

Efeito da dessilicalização e da inserção de La na zeólita H-ZSM-5

Cindy Anne Zubacz Oliveira¹, Juliane Vieira Leodoro¹, Vinícius de Macedo¹, Cristiane Alves Pereira¹, Zuy Maria Magriotis^{1*}

¹Laboratório de Catálise e Biocombustíveis, Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, CEP: 37203-202, Lavras, Minas Gerais, MG, Brasil, *zuy@ufla.br.

Resumo/Abstract

RESUMO - Zeólitas H-ZSM-5 são materiais microporosos com sítios ácidos de Brønsted amplamente aplicados em catálise. Estratégias como dessilicalização e impregnação com metais visam ampliar sua acessibilidade e estabilidade. O presente estudo teve como objetivo analisar o efeito da modificação da zeólita H-ZSM-5 por meio de dessilicalização alcalina e impregnação com lantânio, visando o desenvolvimento de materiais hierarquicamente porosos com potencial para aplicações catalíticas. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e fisissorção de N₂. Os resultados mostraram que a dessilicalização promoveu a formação de mesoporos e aumento da área externa, com redução moderada da cristalinidade. A introdução de La³⁺ nas amostras dessilicalizadas resultou em materiais que mantiveram a estrutura hierárquica, com alterações nas bandas de FTIR atribuídas à interação do lantânio com os sítios ácidos. A combinação das modificações estruturais e químicas resultou em materiais com textura otimizada e estabilidade potencialmente superior, reforçando sua aplicabilidade em sistemas catalíticos que demandam difusão eficiente e alta atividade.

Palavras-chave: Zeólita HZSM-5, Dessilicalização, Lantânio, Catálise heterogênea,

ABSTRACT - HZSM-5 zeolites are microporous materials with Brønsted acid sites widely applied in catalysis. Strategies such as desilication and metal impregnation aim to enhance their structural stability and catalytic performance. This study aimed to analyze the effect of modifying HZSM-5 zeolite through alkaline desilication followed by lanthanum impregnation to develop hierarchically porous materials with potential for catalytic applications. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and nitrogen physisorption. The results showed that desilication promoted the formation of mesopores and increased the external surface area, with moderate reduction in crystallinity. The introduction of La³⁺ into the desilicated samples yielded materials that preserved the hierarchical structure, with FTIR band shifts attributed to interactions between lanthanum and acidic sites. The combination of structural and chemical modifications resulted in materials with optimized texture and potentially improved stability, reinforcing their applicability in catalytic systems requiring efficient diffusion and high activity.

Keywords: HZSM-5 zeolite, Desilication, Lanthanum, Heterogeneous catalysis.

Introdução

As zeólitas do tipo H-ZSM-5 são empregadas como catalisadores em processos catalíticos devido à sua acidez Brønsted, elevada estabilidade térmica e estrutura microporosa, características que favorecem sua aplicação em reações de isomerização, craqueamento e alquilação de aromáticos (1-4). Entretanto, sua limitação difusional tem motivado o desenvolvimento de materiais hierárquicos que combinem micro e mesoporos, visando maior atividade catalítica (5-7).

A dessilicalização é utilizada na geração de mesoporos em zeólitas, possibilitando a formação de estruturas hierárquicas com potencial para preservar a cristalinidade do material (8). Essa modificação tem apresentado bons resultados em condições específicas, favorecendo seletividade e estabilidade em reações de hidroisomerização e craqueamento (2, 3, 9).

Além da modificação estrutural, a introdução de metais na H-ZSM-5 tem sido utilizada para ajustar a acidez e o

desempenho catalítico. Estudos com a incorporação de Zr, La, V, entre outros, demonstraram que a presença desses metais pode promover um ajuste controlado das propriedades ácidas e redox, e em alguns casos diminuir a formação de coque no catalisador (10-15).

