

## Impregnação de $\text{WO}_3$ em \*BEA hierarquizada para aplicação em desidratação de etanol

Deborah S. Valadares<sup>1</sup>, Roberto C. Fernandes<sup>1</sup>, Willian H. R. Carvalho<sup>1</sup>, José A. Dias<sup>1</sup>, Sílvia C. L. Dias<sup>1\*</sup>.

<sup>1</sup>Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Campus Darcy Ribeiro, Universidade de Brasília, 70910-900, Brasília-DF, Brasil. \*Email: scdias@unb.br

### Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

**RESUMO** - Este estudo investigou a hierarquização da zeólita \*BEA usando uma solução de hidróxido de sódio 0,2 M seguida por ácido clorídrico 0,5 M (T-NaOH/HCl). Além disso, trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) foi impregnado em diferentes porcentagens (5, 10, 15 e 20% m/m) nos materiais hierarquizados. Posteriormente, as zeólitas modificadas foram usadas como catalisadores na desidratação de etanol (250 °C). O tratamento de hierarquização aumentou a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (de 25 para 39) e diminuiu o tamanho médio dos domínios cristalinos (de 13 para 10 nm), gerando mais mesoporos e maior volume total de poros. Análises de MAS RMN de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$  revelaram que o tratamento com T-NaOH/HCl aumentou levemente os ambientes tetraédricos de Al. O catalisador 10%  $\text{WO}_3$  suportado em T-NaOH/HCl produziu 94 % de conversão na reação de desidratação de etanol com seletividade de 89% para etileno. Após 50 injeções de etanol, a conversão foi de 90% e 85% de seletividade para etileno, indicando melhores resultados em relação a zeólita HB (96% conversão no pulso 1 e 88% no pulso 50), com seletividade para etileno de 95% (pulso 1) e 72% (pulso 50).

**Palavras-chave:** zeólita \*BEA hierarquizada, trióxido de tungstênio, desidratação de álcoois.

**ABSTRACT** - This study investigated the hierarchical structuring of \*BEA zeolite using a solution of 0.2 M sodium hydroxide followed by 0.5 M hydrochloric acid (T-NaOH/HCl). Additionally, tungsten trioxide ( $\text{WO}_3$ ) was impregnated at different mass percentages (5, 10, 15, and 20 wt.%) on the hierarchized materials. Subsequently, the modified zeolites were used as catalysts in the dehydration of ethanol (250 °C). The hierarchization treatment increased the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio (from 25 to 39) and decreased the average size of crystal domains (from 13 to 10 nm), generating new mesopores and total pore volumes. MAS NMR analyses of  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  revealed that T-NaOH/HCl treatment slightly increased the Al tetrahedral environments. The 10%  $\text{WO}_3$  catalyst supported on T-NaOH/HCl produced 94% conversion in the ethanol dehydration reaction with 89% selectivity for ethylene. After 50 ethanol injections, the conversion was 90% and 85% selectivity for ethylene, indicating better results compared to HB zeolite (96% conversion in pulse 1 and 88% in pulse 50), with 95% (pulse 1) and 72% (pulse 50) selectivity for ethylene.

**Keywords:** hierarchized \*BEA zeolite, tungsten trioxide, alcohol dehydration

### Introdução

O ano de 2023 foi marcado por recordes de produção e consumo após a pandemia de COVID-19. O consumo de petróleo bruto, por exemplo, ultrapassou pela primeira vez na história a marca de 100 milhões de barris por dia e o uso de gasolina, diesel e querosene de aviação também retornou aos níveis de 2019 (1). Devido à alta demanda atual, as refinarias têm buscado maximizar a produção de produtos químicos e minimizar o consumo de energia. Zeólitas, como USY e ZSM-5, são amplamente utilizadas em aplicações de craqueamento catalítico, o que torna os estudos voltados para alta performance e seletividade desses materiais de grande interesse industrial (2). A zeólita \*BEA, sintetizada pela primeira vez em 1967 pela Mobil Oil Corporation, apresenta poros largos, alto teor de sílica e é descrita como um adsorvente de alta atividade catalítica (3). É um material com uma estrutura tridimensional composta por canais intersectados, microporos largos (0,55 x 0,55 nm, ao longo do plano [001], e 0,66 x 0,67 nm, ao longo do plano [100],

