIAO, Meichen *et al.* ECNU-36: A Quasi-Pure Polymorph C_H Beta Silicate Composed of Hierarchical Nanosheet Crystals for Effective VOCs Adsorption. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 59, n. 39, p. 17291–17296, 21 set. 2020.

KESTNER, Peter. Stuxnet and the Poisoned Well: What Connects the Middle Ages with the Cyber World. *In: The Art of Cyber Warfare*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2024. p. 113–138.

KHALBAS, Ali H. *et al.* Loading and Release of the Anti-Inflammatory Drug Lornoxicam Implementing Modified Mesoporous Silica KIT-5 Nanoparticles. **Arabian Journal for Science and Engineering**, 14 mar. 2025.

KONNOV, Stanislav V. *et al.* State-of-the-art strategies for the synthesis of zeolite-encapsulated subnanometric metal clusters. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 11, n. 13, p. 3669–3706, 2024.

KORDALA, Natalia; WYSZKOWSKI, Mirosław. Zeolite Properties, Methods of Synthesis, and Selected Applications. **Molecules**, v. 29, n. 5, p. 1069, 29 fev. 2024.

KOTS, Pavel A. *et al.* Synthesis of Zr-containing BEC-type germanosilicate with high Lewis acidity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 243, p. 186–192, maio 2017.

KOTS, Pavel A. *et al.* Mechanism of Zr Incorporation in the Course of Hydrothermal Synthesis of Zeolite BEA. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 19, p. 11978–11985, 1 out. 2018.

LAGO, C. D. *et al.* Gas phase glycerol dehydration over H-ZSM-5 zeolite modified by alkaline treatment with Na₂CO₃. **Journal of Catalysis**, v. 366, p. 16–27, out. 2018.

LAN, Hai *et al.* Acidic [(Ti, Si)O₄] of Ts-1 Molecular Sieves Facilitated Aldehyde Stable Production from Gas-Glycerol Dehydration: Using Liquid Feed of Glycerol-Methanol Solution. **SSRN Electronic Journal**, 2022.

LARI, Giacomo M. *et al.* Environmental and economical perspectives of a glycerol biorefinery. **Energy & Environmental Science**, v. 11, n. 5, p. 1012–1029, 2018.

LETE, Alejandro *et al.* Synthesis of ketones from glycerol and 1,2-propanediol using copper and nickel catalysts: Unraveling the impact of reaction phase and active metal. **Fuel**, v. 371, p. 132001, set. 2024.

- LI, Chengeng; MOLINER, Manuel; CORMA, Avelino. Building Zeolites from Precrystallized Units: Nanoscale Architecture. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, n. 47, p. 15330–15353, 19 nov. 2018.
- LI, Duichun *et al.* Theoretical Study of Zirconium Isomorphous Substitution into Zeolite Frameworks. **Molecules**, v. 24, n. 24, p. 4466, 5 dez. 2019a.
- LI, Fulong *et al.* Zeolite-Based Solid-State Electrolyte for Highly Stable Zinc Metal Batteries. **Advanced Functional Materials**, 25 mar. 2025.
- LI, Gang *et al.* A Zr-Al-Beta zeolite with open Zr(IV) sites: an efficient bifunctional Lewis–Brønsted acid catalyst for a cascade reaction. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, n. 15, p. 4055–4065, 2019b.
- LI, Yi; YU, Jihong. New Stories of Zeolite Structures: Their Descriptions, Determinations, Predictions, and Evaluations. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 14, p. 7268–7316, 23 jul. 2014.
- LIMA, Rafael Chaves *et al.* Zeolites: What Are They? *In: [S.l.: S.n.]*. p. 1–19.
- LIST, Benjamin *et al.* The Proline-Catalyzed Direct Asymmetric Three-Component Mannich Reaction: Scope, Optimization, and Application to the Highly Enantioselective Synthesis of 1,2-Amino Alcohols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 5, p. 827–833, 1 fev. 2002.
- LIU, Dianguang *et al.* Preparation of super-strong ZrO₂ ceramics using dynamic hot forging. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 43, n. 2, p. 733–737, fev. 2023.
- LIU, Man *et al.* Dynamic Tailoring Porosity and Surface Chemistry of Ultramicroporous Carbon Spheres for Highly Selective Post-combustion CO₂ Capture. **ACS Materials Au**, v. 5, n. 2, p. 397–408, 12 mar. 2025.
- LIU, Xue; ZHU, Zhiguo. Synthesis and Catalytic Applications of Advanced Sn- and Zr-Zeolites Materials. **Advanced Science**, v. 11, n. 11, 26 mar. 2024.
- LOPES, Antônio Marcelo Silva *et al.* Glycerol Conversion into Allyl Alcohol Using a Coke-tolerant ZnAl₂O₄-β Zeolite Catalyst: Effect of Structural, Textural, and Acidic Properties on Catalytic Stability. **ChemCatChem**, v. 15, n. 14, 21 jul. 2023.
- LU, Tingting; YAN, Wenfu; XU, Ruren. Chiral zeolite beta: structure, synthesis, and application. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 6, n. 8, p. 1938–1951, 2019.
- LUO, Yi *et al.* SCM-25: A Zeolite with Ordered Meso-cavities Interconnected by 12 × 12 × 10-Ring Channels Determined by 3D Electron Diffraction. **Inorganic Chemistry**, v. 61, n. 10, p. 4371–4377, 14 mar. 2022.
- MA, Tianlin *et al.* Recent developments in the field of dehydration of bio-renewable glycerol to acrolein over molecular sieve catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 117, p. 85–102, jan. 2023.