Em especial, a inserção de lantânio na H-ZSM-5 tem demonstrado potencial em estabilizar a estrutura da zeólita promovendo a formação de sítios redox, que facilitam reações de oxidação e permitem a conversão de poluentes orgânicos (16, 17). Esses efeitos melhoram a eficiência e a seletividade dos catalisadores, tornando-os promissores para aplicações em processos ambientais e industriais sustentáveis.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo caracterizar a zeólita H-ZSM-5 modificada por dessilicalização e introdução de lantânio, buscando compreender os efeitos dessas modificações sobre a estrutura cristalina, a acidez e as propriedades texturais do material. A discussão foca nas mudanças induzidas pela

introdução de mesoporos e pela incorporação de espécies metálicas, com o intuito de avaliar o potencial dessas alterações para aplicações catalíticas futuras.

Experimental

1. Procedimento de dessilicalização

A zeólita ZSM-5 na forma amoniacal e com SAR 58 foi fornecida pela Petrobrás e antes de qualquer procedimento foi calcinada a 550 °C por 5 h com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. A zeólita precursora foi nomeada como HZ.

O tratamento de dessilicalização para geração de mesoporosidade intracristalina na zeólita HZ foi realizado de forma adaptada da literatura, utilizando solução de NaOH (18, 19). Em um recipiente de polipropileno, contendo solução de NaOH (0,2 mol L⁻¹) a 85 °C, foi adicionada a zeólita HZ na proporção de 3,3 g_{zeólita}/100 mL_{solução}. A suspensão foi mantida sob agitação durante 1 h e em seguida foi resfriada rapidamente em um banho de gelo até a temperatura entre 15 °C e 20 °C. A amostra foi separada do meio líquido por meio de sucessivas lavagens feitas em centrífuga com água deionizada até o pH neutro. Após a separação, as amostras foram secas em estufa por 12 h a 85 °C resultando a zeólita na forma sódica (Na-ZSM-5).

2. Obtenção das zeólitas na forma ácida

O procedimento de troca iônica para obtenção da zeólita na forma protônica foi realizado de maneira adaptada da literatura (10, 20, 21). A zeólita Na-ZSM-5 foi adicionada em uma solução de 1 mol L⁻¹ de NH₄Cl numa proporção de 2 g_{zeólita}/100 mL_{solução}. O tratamento foi mantido por 1 h sob agitação a temperatura ambiente. De forma a obter um maior grau de troca entre os cátions Na⁺ pelos NH₄⁺ este processo foi repetido três vezes, sendo a zeólita separada da solução por centrifugação e depois colocada em contato com uma nova solução de NH₄Cl. Na última repetição, após a lavagem, a zeólita foi seca por 12 h a 85 °C e, por fim, submetida a tratamento térmico durante 5 h a 550 °C (5 °C min⁻¹) sob atmosfera de ar estático. Esta amostra foi nomeada como HZDS.

3. Incorporação de lantânio

A incorporação de lantânio nas amostras de zeólita foi realizada por meio do método de impregnação em estado sólido, adaptado da literatura (10, 22). As amostras (HZ e HZDS) foram secas previamente e utilizadas como suporte para incorporação de 5% em massa de lantânio, a partir do sal nitrato de lantânio (La(NO₃)₃·xH₂O), em pó. Cada matriz foi homogeneizada separadamente com o sal de lantânio em almofariz e pistilo de ágata por cerca de 15 minutos, até obtenção de uma mistura uniforme. As misturas resultantes foram submetidas a calcinação em mufla de ar estático a 550 °C, com rampa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ e tempo de residência de 5 horas, visando a decomposição do sal e a incorporação do lantânio na zeólita. As amostras resultantes foram nomeadas de acordo com o teor nominal de La como

5LaHZ (para a zeólita HZ) e 5LaHZDS (para a zeólita HZDS modificada).