formados por anéis de 12 membros e uma razão Si/Al típica entre 12 e 30 (4). Essa zeólita possui intercrescimento com diversos polimorfos distintos, mas intimamente relacionados, incluindo o polimorfo A quiral e os polimorfos B e C aquirais (5). Um dos desafios atuais refere-se ao desenvolvimento de materiais zeolíticos com estruturas hierárquicas de poros de modo a combinar as propriedades intrínsecas das zeólitas com a facilidade de difusão proporcionada pela mesoporosidade. Em adição, a introdução de novos sítios cataliticamente ativos, tais como óxidos metálicos têm sido impregnados em zeólitas a fim de reduzir o acúmulo de coque nos sítios ativos (6).

Dentre os óxidos metálicos,  $\text{WO}_3$  pode atuar como um fotocatalisador, facilitando reações como a degradação de poluentes orgânicos na água, na oxidação de hidrocarbonetos e pode ser usado como material de suporte de catalisadores, onde a sua morfologia, estruturas e acidez desempenham papel crucial (7).

Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho foi preparar a zeólita \*BEA com estrutura hierárquica de poros utilizando metodologia pós-síntese através de tratamento com hidróxido de sódio seguido por ácido clorídrico (T-NaOH-HCl). A zeólita \*BEA hierárquica foi impregnada com trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), visando a introdução de sítios ácidos cataliticamente ativos para aplicação em reação de desidratação de etanol a 250 °C. Para avaliar a estrutura dos materiais modificados foram empregadas as técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FT-IR), análise de poros e área superficial, ressonância magnética nuclear em estado sólido com rotação no ângulo mágico (RMN-MAS) de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$ , além da adsorção gasosa de piridina seguida de análise por FT-IR. Os catalisadores foram aplicados na reação de desidratação de etanol.

## Experimental

### *Preparação dos catalisadores.*

A zeólita  $\text{NH}_4\text{BEA}$  da Zeolyst International (CP814E, razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ ), foi calcinada (8 h a 550 °C) para gerar a forma protônica (HB), a qual sofreu hierarquização com soluções básicas e ácidas: a HB foi tratada com uma solução de hidróxido de sódio 0,2 M (97%, Aldrich) sob agitação magnética (4 h a 75 °C). A seguir, a mistura foi lavada com água deionizada (1 h a 75 °C) e o material resultante foi tratado com uma solução de ácido clorídrico 0,5 M (37%, Aldrich) nas mesmas condições do tratamento básico. O material foi lavado novamente e a zeólita resultante foi seca (12 h a 120 °C) e calcinada (8 h a 550 °C). A inserção de óxido de tungstênio nos materiais hierarquizados da zeólita \*BEA foi obtida por impregnação aquosa. As amostras foram secas (4h a 200 °C) sob vácuo para remoção de moléculas de água adsorvidas. Posteriormente, a massa dos materiais secos foi medida e, com base nesses dados, a quantidade de tungstato de amônio  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$  (99,99%, Aldrich) a ser usada (5, 10, 15 e 20% (m/m)) foi determinada. As soluções contendo tungstênio e zeólita foram colocadas sob agitação magnética a 90 °C até a completa evaporação do solvente. Por fim, os materiais resultantes foram mantidos secos em estufa (12 h a 120 °C), seguido de calcinação (8 h a 550 °C).