MALEKI, Farahnaz; PACCHIONI, Gianfranco. Characterization of Acid and Basic Sites on Zirconia Surfaces and Nanoparticles by Adsorbed Probe Molecules: A Theoretical Study. **Topics in Catalysis**, v. 63, n. 19–20, p. 1717–1730, 22 dez. 2020.

MALLETTE, Adam J.; SHILPA, Kumari; RIMER, Jeffrey D. The Current Understanding of Mechanistic Pathways in Zeolite Crystallization. **Chemical Reviews**, v. 124, n. 6, p. 3416–3493, 27 mar. 2024.

MAZARÍO, Jaime *et al.* Pd supported on mixed metal oxide as an efficient catalyst for the reductive amination of bio-derived acetol to 2-methylpiperazine. **Catalysis Science & Technology**, v. 10, n. 23, p. 8049–8063, 2020.

MAZARÍO, Jaime *et al.* Structure–reactivity relations in Cu/ZrO₂ catalysed glycerol dehydration to acetol in continuous flow. **Catalysis Science & Technology**, v. 14, n. 14, p. 3878–3892, 2024.

MELIKOGLU, Mehmet. Sustainable biodiesel production: Forecasting agricultural waste utilization in Türkiye's oilseed industry. **Biomass and Bioenergy**, v. 199, p. 107953, ago. 2025.

MIRSHAFIEE, Faezeh; KHOSHBIN, Reza; KARIMZADEH, Ramin. A green approach for template free synthesis of Beta zeolite incorporated in ZSM-5 zeolite to enhance catalytic activity in MTG reaction: Effect of seed nature and temperature. **Journal of Cleaner Production**, v. 361, p. 132159, ago. 2022a.

MIRSHAFIEE, Faezeh; KHOSHBIN, Reza; KARIMZADEH, Ramin. A green approach for template free synthesis of Beta zeolite incorporated in ZSM-5 zeolite to enhance catalytic activity in MTG reaction: Effect of seed nature and temperature. **Journal of Cleaner Production**, v. 361, p. 132159, ago. 2022b.

NASCIMENTO JÚNIOR, Marcos Antônio do. **Desidratação da glicerina loira utilizando catalisadores ZnAl₂O₄ dispersos em zeólita beta.** [S.l.]: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2023.

NAZIR, Muhammad Azhar *et al.* Electronic, optical and elastic properties of cubic zirconia (c-ZrO₂) under pressure: A DFT study. **Physica B: Condensed Matter**, v. 604, p. 412462, mar. 2021.