4. Caracterização

4.1 Difratometria de raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku – Multiflex. Foi utilizado cobre como fonte geradora de raios X com comprimento de onda da radiação Cu K α de $\lambda = 0,154178$ nm. Os demais parâmetros de operação utilizados foram: a) tensão de 40 kV; b) corrente de 15 mA; c) intervalo de varredura entre 5 e 80° (2 θ); d) passo de 0,02° e e) velocidade do goniômetro de 10° min⁻¹. A identificação das fases cristalinas foi realizada comparando os difratogramas obtidos com os difratogramas da literatura e com dados catalogados nas bases de dados da *International Zeolite Association (IZA)*. O cálculo da cristalinidade relativa (C_{Rel}) da zeólita sem a presença de lantânio foi realizado conforme norma ASTM D5758:2015, método A (23). A área integrada dos picos foi obtida utilizando o software *OriginPro 2025* e a C_{Rel} foi calculada pela razão da área integrada dos picos de difração entre 22,0° e 25,0° pela área integrada do pico da amostra HZ, adotada como referência e considerada 100 % cristalina.

4.2 Análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As análises FTIR foram realizadas em modo de transmitância, utilizando um espectrômetro Bruker modelo Vertex 70v, com resolução de 4 cm⁻¹, acúmulo de 64 varreduras intervalo entre 4000 e 400 cm⁻¹. Para realizar a análise as amostras foram transformadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr). Para a preparação, KBr foi moído em almofariz de ágata, peneirado em peneira de 200 mesh, e a fração retida foi seca em estufa a 90 °C por, no mínimo, 24 horas. Inicialmente preparou-se uma mistura com 10% de amostra (m/m) para obter a concentração final desejada de 1% (m/m). As amostras foram homogeneizadas em almofariz ainda quente, prensadas sob alta pressão para formação de pastilhas e, em seguida, armazenadas em dessecador até a análise.

4.3 Fisissorção de nitrogênio

A análise das propriedades texturais das zeólitas foi realizada por adsorção física de nitrogênio (N₂), utilizando equipamento da marca Micromeritics modelo ASAP 2420, conforme descrito na literatura (10, 24). A distribuição do tamanho de poros foi obtida pelo método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH), aplicado à curva de adsorção, por ser apropriado para estimar o tamanho de mesoporos (2–50 nm) com base no modelo de condensação capilar. Já o volume de microporos e a área externa foram determinados pelo método *t*-plot de De Boer, que permite distinguir a contribuição da microporosidade da área externa da amostra, utilizando o modelo de adsorção em superfície plana proposto por Harkins–Jura como referência. O volume total de poros foi calculado com base no volume de nitrogênio adsorvido na pressão relativa $p/p_0 = 0,98$, e o

volume de mesoporos foi estimado pela diferença entre o volume total e o volume de microporos obtido pelo *t-plot*.

Resultados e Discussão

1. Difratomia de raios X

A identificação das fases cristalinas das amostras foi realizada por meio de DRX. Os difratogramas obtidos indicam que os materiais apresentam elevada cristalinidade, evidenciada pela presença de picos intensos e bem definidos. Na região de ângulo amplo (Fig. 1), foram observados dois picos característicos na faixa de $2\theta = 7^\circ$ – 10° , e outros três entre $2\theta = 22^\circ$ – 25° . Esses sinais são atribuídos à estrutura da zeólita do tipo MFI, correspondendo aos planos cristalográficos (1 0 1), (0 2 0), (5 0 1), (1 5 1) e (3 0 3), em conformidade com a base de dados cristalográficos da *International Zeolite Association* (IZA) e com os dados reportados na literatura (2,3,8-10,25,26).

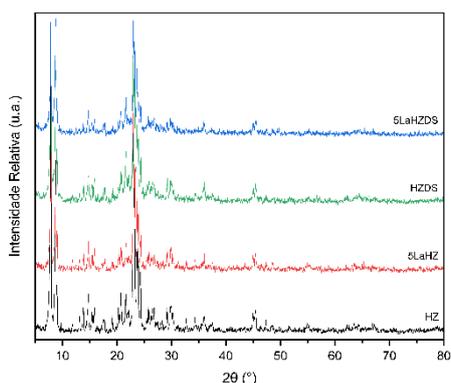


Figura 1. Difratomas de raios X das amostras HZ, 5LaHZ, HZDS e 5LaHZDS,

Ao ampliar a região de $2\theta = 7,0$ – $10,0^\circ$ (Fig. 2), verifica-se que todos os materiais mantêm os picos característicos da MFI.