### *Caracterização/reação.*

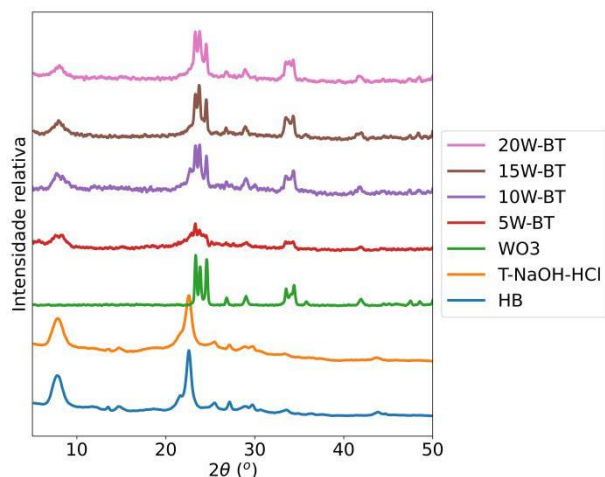
Os dados de difração de raios X (DRX) foram obtidos utilizando um difratômetro de pó (Panalytical Empyrean) que emite radiação de um tubo de cobre ( $K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ), a 40 kV e 45 mA, com uma taxa de varredura de 2° por minuto (faixa de  $2\theta$  de 2° a 60°, com incremento de 0,02°). A cristalinidade (%C) foi obtida pela comparação do padrão

de XRD da HB padrão, calculada pela integração da área sob os picos ( $2\theta = 5$  a 60°). Todos os espectros de infravermelho foram adquiridos em um espectrômetro FT-IR (Thermo Scientific, Nicolet, modelo 6700), com 512 varreduras e resolução espectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , na faixa de 4000 a  $430 \text{ cm}^{-1}$ , utilizando 0,6% em massa do catalisador diluído em pastilhas de KBr secas (> 99%, Merck). Os dados texturais foram obtidos por fisssorção gasosa de  $\text{N}_2$  a -196 °C em um analisador Micromeritics (modelo ASAP 2020C). Antes da análise, as amostras foram desgaseificadas com evacuação (pressão alvo de 50  $\mu\text{m Hg}$ ) a 300 °C por 4 horas. As equações de BET (Brunauer, Emmet e Teller) no intervalo  $p/p_0 = 0$  a 0,1; t-Plot e BJH (Barrett, Joyner e Halenda) foram utilizadas para descrever as isotermas experimentais. Espectros de ressonância magnética nuclear em estado sólido foram adquiridos com rotação de ângulo mágico (MAS RMN) em um espectrômetro (Bruker, modelo Avance III HD Ascend, 14,1 T, 600 MHz para  $^1\text{H}$ ) usando sondas CP/MAS de 2 ou 4 mm. Cada catalisador foi empacotado em rotor de zircônia e parâmetros de calibração específicos foram adotados para cada núcleo: (i) MAS RMN de  $^{27}\text{Al}$  (156,4 MHz); taxa de rotação de 10 kHz; duração do pulso de 0,4  $\mu\text{s}$  ( $\pi/20$ ); intervalo de 1 s entre os pulsos; 2000 aquisições; referência externa  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  ( $\delta = 0 \text{ ppm}$ ); (ii) MAS RMN de  $^{29}\text{Si}$  (119,3 MHz); taxa de rotação de 10 kHz; duração do pulso de 4,25  $\mu\text{s}$  ( $\pi/2$ ); intervalo de 20 s entre os pulsos; 3072 aquisições; referência externa  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  ( $\delta = 0 \text{ ppm}$ ). As reações de desidratação de etanol (99,5%, Dinâmica) foram avaliadas por três injeções de álcool sob 10 mg de catalisador em um microrreator de pulso acoplado a um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama (Shimadzu GC-FID, modelo 2010), equipado com uma coluna Shimadzu CBP1 PONA (M50-042, 50 m x 0,15 mm x 0,33  $\mu\text{m}$ ). As reações foram realizadas à temperatura de 250 °C sob as seguintes condições: volume de injeção de álcool: 0,5  $\mu\text{L}$ ; pressão: 95,6 kPa; fluxo total: 6 mL/min; fluxo da coluna: 0,1 mL/min; velocidade linear: 6,4 cm/s; fluxo de purga: 1 mL/min; taxa de divisão: 49; temperatura da coluna: 35 °C; temperatura da chama: 250 °C.

