Conversão de glicerol em álcool alílico sobre catalisadores ZnAl­2O4-β-zeólita: Efeito das propriedades estruturais, texturais e ácidas na seletividade

Antônio Marcelo Silva Lopes1, Amanda Sayure Kasuya de Oliveira1, Felipe Fernandes Barbosa1, Marcos Antônio do Nascimento Júnior1, Sibele B. C. Pergher1, Tiago Pinheiro Braga1\*

1Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-970, Natal, RN, Brasil. Endereço de email: \*[tiago.braga@ufrn.br](mailto:tiago.braga@ufrn.br).

Resumo/Abstract

RESUMO - Catalisadores com diferentes teores de ZnAl2O4 impregnados em H-BEA foram sintetizados e sua atividade catalítica na desidratação do glicerol foi investigada. Os diferentes materiais foram caracterizados por XRD, FTIR, NH3-TPD e Fisissorção de N2. Os padrões de XRD indicaram uma elevada dispersão da fase ZnAl2O4, com exceção da amostra contendo maior teor de espinélio. Os espectros de FTIR indicaram a presença de ZnAl2O4 na matriz zeolítica. As análises de NH3-TPD indicaram que a incorporação de ZnAl2O4 modifica as propriedades ácidas do zeólito concernente ao número, tipo e distribuição dos sítios. Os ensaios de Fisissorção de N2 mostraram a manutenção das propriedades texturais da H-BEA e aumento no tamanho de mesoporos para as amostras impregnadas. Os testes catalíticos após 180 min indicaram seletividade de 37% a álcool alílico para a amostra contendo 2% de ZnAl2O4, conversão de glicerol de 90,65%, que foi relacionado ao aparecimento de sítios básicos, um equilíbrio adequado entre os sítios ácidos do catalisador, além de elevada área superficial e volume de mesoporos.

*Palavras-chave: Desidratação de glicerol*, *produção de álcool alílico*, *zeólita beta*, *ZnAl2O4*.

ABSTRACT - Catalysts with different contents of ZnAl2O4 impregnated in H-BEA were synthesized and their catalytic activity in the dehydration of glycerol was investigated. The different materials were characterized by XRD, FTIR, NH3-TPD and N2 physisorption. The XRD patterns indicated a high dispersion of the ZnAl2O4 phase, with the exception of the sample containing the highest spinel content. FTIR spectra indicated the presence of ZnAl2O4 in the zeolite matrix. NH3-TPD analyzes indicated that the incorporation of ZnAl2O4 modifies the acid properties of the zeolite concerning the number, type and distribution of sites. The N2 physisorption tests showed the maintenance of the textural properties of H-BEA and an increase in the size of mesopores for the impregnated samples. Catalytic tests after 180 min indicated selectivity of 37% to allyl alcohol for the sample containing 2% ZnAl2O4, glycerol conversion of 90.65%, which was related to the appearance of basic sites, an adequate balance between the acid sites of the catalyst, in addition to with high surface area and volume of mesopores.

*Keywords: Glycerol dehydration*, *allyl alcohol procution*, *Beta zeolite*, *ZnAl2O4.*

## Introdução

A produção de biodiesel se dá através da transesterificação de triglicerídeos e gera como principal subproduto o glicerol bruto (1,2,3-propanotriol) que representa 10% em peso da quantidade de biodiesel obtida (1–3). Diante disso, a conversão de glicerol em produtos valorosos tem sido amplamente estudada com vistas ao desenvolvimento de formas de conversão cada vez mais eficientes (3,4), dentre as quais pode-se destacar a desidratação catalítica de glicerol em fase gasosa sobre catalisadores heterogêneos para a obtenção de produtos químicos úteis, tais como acroleína e acetol. Em contrapartida, a valorização do glicerol para a produção de álcool alílico, produto atraente e com elevado valor de mercado e que possui diversas aplicações na indústria é uma via ainda pouco explorada (3,5–7). O papel da acidez dos catalisadores na conversão e seletividade do glicerol é essencial, cuja distribuição do produto obtido tem relação direta com as propriedades ácidas e básicas do catalisador e/ou suporte, como tipo de acidez e sua força é bem relatado (5,8,9). Ainda que catalisadores eficientes tenham sido desenvolvidos para a desidratação do glicerol, a principal desvantagem dos melhores catalisadores atuais é sua rápida desativação pela deposição de coque (10,11). Nesse contexto, o desenho de novos catalisadores promissores para conversão do glicerol depende principalmente da área de superfície, tamanho de poros, força e natureza dos sítios ácidos visando obter sólidos resistentes estruturalmente e tolerantes ao depósitos de coque (12).