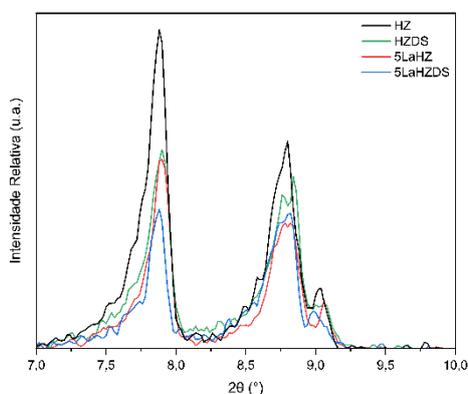


Figura 2. Difratomas de raios X na região entre 7,0 e 10,0° (2θ).

A dessilicalização (HZDS) provoca um ligeiro deslocamento e alargamento dos picos, sugerindo uma leve distorção da estrutura cristalina, provavelmente devido à remoção de silício das paredes dos canais (24, 27). A impregnação com lantânio também mostra redução de intensidade e alargamento dos picos. A menor intensidade dos picos pode ainda estar associada à deposição de óxidos de lantânio amorfos ou parcialmente cristalinos, dificultando a difração coerente dos raios X (10, 28, 29). Não foram observados picos de difração referentes a presença de estruturas cristalinas pertencentes ao óxido de lantânio, sugerindo boa dispersão do metal pela superfície da zeólita causada pelo método de impregnação.

Na região de $2\theta = 22,0$ – $25,0^\circ$ (Fig. 3), observa-se mais claramente a redução na intensidade dos picos para as amostras modificadas. A sequência decrescente de intensidade sugere que a dessilicalização causa perturbação estrutural (10).

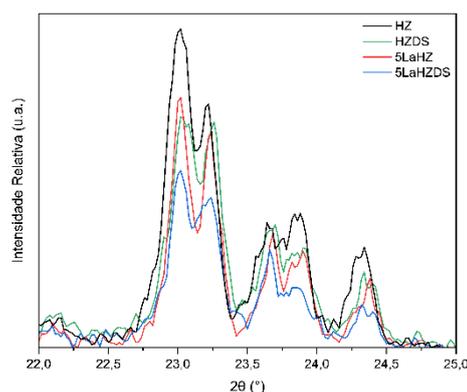


Figura 3. Difratomas de raios X na região entre 22,0 e 25,0° (2θ).

Esse comportamento está em concordância com estudos prévios, que apontam a dessilicalização como um processo que, embora aumente a mesoporosidade e difusividade da zeólita, compromete em parte a ordem cristalina da estrutura MFI (27, 30).

A cristalinidade relativa foi determinada apenas para as amostras HZ e HZDS, visto que a presença de lantânio nas demais pode interferir na intensidade dos picos de difração, dificultando comparações diretas. De acordo com a norma ASTM D5758:2015, esse cálculo deve ser feito entre materiais de mesma composição, evitando distorções associadas à absorção diferencial dos elementos incorporados (23). Considerando a amostra HZ como referência, com cristalinidade de 100%, observou-se que a amostra HZDS apresentou valor de cristalinidade relativa de 77%. Esses dados indicam uma perda de aproximadamente 23% na cristalinidade após a dessilicalização, embora a estrutura MFI tenha sido preservada.

2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A análise FTIR foi utilizada para avaliar as alterações estruturais das amostras de zeólita ZSM-5 modificadas. As bandas características em 450, 550 e 790 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de flexão dos grupos SiO_4 e AlO_4 da estrutura pentasil da zeólita, foram observadas em todas as amostras (Fig. 4).

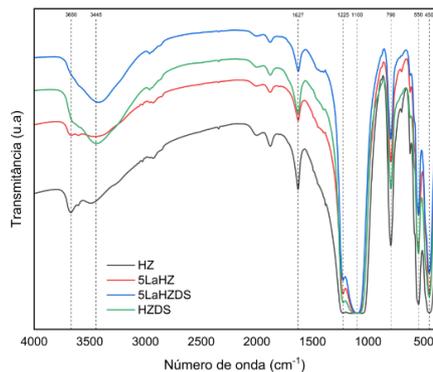


Figura 4. Espectros de FTIR das amostras HZ, HZDS, 5LaHZ e 5LaHZDS.