NEMATOV, Dilshod D. *et al.* A Detailed Comparative Analysis of the Structural Stability and Electron-Phonon Properties of ZrO₂: Mechanisms of Water Adsorption on t-ZrO₂ (101) and t-YSZ (101) Surfaces. **Nanomaterials**, v. 13, n. 19, p. 2657, 27 set. 2023.

NEVES, Marcos Fava *et al.* Sustainable pork production in the heart of Brazil: the case of Nutribras. **International Food and Agribusiness Management Review**, p. 1–16, 13 mar. 2025.

- NEVES, Thaís Martins *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, fev. 2019.
- NEWSAM, J. M. *et al.* Structural characterization of zeolite beta. **Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 420, n. 1859, p. 375–405, 8 dez. 1988.
- NIE, Yuntong; JAENICKE, Stephan; CHUAH, Gaik-Khuan. Zr–Zeolite Beta: A New Heterogeneous Catalyst System for the Highly Selective Cascade Transformation of Citral to (±)-Menthol. **Chemistry – A European Journal**, v. 15, n. 8, p. 1991–1999, 9 fev. 2009.
- NIKOOFFAR, Kobra; KHADEMI, Zahra. A review on green Lewis acids: zirconium(IV) oxydichloride octahydrate ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) and zirconium(IV) tetrachloride ($ZrCl_4$) in organic chemistry. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 5, p. 3929–3977, 14 maio 2016.
- NOTZ, Wolfgang *et al.* The Direct Organocatalytic Asymmetric Mannich Reaction: Unmodified Aldehydes as Nucleophiles. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 68, n. 25, p. 9624–9634, 1 dez. 2003.
- OLIVEIRA, Amanda Sayure Kasuya de. **Conversão do glicerol utilizando zeólita Beta modificada com aluminato, MAl_2O_4 (M= Mg ou Zn): efeito das propriedades físicoquímicas na estabilidade catalítica.** . [S.l.]: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2023.
- OLIVEIRA, Daniele da Silva *et al.* Valorização do glicerol através da desidratação em acetol e acroleína empregando zeólitas hierarquizadas por tratamento alcalino: uma revisão: desidratação do glicerol em acetol e acroleína por zeólitas hierarquizadas. **Revista Perspectiva**, v. 45, n. 171, p. 111–124, 13 out. 2021.
- OLIVEIRA, Daniele S. *et al.* Hierarchical EMT structured zeolites as improved catalysts for glycerol dehydration. **Catalysis Today**, v. 444, p. 115012, jan. 2025.
- OLIVEIRA, Alex de Nazaré de *et al.* Glycerol: A green solvent for synthetic chemistry. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 41, p. 101656, out. 2024.
- OLIVEIRA, Amanda Sayure Kasuya de *et al.* Restraining deactivation of β -zeolite by modifying with $MgAl_2O_4$ spinel in gas-phase glycerol dehydration. **Molecular Catalysis**, v. 527, p. 112414, jul. 2022.
- PALA-ROSAS, Israel *et al.* Catalytic Deactivation of HY Zeolites in the Dehydration of Glycerol to Acrolein. **Catalysts**, v. 11, n. 3, p. 360, 10 mar. 2021.
- PAN, Huang *et al.* Highly Hydrophilic Ti–Beta Zeolite with Ti–Rich Exterior as Efficient Catalyst for Cyclohexene Epoxidation. **Catalysts**, v. 12, n. 4, p. 434, 12 abr. 2022.

PENG, Lifen *et al.* Zirconium-Based Catalysts in Organic Synthesis. **Topics in Current Chemistry**, v. 380, n. 5, p. 41, 11 out. 2022.

PETELSKI, Andre Nicolai; PERUCHENA, Nélida María; ZALAZAR, María Fernanda. Acidity of Isomorphic Substituted Zeolites with B, Al and Ga Revisited. **ChemPhysChem**, v. 25, n. 9, 2 maio 2024.

PIO, Flávia Souza *et al.* Overview of glycerol as a carbon source in the hydrogen production process. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 14, n. 20, p. 26387–26400, 28 out. 2024.