Uma forma de melhorar a estabilidade, a atividade em diferentes reações e reduzir a deposição de coque é a incorporação de diferentes óxidos metálicos em catalisadores à base de zeólitas que podem atuar como sítios ativos secundários, bem como ajustar as propriedades texturais e ácido/básicas dos catalisadores (13). Assim, a incorporação da zeólita beta com óxidos com propriedades básicas pode favorecer a produção de álcool alílico durante a reação de desidratação do glicerol, uma vez que sua seletividade está diretamente relacionada a presença de sítios básicos nos catalisadores (8).

Assim, o presente estudo relata a preparação de catalisadores à base de zeólita beta impregnados com diferentes teores de ZnAl2O4. Os materiais obtidos foram caracterizados quanto à sua estrutura cristalina, acidez e propriedades texturais e sua atividade catalítica foi testada para a produção de álcool alílico a partir da desidratação catalítica do glicerol em fase gasosa.

## Experimental

*Síntese da zeólita Beta pura e de ZnAl2O4 combinado com a H-BEA*

Zeólita beta parental, denominada como H-BEA, foi sintetizada conforme procedimento previamente descrito (13). Em seguida, diferentes quantidades de espinélio de aluminato de zinco foram incorporados ao material H-BEA através do método de impregnação incipiente. Inicialmente preparou-se soluções aquosas de nitrato de zinco {Zn(NO3)3.6H2O} e nitrato de alumínio {Al(NO3)3.9H2O} como soluções precursoras em quantidade suficiente para obtenção de espinélio de aluminato de zinco em 2, 5 e 10% em peso, respectivamente. As soluções precursoras de espinélio foram gotejadas lentamente sobre o sólido H-BEA até que este ficasse homogeneamente úmido e foi posteriormente seco em estufa a 100ºC durante 240 min. O procedimento foi repetido até que todo o volume de solução tivesse sido utilizado. Em seguida, as amostras foram calcinadas sob fluxo de ar com taxa de aquecimento de 10ºC.min-1 conforme a seguinte rampa de aquecimento de 30-100ºC, com permanência de 30 min; 100-800ºC, com permanência de 180 min. Os sólidos obtidos, contendo 2, 5 e 10% de ZnAl2O4 em peso combinados com a H-BEA foram nomeados como 2Zn/BEA, 5Zn/BEA e 10Zn/BEA, respectivamente. À título de comparação, também sintetizou-se o espinélio de aluminato de zinco puro (ZnAl2O4), conforme descrito anteriormente (13).

*Caracterização dos catalisadores frescos*

A determinação das propriedades estruturais dos materiais foi realizada através da técnica de Difração de Raios-X (XRD) em um equipamento XRD-7000 Shimadzu com variação de 2θ na faixa de 10 a 70° CuKα (λ = 1,5406Å). Os difratogramas obtidos foram analisados a partir do *software Panalitical Highscore Plus®* e suas fases foram identificadas a partir do banco de dados do *software.*

As propriedades vibracionais dos materiais foram determinadas por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) cujos espectros de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Frontier, na região de 400 a 4000 cm −1 e por Espectroscopia Raman à 300K, utilizando-se um microscópio Raman DXR (HORIBA Scientific, modelo LabRAM HR Evolution), com varredura entre 100 e 1000 cm-1, fonte de excitação a laser de 532 nm (100mW) em 10% de intensidade durante 40s com 10 acumulações.

A quantidade e a força dos sítios na superfície dos catalisadores foram identificadas a partir de dessorção de amônia programada por temperatura (TPD-NH3). As análises foram conduzidas em um equipamento Micromeritics AutoChem II 2920 com detector de condutividade térmica (TCD) acoplado. Inicialmente realizou-se um pré-aquecimento das amostras a 350ºC, taxa de aquecimento de 10ºC.min-1e fluxo de He (30 mL.min-1) durante 60 min. As amostras foram então resfriadas a 120ºC e os sítios ácidos dos catalisadores foram saturados por 30 min sob atmosfera de amônia (10% mol NH3/mol de He). Por fim, realizou-se a dessorção da amônia de 120 a 550ºC com taxa de aquecimento de 15ºC.min-1.