No entanto, após o processo de dessilicalização (HZDS), observou-se uma diminuição na intensidade dessas bandas, indicando perda parcial de cristalinidade, em conformidade com o que foi relatado para zeólitas submetidas ao tratamento alcalino (31).

A banda associada à água adsorvida (1627 cm^{-1}) apresentou variações de intensidade, indicando modificações na capacidade de adsorção superficial devido à presença de La^{3+} , efeito relacionado à alteração da hidrofobicidade e redistribuição dos sítios ácidos (32, 33).

As bandas de estiramento assimétrico Si–O–Si (1100 e 1225 cm^{-1}) mostraram pequenas alterações de forma e intensidade nas amostras modificadas, podendo ser atribuídas à criação de defeitos estruturais e à interação direta entre La^{3+} e a matriz zeolítica (31, 32).

3. Fisissorção de Nitrogênio

A análise de fisissorção de N_2 a -196°C foi utilizada para caracterizar as propriedades texturais das amostras HZ, HZDS, 5LaHZ e 5LaHZDS. As isotermas obtidas, apresentadas na Figura 5, foram classificadas como do tipo I para as zeólitas HZ e 5LaHZ e como uma combinação entre tipo I e IV para as zeólitas HZDS e 5LaHZDS. , segundo a IUPAC (36) em razão do aumento gradual da adsorção em pressões relativas intermediárias ($P/P_0 > 0,4$) e da presença de laços de histerese alongados, sem fechamento definido. Esse comportamento é típico de materiais microporoso e micro/mesoporosos. Isotermas do

tipo I e IV são comumente encontradas após tratamentos de dessilicalização. A forma das isotermas, aliada ao volume adsorvido expressivamente maior nas amostras dessilicalizadas indica o desenvolvimento de uma estrutura hierárquica de poros

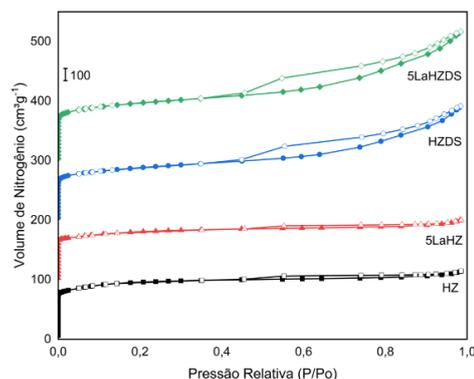


Figura 5. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a -196°C . Os gráficos foram deslocados em $100\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ verticalmente para melhor visualização.

A amostra HZ apresentou comportamento compatível com materiais microporosos, com elevada adsorção de N_2 em pressões relativas (P/P_0) $< 0,1$ e sem evidência de mesoporosidade interpartícula. A zeólita HZDS exibiu um aumento expressivo no volume adsorvido e um laço de histerese característico de mesoporos gerados pela extração seletiva de silício da estrutura zeolítica (37, 38). A incorporação de La na zeólita HZ e HZDS não gerou modificações consideráveis nas características das isotermas obtidas.

A curva de distribuição de diâmetros de poros (CDDP) obtida pela equação de BJH (Fig. 6) mostra que a amostra HZ exibiu distribuição praticamente nula na faixa de mesoporos, confirmando sua natureza microporosa.

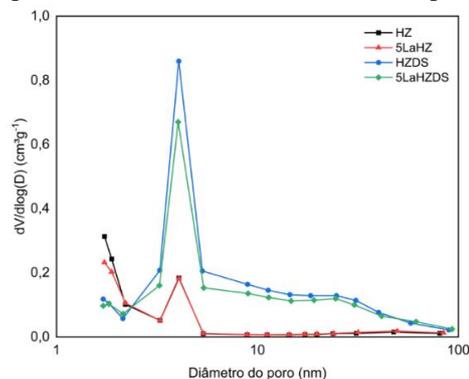


Figura 6. Curva de distribuição de diâmetros de poros obtida pela equação de BJH na adsorção de N_2 . Eixo X em escala logarítmica para melhor visualização da distribuição de mesoporos na faixa de 2–50 nm.