PIRES, Victor D.; CAVALCANTE, Raquel M.; YOUNG, André F. Process simulation and economic evaluation of biodiesel production from several feedstocks in Brazil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 42, n. 1, p. 317–344, 28 out. 2023.

QURESHI, Babar Ali *et al.* Highly Active and Selective Nano H-ZSM-5 Catalyst with Short Channels along *b* -Axis for Glycerol Dehydration to Acrolein. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 28, p. 12611–12622, 17 jul. 2019.

RANI, Manviri *et al.* Recent updates on remediation approaches of environmentally occurring pollutants using visible light-active nano-photocatalysts. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 31, n. 15, p. 22258–22283, 28 fev. 2024.

RANI, Vandna *et al.* ZrO₂-Based Photocatalysts for Wastewater Treatment: From Novel Modification Strategies to Mechanistic Insights. **Catalysts**, v. 12, n. 11, p. 1418, 11 nov. 2022.

RAVI, Manoj; SUSHKEVICH, Vitaly L.; VAN BOKHOVEN, Jeroen A. Towards a better understanding of Lewis acidic aluminium in zeolites. **Nature Materials**, v. 19, n. 10, p. 1047–1056, 21 out. 2020.

REN, Xiaoyu *et al.* Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash for Removal of Harmful Gaseous Pollutants: A Review. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 20, n. 5, p. 1127–1144, 2020.

RODRIGUES, A. C. C. Policy, regulation, development and future of biodiesel industry in Brazil. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, p. 100197, out. 2021.

ROUQUEROL, J.; LLEWELLYN, P.; ROUQUEROL, F. Is the bet equation applicable to microporous adsorbents? *In: [S.l.: S.n.]*. p. 49–56.

SALAHDELDEEN, Mohammed *et al.* Current State and Perspectives on Transesterification of Triglycerides for Biodiesel Production. **Catalysts**, v. 11, n. 9, p. 1121, 18 set. 2021.

SÁNCHEZ, G. *et al.* Zeolite-supported iron catalysts for allyl alcohol synthesis from glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 509, p. 130–142, jan. 2016.

SATO, Satoshi *et al.* Vapor-phase reaction of polyols over copper catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, n. 2, p. 186–191, set. 2008.

SCHWANKE, Anderson Joel *et al.* Sustainable conversion of Brazilian Amazon kaolin mining waste to zinc-based Linde Type A zeolites with antibacterial activity. **Journal of Cleaner Production**, v. 338, p. 130659, mar. 2022.

SERRANO, D. P. *et al.* Crystallization mechanism of all-silica zeolite beta in fluoride medium. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 46, n. 1, p. 35–46, jul. 2001.

SHAKIR, Arshiya *et al.* Development of Zeolite-Loaded Air-Brushed Nanofibers for Oral Use and Its Characterization. **Macromolecular Symposia**, v. 413, n. 2, 14 abr. 2024.

SHAMZHY, Mariya *et al.* New trends in tailoring active sites in zeolite-based catalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 4, p. 1095–1149, 2019.

SHEN, Zheng *et al.* Surface amino-functionalization of Sn-Beta zeolite catalyst for lactic acid production from glucose. **RSC Advances**, v. 9, n. 33, p. 18989–18995, 2019.

SILVA, Cristina Almeida da *et al.* Biodiesel and Bioplastic Production from Waste-Cooking-Oil Transesterification: An Environmentally Friendly Approach. **Energies**, v. 15, n. 3, p. 1073, 31 jan. 2022.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1 jan. 1985.

SINGH, Omvir *et al.* Zeolite Catalysts for Biomass Valorization: Tuning of active sites for promoting reactivity. **Catalysis Reviews**, p. 1–103, 8 set. 2024.

SUGI, Y. *et al.* The isopropylation of naphthalene over a beta zeolite with BEA topology. The selectivity of the products. **Molecular Catalysis**, v. 505, p. 111521, abr. 2021.

SUIB, Steven L. *et al.* Recent Advances in Tetra- (Ti, Sn, Zr, Hf) and Pentavalent (Nb, V, Ta) Metal-Substituted Molecular Sieve Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 123, n. 3, p. 877–917, 8 fev. 2023.