## Resultados e Discussão

A zeólita \*BEA apresentou picos de DRX tanto largos como estreitos compatíveis com a desordem estrutural relacionadas a falhas de empilhamento da rede cristalina devido ao intercrescimento de dois polimorfos com proporções similares (44% do polimorfo quiral e 56% do polimorfo aquiral B). Os principais picos foram identificados em  $2\theta = 7,80^\circ$  referente ao plano cristalográfico (101) e em  $22,50^\circ$  referente ao plano (116) (Figura 1) (3,4). Os materiais modificados não apresentaram desvios significativos em relação a HB, indicando a preservação da estrutura cristalina. Cálculos de

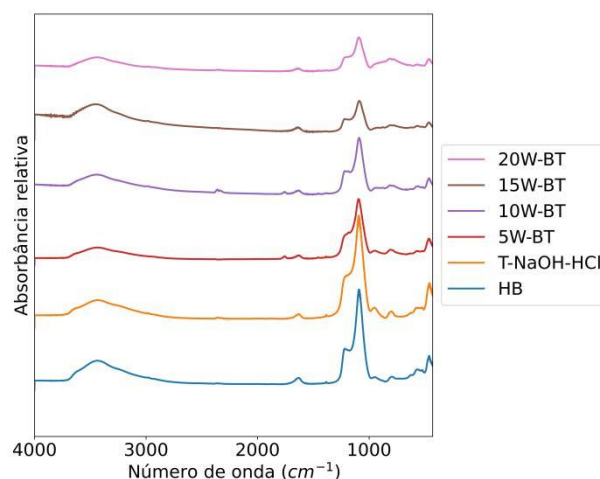
cristalinidade relativa em relação a área total de todos os picos característicos indicaram um decréscimo de 15% de cristalinidade após o tratamento com T-NaOH-HCl. A adição do  $\text{WO}_3$  resultou em uma queda de cristalinidade entre 20 e 30% em relação a HB. No entanto, a adição de um metal extra em altas concentrações ( $> 10\%$  m/m) pode evitar um colapso severo da estrutura zeolítica, já que o metal pode ocupar ninhos de silanóis. O material calcinado ( $550^\circ\text{C}$ ) após a impregnação de  $\text{WO}_3$  apresentou coloração amarelo esverdeada referente a fase monoclinica do  $\text{WO}_3$ , sendo possível identificar os picos característicos em  $2\theta \sim 23-25^\circ$  referente ao plano (111) e em  $33-34^\circ$  associado aos planos (111) e (002), os quais aumentam de intensidade com o aumento da quantidade de  $\text{WO}_3$  suportado na \*BEA. Observou-se uma redução do tamanho médio de domínio cristalino de 13 para 10 nm após a hierarquização.



**Figura 1.** Padrões de DRX de HB, T-NaOH-HCl,  $\text{WO}_3$  puro e amostras impregnadas com 5, 10, 15 e 20 % m/m de  $\text{WO}_3$ .

Resultados de infravermelho (FT-IR) indicaram a presença da vibração assimétrica externa do tetraedro  $\text{SiO}_4$  em aproximadamente  $1220\text{ cm}^{-1}$  para todos os materiais (Figura 2). A banda em  $1092\text{ cm}^{-1}$  referente a vibração assimétrica entre os átomos tetraédricos (T, Si or Al) e os átomos de oxigênio (ligações O-T-O) apresentaram um leve aumento para valores de  $1098$  e  $1097\text{ cm}^{-1}$  em concordância com o aumento da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (de 25 para 39) devido a hierarquização da estrutura zeolítica (8). A banda em torno de  $940\text{ cm}^{-1}$  corresponde a superposição das vibrações da ligação Si-O e W=O. As bandas de absorção em torno de  $626$  e  $571\text{ cm}^{-1}$  correspondem as vibrações dos anéis de 5 e 6 membros da zeólita \*BEA, indicando uma leve modificação na estrutura zeolítica após a impregnação de  $\text{WO}_3$ . Espectros de infravermelho preparados com nujol indicaram a presença de uma banda em  $3610\text{ cm}^{-1}$  endereçada aos grupos hidroxilas em ponte [Si-O(H)-Al] e em  $3650\text{ cm}^{-1}$  a presença de Al-OH extra-rede (9,10). Uma