A análise das propriedades texturais foi conduzida por adsorção/dessorção de nitrogênio a -196,15ºC (77K) em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. Antes das análises as amostras foram desgaseificadas sob vácuo a 200ºC durante 120 min visando eliminação da umidade e de CO2 da superfície sólida. Às isotermas obtidas foram aplicados matemáticos para definição de valores de área específica, volume específico e distribuição de tamanho de poros, conforme recomendações da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

*Ensaios catalíticos*

Os ensaios de desidratação do glicerol foram conduzidos utilizando-se 200 mg de catalisador em um microrreator de leito fixo. As amostras foram pré-tratadas a 350ºC durante 30 min sob fluxo de nitrogênio (30 mL.min-1). Em seguida, a temperatura do leito do catalisador foi ajustada para 250ºC, o fluxo de nitrogênio foi mantido a 30 mL.min-1 como gás de arraste e vaporizou-se uma solução aquosa de glicerol (10% em peso) a um fluxo de 3.6 mL.h-1 a partir de uma bomba de seringa instalada no topo do reator. O reator foi acoplado à uma armadilha de gelo-água-sal para coleta dos produtos líquidos, cuja coleta deu-se a cada 60 min. Para cada sólido o tempo total de reação foi de 180 min.

Aos produtos coletados foi adicionado uma solução de 10% de butanol (padrão interno) na proporção de 5% em peso em relação à massa total obtida. Com o auxílio de uma seringa de 10μL, analisou-se 1μL dos produtos coletados por Cromatografia Gasosa em um equipamento Clarus 680 da fabricante Perkin Elmer acoplado à um detector de ionização por chama de hidrogênio (FID-GC). A conversão de glicerol (C) e a seletividade à produtos (S) foram calculados conforme as equações (1) e (2).

*C(%) = (Quantidade de glicerol consumido / Quantidade de glicerol introduzido no reator ) \* 100* **(1)**

*S(%) = (Quantidade de produtos obtidos / Quantidade de glicerol consumido ) \* 100* **(2)**

Os produtos líquidos obtidos também foram submetidos à cromatografia gasosa acoplada com detector de massas (CG-MS) após a adição do padrão interno, em um equipamento GC-2010 Plus com espectrômetro de massas QP 2020 da fabricante Shimadzu, equipado com coluna polar e injeção automática modelo AOC-20i. A biblioteca presente no software é a NIST (National Institute of Standards and Technology). Os produtos da reação foram injetados com auxílio de uma microseringa (1μL). Para cada análise foram injetados 0.2μL dos produtos coletados. O fluxo do gás de arraste (He) foi de 2 mL.min-1.

## Resultados e discussão

*Caracterização dos catalisadores*

As propriedades estruturais dos catalisadores frescos foram analisadas por Difração de Raios-X. A Figura 1 exibe o perfil dos difratogramas obtidos.



**Figura 1.** Difratogramas obtidos para os catalisadores frescos: (a) H-BEA pura sem o aluminato; (b) 2Zn/BEA; (c) 5Zn/BEA; (d) 10Zn/BEA; e (e) ZnAl2O4 puro sem a zeólita.

Para o material contendo Zinco puro sem a presença da zeólita foi identificada apenas uma única fase (ICDD 01-073-1961) referente à ZnAl2O4 que corresponde ao material desejado. O difratograma obtido mostra os padrões de difração típicos para o material H-BEA puro que estão em conformidade com a literatura (14). Para as amostras de zeólita Beta incorporadas com 2 e 5% de espinélio de aluminato de zinco não se identificou fases referentes ao material ZnAl2O4, onde nota-se apenas os mesmos picos do material H-BEA puro, cujas intensidades semelhantes indicam uma manutenção da estrutura cristalográfica do material após a impregnação.