A amostra 5LaHZ apresentou CDDP semelhante ao da zeólita HZ, indicando que o método de impregnação de lantânio não resultou em modificações nos diâmetros de poros. Em contraste, a amostra HZDS apresentou um pico acentuado centrado entre 2 e 4 nm, evidenciando a formação de mesoporos estreitos pela dessilicalização alcalina. Já a amostra 5LaHZDS manteve uma distribuição semelhante, com leve redução no volume máximo, sugerindo que a impregnação com La^{3+} não comprometeu a estrutura mesoporosa gerada. Esses resultados confirmam o sucesso da modificação estrutural para gerar porosidade hierárquica.

Os parâmetros texturais apresentados na Tabela 1 evidenciam de forma quantitativa os efeitos da dessilicalização e da impregnação de lantânio sobre a estrutura porosa das zeólitas.

Tabela 1. Propriedades texturais das amostras HZ, HZDS, 5LaHZ e 5LaHZDS obtidas por adsorção de N_2 a -196°C .

| Amostra | V_{Micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | V_{Meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | V_{Total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | Área Externa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) |
|---------|---|--|---|--|
| HZ | 0,0578 | 0,1178 | 0,1756 | 179,3 |
| 5LaHZ | 0,0662 | 0,0928 | 0,1590 | 122,5 |
| HZDS | 0,0514 | 0,2852 | 0,3366 | 201,4 |
| 5LaHZDS | 0,0521 | 0,2436 | 0,2957 | 168,4 |

V_{micro} = volume de microporos calculado pelo método t-plot de De Boer

V_{meso} = volume de mesoporos determinado pela diferença entre o volume total e o volume de microporos

V_{Total} = volume total de poros obtido a partir do ponto de adsorção a $P/P_0 \approx 0,98$

Área Externa = Área superficial externa determinada pelo t-plot com base no modelo de Harkins-Jura

A amostra HZ, não modificada, apresenta volume de microporos de $0,0578 \text{ cm}^3/\text{g}$ e uma área externa de $179,3 \text{ m}^2/\text{g}$, típica de materiais microporosos. Com a impregnação de 5% de lantânio a zeólita 5LaHZ obteve uma leve redução no volume total adsorvido de 10%. Essa redução pode ser atribuída à localização do La na superfície externa da zeólita pois percebe-se a redução concomitante da área externa em torno de 31%. Percebe-se que não ocorreu o entupimento ou exclusão dos microporos originais da zeólita HZ pois não ocorreu a diminuição do volume de microporos devido a presença de 5% de La. Esse resultado está em acordo com o DRX sugerindo uma boa dispersão do metal pela superfície externa (40).

A amostra HZDS, submetida à dessilicalização alcalina, apresentou aumento expressivo do volume total de poros ($0,3366 \text{ cm}^3/\text{g}$), com destaque para o volume de mesoporos ($0,2852 \text{ cm}^3/\text{g}$), e uma elevação acentuada da área externa ($201,42 \text{ m}^2/\text{g}$), confirmando a eficácia da modificação na

geração de mesoporos e na criação de uma estrutura hierárquica (38). Já na zeólita 5LaHZDS, o volume de mesoporos ($0,2436 \text{ cm}^3/\text{g}$) e área externa ($168,42 \text{ m}^2/\text{g}$), diminuiu indicando que o La tende a ocupar os mesoporos gerados pela dessilicalização, sem comprometer os microporos, visto que variação do valor de V_{micro} foi irrelevante em relação às zeólitas HZDS e HZ. De fato, a introdução de lantânio não comprometeu significativamente a porosidade gerada pela dessilicalização.