maior relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  corresponde a um tamanho menor de célula unitária e, portanto, a ângulos de DRX maiores, de  $2\theta = 22,52^\circ$  (HB,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ ) para  $22,57^\circ$  (T-NaOH-HCl,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 39$ ).



**Figura 2.** Espectros de FT-IR das amostras HB, T-NaOH-HCl,  $\text{WO}_3$  puro e amostras impregnadas com 5, 10, 15 e 20 % m/m de  $\text{WO}_3$ .

Resultados da análise de propriedades texturais usando isotermas de adsorção/dessorção com  $\text{N}_2$  à  $-196^\circ\text{C}$  indicaram que todas as amostras apresentaram uma combinação das isotermas dos tipos I(a) e IV(a) com loop de histerese em pressões relativas mais altas ( $p/p_0 > 0.7$ ), o que indica a presença de estrutura mesoporosa secundária (Tabela 1). A área de mesoporos e o volume total de poros aumentaram após o tratamento (T-NaOH-HCl), enquanto a área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) e o volume de microporos diminuíram ( $V_{\text{Micro}}$ ), indicando um processo efetivo de hierarquização da zeólita HB. No entanto, a inclusão de aglomerados de  $\text{WO}_3$  nos poros da zeólita ocasionou a redução dos parâmetros texturais avaliados, observando-se que para 20W-NaOH ocorreu um aumento deles. Assim, pode-se inferir que a impregnação da zeólita HB após esses processos de hierarquização gera principalmente espécies de trióxido de tungstênio extra-estruturais em sua superfície, com a espessura da camada superficial dependente da carga de tungstênio, conforme apontado na literatura (10). Além disso, os dados texturais mostraram que as restrições difusionais foram atenuadas pelo acoplamento da microporosidade intrínseca a uma estrutura mesoporosa auxiliar de estruturas inter e intracristalinas. O modelo de dissolução de silício e alumínio é o principal mecanismo por trás dos ambientes químicos de Si e da formação de mesoporos (11).

**Tabela 1.** Parâmetros texturais para os catalisadores.

| Catalisador | S <sub>BET</sub> <sup>a</sup> | S <sub>Micro</sub> <sup>b</sup> | S <sub>Meso</sub> <sup>c</sup> | V <sub>Micro</sub> <sup>d</sup> | V <sub>p</sub> <sup>e</sup> |
|-------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| HB          | 649                           | 459                             | 188                            | 0,19                            | 0,85                        |
| T-NaOH-HCl  | 607                           | 387                             | 239                            | 0,16                            | 0,97                        |
| 5W-NaOH     | 367                           | 216                             | 152                            | 0,09                            | 0,65                        |
| 10W-NaOH    | 291                           | 193                             | 41                             | 0,09                            | 0,33                        |
| 15W-NaOH    | 214                           | 138                             | 26                             | 0,07                            | 0,24                        |
| 20W-NaOH    | 229                           | 130                             | 87                             | 0,07                            | 0,36                        |

a Área superficial específica obtida pelo método BET. O erro padrão (2σ) foi  $\pm 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