O fato de não ter sido identificado nenhuma fase referente ao espinélio de aluminato de zinco pode estar relacionada ao tamanho nanomérico dos cristalitos de ZnAl2O4, implicando em elevada dispersão sobre a matriz zeolítica e impossibilitando sua visualização por XRD (15). Por outro lado, para o material cuja incorporação de espinélio de aluminato de zinco foi de 10% em peso, nota-se divergência em comparação aos resultados supracitados, onde foi possível identificar dois picos referentes à fase ZnAl2O4 (ICDD 01-071-0968), localizados em 2θ = 31.2 e 36.9º e que podem ser atribuídos à elevada quantidade de material impregnado que pode ter diminuído sua dispersão na matriz H-BEA.

A Figura 2 mostra os espectros FTIR obtidos para os catalisadores. Nos óxidos de alumínio é possível que o cátion alumínio esteja coordenado ao oxigênio de forma tetraédrica (AlO4) onde espera-se modos de alongamento entre 700-850 cm-1 e modos de flexão 250-320 cm-1 ou octaédrica (AlO6) cujos modos de alongamento e flexão aparecem respectivamente na região 500-700 cm-1 e 330-450 cm-1 (16). Para os materiais impregnados com ZnAl2O4 é possível observar bandas em aproximadamente 620, 574 e 52 cm-1 que são atribuídas aos modos de alongamento (AlO6) e a banda em 450 cm-1 que é atribuída ao modo de flexão (AlO6).

**Figura 2.** A- Espectros de FTIR obtidos para os catalisadores: (a) H-BEA; (b) 2Zn/BEA; (c) 5Zn/BEA; e (d) 10Zn/BEA; B- Ampliação na região de 700 a 400 cm-1.

É possível observar que todos os espectros obtidos exibem vibrações características da zeólita beta, corroborando com os resultados de XRD que indicaram a manutenção da estrutura cristalina da matriz zeolítica após incorporação com o espinélio de aluminato de zinco. As bandas observadas em 1200, 1045 e 789 cm-1 são características dos tetraedros SiO4 que são relacionadas às vibrações de alongamento assimétrico externo, assimétrico interno e simétrico externo de ligações Si-O-T (com T = Si e/ou Al) para TO4 tetraédrico, enquanto que à banda em 420 cm-1 pode-se atribuir a vibração de flexão interna T-O do tetraedro TO4 (17,18). Além das bandas características da zeólita beta, pode-se notar uma banda larga com centro em aproximadamente 3392 cm-1e uma banda em 1630 cm-1 podem ser atribuídas respectivamente aos modos de alongamento e flexão de água molecular adsorvida na superfície do catalisador (19,20).

A dessorção à temperatura programada de amônia (NH3-TPD) é uma técnica capaz de indicar a quantidade de sítios ácidos presentes em um sólido a partir da quantidade de amônia dessorvida, bem como sua força que pode ser determinada pela faixa de temperatura de dessorção onde o aumento da força dos sítios é diretamente proporcional ao aumento da temperatura de dessorção (21). A partir da deconvolução das curvas de dessorção obtidas foi possível calcular o número de sítios ácidos para os picos deconvoluídos. A Tabela 1 mostra os resultados obtidos.

**Tabela 1.** Número e força dos locais calculados a partir das curvas NH3-TPD.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **Amostra** | | | |
| **Força dos sítios** | **H-BEA** | **2Zn/BEA** | **5Zn/BEA** | **10Zn/BEA** |
| Fracos (mmol%) | 41.97 | 46.79 | 49.25 | 53.67 |
| Moderados (mmol%) | 56.36 | 30.89 | 39.68 | 41.46 |
| Fortes (mmol%) | 1.67 | 22.31 | 11.06 | 4.87 |
| Total de sítios  (mmol/g cat) | 125.24 | 28.64 | 23.77 | 4.96 |

A incorporação do espinélio de aluminato de zinco na zeólita beta causou uma mudança na distribuição relativa dos sítios fracos, moderados e fortes. É possível observar uma redução na acidez total das amostras impregnadas com o ZnAl2O4 na seguinte ordem: H-BEA > 2Zn/BEA > 5Zn/BEA > 10Zn/BEA. Além disso, vale ressaltar que a adição de ZnAl2O4, bem como seu aumento na matriz H-BEA, pode estar cobrindo uma fração dos sítios ácidos da zeólita, consequentemente diminuindo sua acidez (3). É possível observar um aumento na porcentagem de sítios ácidos fracos em relação ao H-BEA puro e uma redução nos sítios ácidos moderados para os materiais impregnados. No entanto, a quantidade de sítios ácidos moderados aumenta com o aumento do conteúdo de espinélio. Um aumento inversamente proporcional ao conteúdo de espinélio também foi observado para os sítios ácidos fortes em comparação com a matriz de zeólita pura. Essas mudanças causadas pela adição de espinélio ao H-BEA podem desempenhar um papel crucial no desempenho catalítico, uma vez que o material impregnado foi capaz de ajustar a força, quantidade e tipo de sítios ácidos (13).