Conclusões

A modificação da zeólita HZ-SM-5 por dessilicalização e impregnação com lantânio resultou em materiais com porosidade hierárquica e propriedades otimizadas. A dessilicalização aumentou o volume de mesoporos de $0,1178 \text{ cm}^3/\text{g}$ para $0,2852 \text{ cm}^3/\text{g}$ e a área externa de $179,26 \text{ m}^2/\text{g}$ para $201,42 \text{ m}^2/\text{g}$, apesar da redução da cristalinidade para 77%. A introdução de 5% de La^{3+} promoveu interações com os sítios ácidos, e a amostra 5LaHZDS manteve boa mesoporosidade ($0,2436 \text{ cm}^3/\text{g}$) e alta área externa ($168,42 \text{ m}^2/\text{g}$). Esses resultados evidenciam o potencial dos materiais modificados para aplicações catalíticas que requerem maior difusão e estabilidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPEMIG, CNPq e CAPES pelo suporte financeiro; ao Laboratório Multiusuário de Análises Instrumentais da UFLA pelas análises de FTIR, ao Centro de Inovações em Materiais Sustentáveis/UFLA pelas análises de DRX, a FINEP pelo fornecimento dos equipamentos e ao Laboratório de Catálise/INT pela realização das análises de adsorção de N_2 .

Referências

1. A. Zachariou; A. P. Hawkins; R. F. Howe; J. M. S. Skakle; N. Barrow; P. Collier; D. W. Nye; R. I. Smith; G. B. G. Stenning; S. F. Parker; D. Lennon. *ACS Physical Chem. Au.* **2023**, *3*, 74-83.
2. F. Jokar; S. M. Alavi; M. Rezaei. *Fuel.* **2022**, *324*, 124511.
3. P. Del Campo; M. T. Navarro; S. K. Shaikh; M. D. Khokhar; F. Aljumah; C. Martínez; A. Corma. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 11878-11891.
4. L. Trullemans; S. F. Koelewijn; I. Boonen; E. Cooreman; T. Hendrickx; G. Preegel; J. V. Aelst; H. Witters; M. Elskens; P. V. Puyvelde, M. Dusselier; B. F. Sels. *Nat. Sustain.* **2023**, *6*, 1693-1704.
5. J. Wang; X. Guo; Y. Shi; R. Zhou. *J. Environ. Sci.* **2021**, *107*, 87-97.
6. M. Zielinski; N. Matysiak; E. Janiszewska. *Molecules.* **2025**, *30*, 1030.