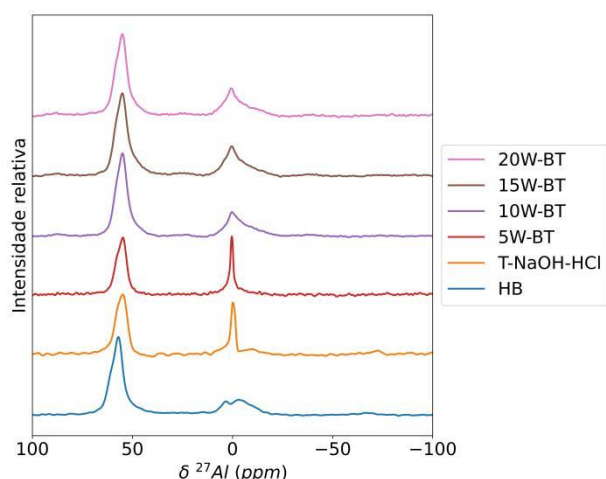
b Área de microporos obtida pelo método t-plot.

c Área de mesoporos obtida pelo método BJH.

d Volume de microporos obtido pelo método t-plot.

e Volume total de poros obtido pela quantidade de gás adsorvido em p/p0 = 0,98.

Nos espectros de MAS RMN de  $^{27}\text{Al}$ , todos os catalisadores apresentaram sinais em torno de -22 a 22 ppm para Al octaédrico e 40 a 80 ppm para Al tetraédrico na estrutura (Figura 3). O sinal intenso a 1,4 ppm presente na zeólita T-NaOH foi atribuído a espécies octaédricas que possuem menos moléculas de água adsorvidas, enquanto o alargamento dos sinais nessa região indica maior hidratação dos catalisadores (10). A impregnação de tungstênio não alterou significativamente a área relativa do Al tetraédrico (Tabela 2).

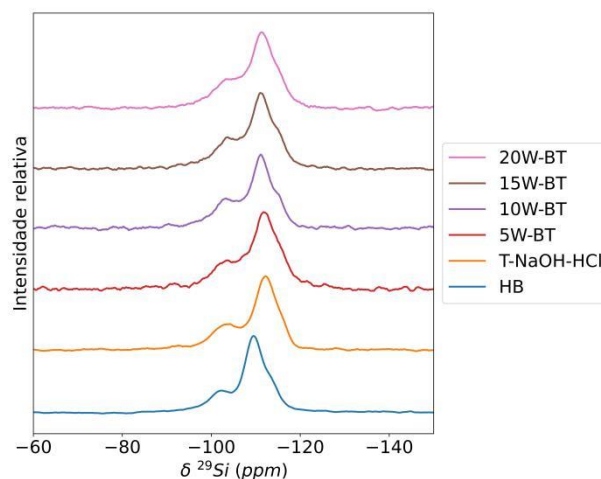


**Figura 3.** Espectros de MAS RMN de  $^{27}\text{Al}$  de HB, T-NaOH-HCl e amostras impregnadas com 5, 10, 15 e 20 % m/m de  $\text{WO}_3$ .

**Tabela 2.** Distribuição relativa de alumínio tetraédrico (Al-Td), octaédrico (Al-Oh) e de ambientes  $\text{Q}^3$  e  $\text{Q}^4$  de acordo com os espectros de MAS RMN de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$ .

| Catalisador | Al-Td | Al-Oh | Si- $\text{Q}^4$ | Si- $\text{Q}^3$ |
|-------------|-------|-------|------------------|------------------|
| HB          | 62    | 38    | 80               | 20               |
| T-NaOH-HCl  | 76    | 24    | 74               | 26               |
| 5W-NaOH     | 76    | 24    | 76               | 24               |
| 10W-NaOH    | 71    | 29    | 71               | 29               |
| 15W-NaOH    | 70    | 30    | 72               | 28               |
| 20W-NaOH    | 71    | 29    | 73               | 27               |

Nos espectros de MAS RMN de  $^{29}\text{Si}$  (Figura 4), a zeólita HB apresentou sinal a -102 ppm, que está relacionado ao ambiente  $\text{Q}^3$  (Si(1Al)) e este ambiente químico permaneceu praticamente inalterado em relação a amostra HB após a hierarquização com T-NaOH-HCl. Os sinais em -111 e -115 ppm correspondem aos ambientes  $\text{Q}^4$  (Si(0Al)) e permaneceram constantes mesmo após a adição de  $\text{WO}_3$  (Tabela 2).