As propriedades texturais de um sólido podem ser determinadas através de Fisissorção de N2. A partir das isotermas de fisissorção de N2 foi possível determinar as propriedades texturais dos materiais (Tabela 2).

**Tabela 2.** Propriedades texturais obtidas para os diferentes catalisadores sintetizados

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Sample | SBET  (m2/g) | VµP  (cm3/g) | VMP  (cm3/g) | VTP  (cm3/g) | WµP  (nm) | WMP1  (nm) | WMP2  (nm) |
| H-BEA | 721 | 0.21 | 0.49 | 0.70 | 1.36 | 3.9 | 6.2 |
| 2Zn/BEA | 374 | 0.12 | 0.36 | 0.50 | 1.34 | 6.1 | 22.8 |
| 5Zn/BEA | 325 | 0.08 | 0.31 | 0.39 | 1.35 | 3.6 | 6.6 |
| 10Zn/BEA | 47 | 0.01 | 0.17 | 0.18 | 1.55 | 3.2 | 9.8 |

SBET: Área de Superfície Específica pelo método BET-Keii-Rouquerol; VTP: Volume total pela regra de Gurvich; VµP e VMP: Volumes de Microporos e Mesoporos por t-plot; WµP: Tamanhos modais de microporos; WMP1: Tamanhos modais de mesoporos primários; WMP2: Tamanhos modais de mesoporos secundários.

Ao analisar as propriedades texturais, uma clara redução na área superficial específica (SBET) e no volume total de poros (VTP) pode ser encontrada para as amostras impregnadas, o que pode ser explicado pelo preenchimento dos poros pela espécie ZnAl2O4. Essa redução é mais acentuada à medida que aumenta a porcentagem de espinélio disperso, cuja dispersão na fase H-BEA diminui significativamente com o aumento do teor de espinélio.

Há também uma redução pronunciada nos valores de VµP, em comparação com os valores de VMP, indicando que os microporos são mais propensos a serem preenchidos durante a etapa de impregnação. Além disso, essas modificações nos parâmetros texturais da matriz zeólita, embora indiquem a conservação da porosidade bimodal para o sólido H-BEA, podem explicar os resultados obtidos pelo NH3-TPD, principalmente no que diz respeito ao número de sítios ácidos totais disponíveis no os materiais.

Além disso, são evidentes os altos valores de tamanho dos mesoporos primários (WMP1) e secundários (WMP2) para a amostra 2Zn/BEA. Os mesoporos secundários, em particular, podem ser destacados pelas numerosas aberturas na superfície externa e permitem melhor transporte de moléculas através dos sítios ativos intracristalinos (22,23).

*Avaliação do desempenho catalítico*

Ensaios de desidratação do glicerol em fase gasosa foram conduzidos durante 180 min para as amostras H-BEA, 2Zn/BEA, 5Zn/BEA e 10Zn/BEA. Os desempenhos catalíticos são apresentados na Figura 3-A. É possível observar a amostra 2Zn/BEA apresentou maior conversão ao longo da reação, bem como maior estabilidade dentre todos os catalisadores, com valor de conversão em 180 min igual a aproximadamente 90%, enquanto que os materiais H-BEA, 5Zn/BEA e 10Zn/BEA apresentaram respectivamente valores de conversão aproximados de 70, 43 e 18%.

**Figura 3.** (A) Conversão de glicerol obtida para os diferentes catalisadores durante 180 min: (a) H-BEA; (b) 2Zn/BEA; (c) 5Zn/BEA; e (d) 10Zn/BEA. (B) Seletividade do produto obtida em 180 min para catalisadores sintetizados.