SUN, Jian *et al.* Synthesis, surface and crystal structure investigation of the large zeolite beta crystal. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 102, n. 1–3, p. 242–248, maio 2007.

SUPRUN, Wladimir *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, ago. 2009a.

SUPRUN, Wladimir *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, ago. 2009b.

SUSHKEVICH, Vitaly L. *et al.* Spectroscopic Evidence for Open and Closed Lewis Acid Sites in ZrBEA Zeolites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 31, p. 17633–17639, 6 ago. 2015.

SUSHKEVICH, Vitaly L. *et al.* Origin of Water-Induced Brønsted Acid Sites in Sn-BEA Zeolites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 9, p. 5540–5548, 7 mar. 2019.

TABASSUM, Nabila *et al.* Heterogeneous Catalysts for Conversion of Biodiesel-Waste Glycerol into High-Added-Value Chemicals. **Catalysts**, v. 12, n. 7, p. 767, 11 jul. 2022.

TANG, Bo *et al.* Incorporation of cerium atoms into Al-free Beta zeolite framework for catalytic application. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 6, p. 801–805, jun. 2015.

TAUFIQURRAHMI, Niken; MOHAMED, Abdul Rahman; BHATIA, Subhash. Deactivation and coke combustion studies of nanocrystalline zeolite beta in catalytic cracking of used palm oil. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 413–421, out. 2010.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.

TUNDO, Pietro *et al.* Synthetic pathways and processes in green chemistry. Introductory overview. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 7, p. 1207–1228, 1 jan. 2000.

VALERIO, Oscar; MISRA, Manjusri; MOHANTY, Amar K. Poly(glycerol- co - diacids) Polyesters: From Glycerol Biorefinery to Sustainable Engineering Applications, A Review. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 5, p. 5681–5693, 7 maio 2018.

VANNUCCI, Julián A. *et al.* Al-free Zr-beta zeolite as a selective catalyst for the ketalization of glycerol. **Molecular Catalysis**, v. 528, p. 112497, ago. 2022.

VÁZQUEZ, Eduardo Santiago *et al.* Obtaining of value added chemicals from catalytic dehydration of glycerol. **Catalysis Today**, v. 356, p. 349–358, out. 2020.

VERDOLIVA, Valentina; SAVIANO, Michele; DE LUCA, Stefania. Zeolites as Acid/Basic Solid Catalysts: Recent Synthetic Developments. **Catalysts**, v. 9, n. 3, p. 248, 8 mar. 2019.

VESELÝ, Ondřej; MORRIS, Russell E.; ČEJKA, Jiří. Beyond traditional synthesis of zeolites: The impact of germanosilicate chemistry in the search for new

materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 358, p. 112385, ago. 2023.

VIEIRA, Luiz 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, out. 2016.

VILLARROEL-ROCHA, Jhonny *et al.* Importance of the α_s -plot Method in the Characterization of Nanoporous Materials. **Adsorption Science & Technology**, v. 31, n. 2–3, p. 165–183, 1 mar. 2013.

WANG, Jie *et al.* Post-synthesized zirconium-containing Beta zeolite in Meerwein–Ponndorf–Verley reduction: Pros and cons. **Applied Catalysis A: General**, v. 493, p. 112–120, mar. 2015.

WANG, Xiaomei *et al.* Mesoporous Zirconium Oxides and Cobalt Oxides for Selective Hydrodeoxygenation of Vanillin. **Catalysis Letters**, v. 154, n. 7, p. 3195–3211, 10 jul. 2024.

WANG, Ying *et al.* Novel ratiometric fluorescence sensor for organophosphorus pesticides via carbon dots supported zirconium-based metal organic frameworks. **Food Control**, v. 171, p. 111095, maio 2025.

WEITKAMP, Jens; PUPPE, Lothar (ORGS.). **Catalysis and Zeolites**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999.

WU, Jianxiang; YANG, Xuejing; GONG, Ming. Recent advances in glycerol valorization via electrooxidation: Catalyst, mechanism and device. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n. 12, p. 2966–2986, dez. 2022.