**Figura 4.** Espectros de MAS RMN de  $^{29}\text{Si}$  de HB, T-NaOH-HCl e amostras impregnadas com 5, 10, 15 e 20 % m/m de  $\text{WO}_3$ .

Espectros de infravermelho das amostras estudadas após a adsorção gasosa de piridina evidenciaram que a zeólita HB apresentou maior intensidade nas três bandas entre 1580 e 1420  $\text{cm}^{-1}$ . Essas bandas correspondem à interação entre piridina e sítios ácidos de Brønsted (1540  $\text{cm}^{-1}$ ), à interação com sítios ácidos de Lewis (1445  $\text{cm}^{-1}$ ) e a uma banda em 1490  $\text{cm}^{-1}$ , que é atribuída à interação com ambos os tipos de



sítios (10) e todas as amostras apresentaram as referidas bandas em menores intensidades.

A produção de olefinas a partir da desidratação de álcool é um importante processo industrial, indicando a possibilidades de utilização de matérias-primas à base de biomassa (10). A seletividade final da reação de desidratação de etanol pode ser controlada por um catalisador com diferentes sítios ativos, onde o número, a força e a distribuição dos sítios de Brønsted e Lewis são críticos, assim como a acessibilidade a esses sítios.

A reação de desidratação do etanol foi realizada a 250 °C e os resultados são descritos sob duas perspectivas: conversão de álcool e seletividade de produtos. O catalisador 10% WO<sub>3</sub> suportado em T-NaOH-HCl produziu 94% de conversão na reação de desidratação de etanol com seletividade de 89% para etileno. Após 50 injeções de etanol, a conversão foi de 90% e 85% de seletividade para etileno, indicando melhores resultados em relação a zeólita HB (96% conversão no pulso 1 e 88% no pulso 50), com seletividade para etileno de 95% (pulso 1) e 72% (pulso 50)

## Conclusões

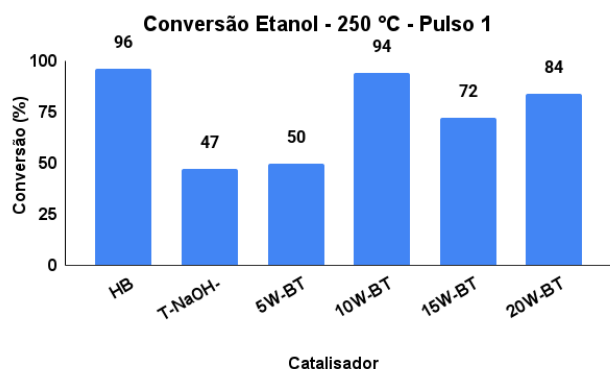
O presente trabalho se concentrou na hierarquização da zeólita \*BEA usando dessilicação com NaOH seguida de ácido clorídrico (T-NaOH-HCl). A seguir a amostra hierarquizada foi impregnada com WO<sub>3</sub> nas proporções de 5, 10, 15 e 20 % (m/m) e testada na reação de desidratação de etanol. A estrutura cristalina foi preservada com um decréscimo de 15% de cristalinidade após o tratamento com NaOH-HCl. A área de mesoporos e o volume total de poros aumentaram após o tratamento (NaOH-HCl), enquanto a área superficial específica ( $S_{BET}$ ) e o volume de microporos diminuíram ( $V_{Micro}$ ), indicando um processo efetivo de hierarquização da zeólita HB. A inclusão de aglomerados de WO<sub>3</sub> nos poros da zeólita ocasionou a redução dos parâmetros texturais avaliados. O melhor catalisador foi o de 10% com boa capacidade de reutilização (testado com até 50 pulsos de etanol).