Apesar da incorporação de 2% de espinélio de aluminato de zinco ter promovido uma melhor conversão e estabilidade em relação a amostra H-BEA, quando o teor de zinco é aumentado pra 5 e 10%, respectivamente, há uma piora significativa no desempenho catalítico. Isso pode estar associado à um bloqueio nos poros da zeólita pelo aumento das concentrações de espinélio, como evidenciado pelas caracterizações texturais e estão em conformidade com a análise NH3-TPD que mostrou uma diminuição nos sítios totais para as amostras 5Zn/BEA e 10Zn/BEA em comparação com o sólido 2Zn/BEA, além da redução dos sítios ácidos fortes dos materiais, o que indica que a disponibilidade maior destes sítios favorece o desempenho dos sólidos impregnados com espinélio e justificando os resultados obtidos para a amostra 2Zn/BEA.

Os desempenhos catalíticos observados também podem ser relacionados às suas propriedades texturais, especialmente pela redução da área superficial das amostras 5Zn/BEA e 10Zn/BEA, em comparação aos demais catalisadores e, principalmente pelo maior tamanho de mesoporos secundários na amostra 2Zn/BEA. Apesar do catalisador 2Zn/BEA possuir menor área superficial comparado a amostra H-BEA, apresentou melhores resultados de conversão e seletividade. Além dos ensaios envolvendo os sólidos impregnados e a matriz H-BEA, também se realizou uma avaliação da conversão de glicerol sobre ZnAl2O4 puro cujos resultados indicaram a ineficiência do espinélio sem a matriz zeolítica, com conversão de glicerol em 180 min de aproximadamente 1%, podendo ser considerado inativo. Assim, é possível destacar que apesar da fase de espinélio desempenhar papel crucial no ajuste da quantidade, força, distribuição dos sítios ácidos e propriedades texturais dos catalisadores, esta desempenha apenas papel secundário na desidratação do glicerol (13), visto que ele sozinho não apresenta resultados interessantes.

Finalmente, comparando-se os catalisadores H-BEA e 2Zn/BEA nota-se superioridade da amostra impregnada com 2% de espinélio o que indica que o aumento dos sítios ácidos de Lewis, combinados com a distribuição de força dos sítios ácidos e propriedades texturais adequadas promovem melhor desempenho catalítico aos catalisadores. A seletividade aos diferentes produtos obtidos em 180 min de reação é apresentada na Figura 3-B.

Os produtos da desidratação do glicerol em fase gasosa sobre os catalisadores sintetizados foram identificados por GC-MS. É possível observar a produção de acroleína, acetaldeído, acetol e álcool alílico. Conforme apontado na literatura, a seletividade dos produtos de glicerol convertidos depende diretamente das propriedades ácidas de um catalisador ou suporte, onde em sítios ácidos de Brønsted ocorre a formação de acroleína, enquanto que em sítios ácidos de Lewis ocorre a produção de acetol (5,24).

Como esperado, devido à presença de sítios de Brønsted na matriz zeolítica há a formação de acroleína como produto majoritário em todas as amostras, tendo sido o sólido H-BEA aquele que apresentou maior seletividade a este produto dentre todas as amostras. À medida que há incorporação de espinélio a base de aluminato de zinco aumenta, diminui-se a seletividade à acroleína, o que pode ser explicado pela redução dos sítios de Brønsted disponíveis bem como a redução da área superficial específica dos sólidos impregnados, conforme as análises texturais. Por outro lado, a incorporação de 2, 5 e 10% de espinélio de aluminato de zinco, respectivamente, favoreceu a produção de acetol devido ao aumento nos sítios de Lewis.

Além desses produtos há também a formação de acetaldeído, a qual pode ocorrer através de uma condensação aldólica reversa do intermediário hidroxipropaldeído gerado pela desidratação do grupo OH secundário do glicerol ou pela decomposição térmica do acetol (25,26). É importante destacar que todas as vias de desidratação do glicerol em fase gasosa ocorrem simultaneamente e com energias de ativação relativamente próximas. Assim, a obtenção dos produtos acetol, acroleína e acetaldeído pode ser atribuída à abundância de sítios ácidos de força moderada na superfície dos catalisadores (27).