WU, Peng; KOMATSU, Takayuki; YASHIMA, Tatsuaki. Characterization of Titanium Species Incorporated into Dealuminated Mordenites by Means of IR Spectroscopy and ^{18}O -Exchange Technique. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 24, p. 10316–10322, 1 jan. 1996.

XUE, Cailong *et al.* Effects of pore size distribution of activated carbon (AC) on CuCl dispersion and CO adsorption for CuCl/AC adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 375, p. 122049, nov. 2019.

YADAV, Nidhi; YADAV, Gaurav; AHMARUZZAMAN, Md. Catalytic conversion and mechanism of glycerol into various value-added products: A critical review. **Industrial Crops and Products**, v. 210, p. 117999, abr. 2024.

YAKIMOV, Alexander V. *et al.* Accelerated synthesis of Sn-BEA in fluoride media: effect of H_2O content in the gel. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 5, p. 4367–4374, 2016.

- YUAN, Biao *et al.* Adsorption process for purifying vanadium from chromium-contaminated leaching solutions using zirconium-based adsorbents. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 82, p. 125–137, jun. 2025.
- ZANG, Jiazhong *et al.* Research Progress on Modifications of Zeolite Y for Improved Catalytic Properties. **Inorganics**, v. 11, n. 1, p. 22, 2 jan. 2023.
- ZHANG, Hongwei *et al.* A Dual-Functional Catalyst for Cascade Meerwein–Ponndorf–Verley Reduction and Dehydration of 4'-Methoxypropiophenone to Anethole. **ChemSusChem**, v. 11, n. 17, p. 3007–3017, 11 set. 2018.
- ZHANG, Hongwei *et al.* A combo Zr-HY and Al-HY zeolite catalysts for the one-pot cascade transformation of biomass-derived furfural to γ -valerolactone. **Journal of Catalysis**, v. 375, p. 56–67, jul. 2019.
- ZHANG, Hongwei *et al.* Mechanochemistry-based liquid-assisted synthesis of hydrophobic Zr-Beta with high metal loading for Meerwein–Ponndorf–Verley reduction. **Journal of Catalysis**, v. 431, p. 115398, mar. 2024a.
- ZHANG, Qiang *et al.* The isomorphous substitution of Si(4Al) with P in FAU zeolite and its stabilization effect. **Chemical Engineering Journal**, v. 486, p. 150422, abr. 2024b.
- ZHANG, Yujie; DE AZAMBUJA, Francisco; PARAC-VOGT, Tatjana N. The forgotten chemistry of group(IV) metals: A survey on the synthesis, structure, and properties of discrete Zr(IV), Hf(IV), and Ti(IV) oxo clusters. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 438, p. 213886, jul. 2021.
- ZHENG, Jiajun *et al.* Zeolite imidazolate framework derived efficient absorbers: From morphology modulation to component regulation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1010, p. 177092, jan. 2025.
- ZHU, Weihua *et al.* First-principles study of the structure, mechanical properties, and phase stability of crystalline zirconia under high pressure. **Structural Chemistry**, v. 23, n. 3, p. 601–611, 17 jun. 2012.
- ZHU, Y.; CHUAH, G.; JAENICKE, S. Chemo- and regioselective Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions catalyzed by Al-free Zr-zeolite beta. **Journal of Catalysis**, v. 227, n. 1, p. 1–10, 1 out. 2004.
- ZHU, Y.; CHUAH, G.; JAENICKE, S. Selective Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of α,β -unsaturated aldehydes over Zr-zeolite beta. **Journal of Catalysis**, v. 241, n. 1, p. 25–33, 1 jul. 2006.
- ZHU, Yongzhong; CHUAH, Gaikhuan; JAENICKE, Stephan. Al-free Zr-zeolite beta as a regioselective catalyst in the Meerwein–Ponndorf–Verley reaction. **Chem. Commun.**, n. 21, p. 2734–2735, 2003.

ZIELIŃSKI, Michał; MATYSIAK, Natalia; JANISZEWSKA, Ewa. Rational Design of Hierarchical Beta Zeolites via Post-Synthesis Treatments and Their Applications. **Molecules**, v. 30, n. 5, p. 1030, 24 fev. 2025.