7. X. Xu; Y. Zhang; X. Li; X. Xia; H. Jiang; A. Toghan. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2021**, *315*, 110926.
8. F. Schmidt; M. R. Lohe; B. Büchner; F. Giordanino; F. Bonino; S. Kaskel. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2013**, *165*, 148-157.
9. A. Aloise; A. Marino; F. Dalena; G. Giorgianni; M. Migliori; L. Frusteri; C. Cannilla; G. Bonura; F. Frusteri; G. Giordano. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2020**, *302*, 110198.
10. V. Macedo; R. O. P. Lima D. H. Piva. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, *24*.
11. L. G. Possato; T. F. Chaves; W. H. Cassinelli; S. H. Pulcinelli; C. V. Santilli; L. Martins; *Catal. Today*. **2017**, *289*, 20-28.
12. X. Li; X. Zhang; S. Shao; L. Dong; J. Zhang; C. Hu; Y. Cai. *Bioresour. Technol.* **2018**, *259*, 191-197.
13. R. F. Resende; S. S. Vieira; N. A. V. Santos; A. Fernandes; M. F. Ribeiro; Z. M. Magriotis. *Catal. Today*. **2020**, *344*, 150-157.
14. I. M. S. Anekwe; B. Oboirien; Y. M. Isa; *Biofuels Bioprod. Bioref.* **2024**, *18*, 686-700.
15. D. S. Silva, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2022.
16. O. Assila; O. Barros; A. M. F. Fonseca; P. Parpot; O. S. G. P. Soares; M. F. R. Pereira; F. Zerrouq; A. Kherbeche; E. Rombi; T. Tavares; I. C. Neves. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2023**, *349*, 112422.
17. Y. Yang; H. Zhu; X. Xu; L. Bao; Y. Wang; h. Lin; C. Zheng. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2021**, *324*, 111289.
18. D. Verboekend; S. Mitchell; M. Milina; J. C. Groen; J. Pérez-Ramírez. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *115*, 14193-14203.
19. J. C. Groen; J. A. Moulijn; J. Pérez-Ramírez. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2121-2131.
20. R. Barakov; N. Shcherban; P. Yaremov; V. Solomakha; A. Vyshnevskyy; V. Ilyin. *J. Porous Mater.* **2016**, *23*, 517-528.
21. Q. Wang; S. Xu; J. Chen; Y. Wei; J. Li; D. Fan; Z. Yu; Y. Qi; Y. He; S. Xu; C. Yuan; Y. Zhou; J. Wang; M. Zhang; B. Su; Z. Liu. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 21479-21491.
22. M. J. Cordon; J. Zhang; N. Samad; J. W. Harris; K. A. Unocic; M. Li; D. Liu; Z. Li. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 5702-5707.
23. American Society for Testing and Materials. ASTM D5758:2015. United States, 2015.
24. J. Groen; L. A. A. Peffer; J. A. Moulijn; J. Pérez-Ramírez. *Microporous and Mesoporous Mater.* **2004**, *69*, 29-34.
25. Z. Diao; L. Wang; X. Zhang; G. Liu. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *135*, 452-460.
26. IZA Database of Zeolite Structures. Disponível em: <https://www.iza-structure.org/databases/> (acessado em 25 abr. 2025).
27. J. C. Groen; J. A. Moulijn; J. Pérez-Ramírez. *Microporous and Mesoporous Mater.* **2005**, *87*, 153-161.
28. R. Jonsson; P. H. Ho; A. Wang; M. Skoglundh; L. Olsson. *Catalysts*. **2021**, *11*, 635.
29. T. C. Hoff; R. Thilakaratne; D. W. Gardner; R. C. Brown; J.-P. Tessonnier. *J. Phys. Chem. C*. **2016**, *120*, 20103-20113.
30. M. Milina; S. Mitchell; N.-L. Michels; J. Kenvin; J. Pérez-Ramírez. *J. Catal.* **2013**, *308*, 398-407.
31. M. Dauda; W. Song; X. Tang; Y. Li. *ACS Omega*. **2020**, *5*, 29432-29442.
32. M. F. Ali; A. M. Saeed; H. Al-Muhtaseb; M. A. Al-Ali; M. A. Soliman; S. A. Al-Khattaf. *Front. Chem.* **2024**, *12*, 1368595.
33. X. He; Y. Li; Q. Zhang; M. Fang; B. Jiang; Y. Liu; H. Wang; Z. Sun. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2023**, *11*, 9143-9152.
34. N. S. Resende; T. A. L. Oliveira; A. S. Reis; A. M. S. Machado; L. P. R. Profeti; M. F. Ribeiro. *Catal. Today*. **2020**, *357*, 552-563.
35. S. S. Vieira; N. A. V. Santos; A. Fernandes; M. F. Ribeiro; R. F. Resende. *Bioresour. Technol.* **2013**, *133*, 248-255.
36. M. Thommes; K. Kaneko; A. V. Neimark; J. P. Olivier; F. Rodriguez-Reinoso; J. Rouquerol; K. S. W. Sing. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051-1069.
37. M. Zieliński; N. Matysiak; E. Janiszewska. *Molecules*. **2025**, *30*, 1030.
38. D. Verboekend; J. Pérez-Ramírez. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 879.
39. C. Mendoza; C. Manrique; A. Echavarría. *RSC Adv.* **2024**, *14*, 26760-26774.
40. H. Hasanudin; F. Wibowo; Y. S. Nugraha; R. F. Suwandi; T. Yuwono; S. Darmokoemo; S. Ismadji. *ACS Omega*. **2022**, *7*, 38923-38932.