Além destes três produtos, também se obteve álcool alílico. A obtenção de álcool alílico pode ocorrer através da hidrogenação direta de acroleína com hidrogênio molecular ou através da transferência de hidrogênio a partir do glicerol e outros intermediários formados na reação como doadores de hidrogênio (3,28). Neste trabalho, como não foi introduzido nenhum hidrogênio molecular ao sistema de reação, a hidrogenação direta pode ser descartada. Em contrapartida, o mecanismo para formação de álcool alílico a partir do glicerol utilizando-se catalisadores metálicos na ausência de hidrogênio molecular não está totalmente elucidada e parece depender do catalisador (7), além das diversas possibilidades do doador de hidrogênio, como o reagente glicerol e álcoois intermediários produzidos e H2 gerado pela decomposição do formaldeído *in-situ* (27).

Dentre os catalisadores sintetizados, o sólido 2Zn/BEA apresentou seletividade em aproximadamente 37% para álcool alílico obtendo melhor resultado dentre todas as amostras. Comparado aos demais materiais, a produção de álcool alílico no sólido 2Zn/BEA é largamente mais favorável, indicando que sua produção depende de um equilíbrio entre as propriedades físico-químicas do material. Em adição, o espinélio de aluminato de zinco possui caráter básico, podendo-se especular que a formação do álcool alílico deu-se diretamente nos sítios básicos dos materiais impregnados (6). Outro indicativo da presença dos sítios básicos nos materiais impregnados é a redução da seletividade à acroleína, uma vez que sua produção é desfavorecida em sítios básicos (12).

Assumindo-se que o álcool alílico é catalisado por sítios não ácidos através de uma reação de transferência de hidrogênio (3) pode-se afirmar que a basicidade relativamente baixa em comparação às demais amostras, associada à maior quantidade de sítios ácidos para a amostra 2Zn/BEA, foi crucial para a obtenção de maior seletividade a álcool alílico. Portanto, destaca-se para o material 2Zn/BEA, o aparecimento de sítios básicos, um equilíbrio adequado entre os sítios ácidos do catalisador, além de elevada área superficial e volume de mesoporos (6), especialmente os mesoporos secundários (WMP2). Além disso, é possível que a adição de 2% de espinélio de aluminato de zinco ao material H-BEA seja capaz de promover um ajuste na distribuição dos sítios ácidos, evitando assim a desidratação excessiva de glicerol e favorecendo a formação de álcool alílico através da reação de transferência de hidrogênio.

## Conclusões

Catalisadores contendo 2, 5 e 10% de espinélio de aluminato de zinco dispersos em Beta zeólita foram sintetizados com sucesso pelo método de impregnação incipiente. As caracterizações realizadas mostraram que a incorporação do espinélio provocou mudanças nas propriedades ácidas, ajustando a distribuição, tipo e força dos sítios ácidos, além de mudanças nas propriedades texturais em relação à matriz H-BEA pura. Os testes catalíticos para a desidratação do glicerol na fase gasosa durante 180 min mostraram melhor conversão de glicerol e produção de álcool alílico para o catalisador 2Zn/BEA, com seletividade de 37%. Esses resultados podem estar relacionados a um equilíbrio adequado entre os sítios ácido-base, maior área superficial e maior tamanho dos mesoporos secundários em comparação com outros materiais impregnados. Assim, os resultados mostram vários insights sobre reações de superfície para a conversão de glicerol em álcool alílico usando catalisadores à base de zeólita beta modificada com aluminato de zinco, resultados que podem auxiliar no projeto de novos catalisadores ativos e seletivos à produção de álcool alílico a partir da desidratação do glicerol em fase gasosa.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Agradecem também a Universidade Federal da Bahia e Universidade Federal de São Carlos pelas análises realizadas.