## Agradecimentos

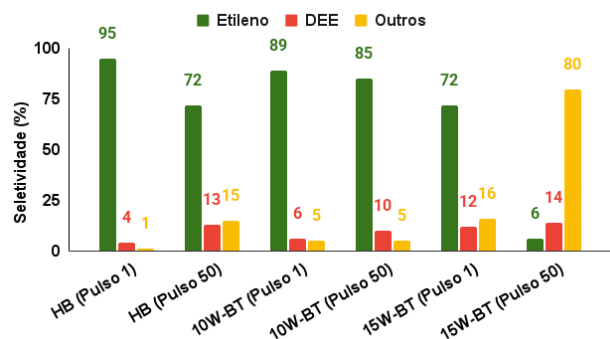
Gostaríamos de agradecer a Richieli Vieira (coordenadora de desenvolvimento comercial da PQ Silicas Brasil) pelo fornecimento da zeólita \*BEA (CP814E\*). Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq (308693/2022-1, 307413/2021-7); Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES (001); Decanato de Pesquisa e Inovação (DPI) e Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (DPI/IQ/UnB); Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF) (00193-00001144/2021-60 e 00193-000001176/2021-65); Fundação de Empreendimentos Científicos e Tecnológicos (FINATEC); Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP/CTPetro/CTInfra) e Petrobras.

## Referências

1. Energy Institute. Statistical review of world energy 73rd edition, **2024**. Accessed: 2025-05-01.
2. M.A. Alabdullah; T. Shoinkhorova; A. Dikhtarenko; S. Ould-Chikh; A. Rodriguez-Gomez; S. Chung; A.O. Alahmadi; I. Hita; S. Pairis; J. Hazemann, *Catal. Sci. Technol.* **2022**, 12(18), 5657–5670.
3. T. Lu; W. Yan; R. Xu, *Inorg. Chem. Front.* **2019**, 6(8), 1938–1951.
4. D. Kerstens; B. Smeyers; J.V. Waeyenberg; Q. Zhang; J. Yu; B.F. Sels, *Adv. Mater.* **2020**, 32(44), 2004690.
5. J.B. Higgins; R.B. LaPierre; J.L. Schlenker; A.C. Rohrman; J.D. Wood; G.T. Kerr; W.J. Rohrbach, *Amer. Chem. Soc., Division of Petroleum Chemistry* **1988**, 33(CONF-880939-).



**Figura 5.** Resultados de conversão para a reação de desidratação de etanol a 230 °C usando os catalisadores HB, T-NaOH-HCl e amostras impregnadas com 5, 10, 15 e 20 % m/m de WO<sub>3</sub>.



**Figura 6.** Resultados de seletividade para a reação de desidratação de etanol a 230 °C após 1 pulso e 50 pulsos usando os catalisadores HB, T-NaOH-HCl e amostras impregnadas com 5, 10, 15 e 20 % m/m de WO<sub>3</sub>.

6. B.A.T. Mehrabadi; S. Eskandari; U. Khan; R.D. White; J.R. Regalbuto, *Adv. Catal.* **2017**, 61,1–35.
7. Y. Zhang; N. Zhang; S. Chen; H. Dang; T. Wu, *Pet. Sci.* **2022**, 19(6), 3116-3123.
8. K. Smith; G. A. El-Hiti, *Green Chem.* **2011**, 13(7), 1579–1608.
9. N.D. Kumar; M. Swaminathan, *ES Mater. Manuf.* **2024**, 24, 1151.
10. D.S. Valadares; W.H.R. Carvalho; A.L.F. Fonseca; G.F. Machado; M.R. Silva; P.T.A. Campos; J.A. Dias; S.C.L. Dias, *Catalysts* **2025**, 15, 340.
11. L.R.M. Santos; M.A.P. Silva; S.C. Menezes; L.S. Chinelatto; Y.L. Lam, *Microp. Meso. Mater.* **2016**, 226, 260–266.