## Referências

1. A.J. Reynoso, J.L. Ayastuy, U. Iriarte-Velasco, M.A. Gutiérrez-Ortiz, *J. Environ. Chem. Eng.*,**2022,***10*,107402.
2. J. Kaur, A.K. Sarma, M.K. Jha, P. Gera, *Biotechnol. Reports*, **2020,** *27*, e00487.
3. A. Konaka, T. Tago, T. Yoshikawa, A. Nakamura, T. Masuda, *Appl. Catal. B Environ.*, **2014**, *146*, 267–273.
4. S. Basu, V. Shree, A.K. Sen, *J. Rare Earths*, **2022**, *40*,63–72.
5. G. Sánchez, J. Friggieri, C. Keast, M. Drewery, B.Z. Dlugogorski, E. Kennedy, M. Stockenhuber, *Appl. Catal. B Environ.*, **2014,** *152*, 117–128.
6. A. Kostyniuk, D. Bajec, P. Djinović, B. Likozar, *Chem. Eng. J.*,**2020**,397, 125430.
7. R. Almeida, M.F. Ribeiro, A. Fernandes, J.P. Lourenço, *Catal. Commun.*, **2019**, *127*, 20–24.
8. G. Sánchez, B.Z. Dlugogorski, E.M. Kennedy, M. Stockenhuber, *Appl. Catal. A Gen.*, **2016**,*509*,130–142.
9. T. Atchimarungsri, X. Gao, Q. Ma, J. Zhang, S.-B. Fan, F. He, J. Tian, P. Reubroycharoen, T. Zhao, ACS Sustain. *Chem. Eng.*, **2022**, 10, 11078–11087.
10. M. Dalil, M. Edake, C. Sudeau, J.-L. Dubois, G.S. Patience, *Appl. Catal.A Gen*., **2016**, *522*, 80–89.
11. Y.T. Kim, K.-D. Jung, E.D. Park, *Appl. Catal.* *A Gen*., **2011**, *393*, 275–287.
12. M. Dalil, D. Carnevali, M. Edake, A. Auroux, J.-L. Dubois, G.S. Patience, *J. Mol. Catal. A Chem*., **2016**, *421*, 146–155.
13. A.S.K. de Oliveira, A.M.S. Lopes, F.F. Barbosa, F.I. da Silva, J.A. de Sousa, L.A.M. Pontes, S.B.C. Pergher, T.P. Braga, *Mol. Catal.*, **2022**, *527*, 112414.
14. B.O. Dalla Costa, M.A. Peralta, C.A. Querini, *Appl. Catal.* *A Gen*., **2014**, *472*, 53–63.
15. L. Xie, Y. Chai, L. Sun, W. Dai, G. Wu, N. Guan, L. Li, *J. Energy Chem.*, **2021**, *57*, 92–98.
16. A.A. Da Silva, A. de Souza Gonçalves, M.R. Davolos, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2009**, *49*, 101–105.
17. A. Li, C. Huang, C.-W. Luo, W.-J. Yi, Z.-S. Chao, *RSC Adv.*,**2017**, *7*, 9551–9561.
18. A.L.C. Pereira, J.M. González-Carballo, F.J. Pérez-Alonso, S. Rojas, J.L.G. Fierro, M. do C. Rangel, *Top. Catal.*, **2011**, *54*,179–189.
19. M.Y. Nassar, I.S. Ahmed, I. Samir, Spectrochim. *Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*,**2014**, *131*, 329–334.
20. X. Duan, D. Yuan, X. Wang, H. Xu, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2005**, *35*, 221–224.
21. H. Wang, W. Xin, *Catal. Letters*, **2001**, *76*, 225–229.
22. A. Galarneau, F. Villemot, J. Rodriguez, F. Fajula, B. Coasne, *Langmuir*, **2014**, *30*, 13266–13274.
23. X. Chen, W. Dong, Y. Yao, L. Li, W. Hua, G. Zhuang, D. Zhao, S. Yan, W. Song, *Appl. Catal. B Environ.*,**2020**, *269*, 118756.
24. Z. Wang, L. Wang, Y. Jiang, M. Hunger, J. Huang, *ACS Catal.*, **2014**, *4*, 1144–1147.
25. G.S. Foo, D. Wei, D.S. Sholl, C. Sievers, *ACS Catal.*, **2014**, *4*, 3180–3192.
26. M.B. dos Santos, H.M.C. Andrade, A.J.S. Mascarenhas, *Microporous Mesoporous Mater.* , **2016**, *223*,105–113.
27. H. Lan, Q. Yao, Y. Zhou, B. Zhang, Y. Jiang, *Mol. Catal.*,**2020**, *498*, 111279.
28. Y. Liu, H. Tüysüz, C.-J. Jia, M. Schwickardi, R. Rinaldi, A.-H. Lu, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Commun.*,**2010**, *46*, 1238.