

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS -
PPGTAMB**

DANIEL MARCOS DAL POZZO

**APLICAÇÃO DE DIFERENTES ZEÓLITAS COMO CATALISADORES
HETEROGÊNEOS PARA A SÍNTESE DE ÉSTERES ALQUÍLICOS**

DISSERTAÇÃO

**MEDIANEIRA
2018**

DANIEL MARCOS DAL POZZO

**APLICAÇÃO DE DIFERENTES ZEÓLITAS COMO CATALISADORES
HETEROGÊNEOS PARA A SÍNTESE DE ÉSTERES ALQUÍLICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais - PPGTAMB - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR - Câmpus Medianeira.

Discente: Daniel Marcos Dal Pozzo

Orientadora: Dra. Michelle Budke Costa

Co-orientador: Dr. Paulo R. Stival Bittencourt

**MEDIANEIRA
2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

D149a

Dal Pozzo, Daniel Marcos

Aplicação de diferentes zeólitas como catalisadores heterogêneos para a síntese de ésteres alquílicos / Daniel Marcos Dal Pozzo – 2018. 105 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Michelle Budke Costa

Coorientador: Paulo Rodrigo Stival Bittencourt.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. Medianeira, 2018.

Inclui bibliografias.

1. Biodiesel. 2. Sustentabilidade. 3. Tecnologias Ambientais - Dissertações. I. Costa, Michelle Budke, orient. II. Bittencourt, Paulo Rodrigo Stival, coorient. IV. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. V. Título.

CDD: 600



TERMO DE APROVAÇÃO

APLICAÇÃO DE DIFERENTES ZEÓLITAS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A SÍNTESE DE ÉSTERES ALQUÍLICOS

Por

DANIEL MARCOS DAL POZZO

Essa dissertação foi apresentada às 14:00 h, do dia 27 de Fevereiro de 2018, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, Linha de Pesquisa: Tecnologias de Tratamento e Valorização de Resíduos, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dra. Michelle Budke Costa (Orientadora - PPGTAMB)

Prof. Dra. Ana Cristina Trindade Cursino (Membro Interno - UTFPR)

Prof. Dra. Elciane Regina Zanatta (Membro Interno - UTFPR)

Prof. Dra. Caroline da Costa Silva Gonçalves (Membro Externo - UNILA)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por eu estar vivo e com sanidade mental suficiente para redigir este trabalho.

À minha família, pela compreensão quanto aos momentos (que não foram poucos) que dediquei ao estudo das zeólitas, em suas diferentes topologias e aplicações, cujos resultados agora são reportados na literatura.

À Professora Dra. Michelle Budke Costa, pela Orientação prestada e conhecimentos repassados durante o período do mestrado e ao Prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt, Co-orientador, que inclusive comentou a respeito da existência das zeólitas, permitindo desta forma a realização deste trabalho e a obtenção dos resultados agora reportados.

Ao professor Me. Giovano Mayer, pelos conhecimentos repassados ao longo dos anos, que agora permitem que este e muitos outros trabalhos sejam executados com excelência.

Ao Professor Me. Edward Seabra Júnior, pela amizade e contribuições que possibilitaram o desenvolvimento de novas habilidades no meio acadêmico.

À professora Dra. Elciane Regina Zanatta, pelas dicas e conhecimentos repassados que possibilitaram realizar este trabalho.

Ao acadêmico Glaucio José Gomes, pelo conhecimento repassado a respeito das zeólitas e aos meus colegas de classe e colegas de laboratório, pela amizade.

À todas as Universidades e pessoas envolvidas que colaboraram com a realização deste trabalho.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus Medianeira, pela estrutura de laboratórios disponibilizada.

*"The one unchangeable certainty is that
nothing is certain or unchangeable"*
(John F. Kennedy)

RESUMO

DAL POZZO, Daniel Marcos. **Aplicação de Diferentes Zeólitas como Catalisadores Heterogêneos para a Síntese de Ésteres Alquílicos**. 2018. 105f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2018.

Neste trabalho foram empregadas as zeólitas Mordenita, ZSM5, Y, Beta e Ferrierita, como catalisadores heterogêneos para a síntese de ésteres alquílicos via esterificação, visando à aplicação destas zeólitas para a produção de biodiesel. Como reação modelo para avaliação da atividade catalítica das zeólitas, foi efetuada a esterificação do ácido oleico com metanol e a esterificação do ácido octanóico com metanol, etanol e propanol. Para as reações efetuadas foram utilizados diferentes parâmetros reacionais, tais como diferentes razões molares de ácido graxo:álcool, temperaturas do meio reacional e quantidades de catalisador, visando observar a conversão em éster correspondente no decorrer do tempo. As zeólitas utilizadas foram caracterizadas por Termogravimetria, EGA, FTIR, DRX, RMN de ^{27}Al , ED-XRF, TPD-NH₃, adsorção de piridina em fase líquida avaliada por FTIR, MEV e Fisissorção de N₂. A forma ativada das zeólitas foi obtida e a faixa de protonação para cada zeólita foi visualizada. Foi observada a seletividade de reagente para a zeólita H-ZSM5. Algumas zeólitas apresentaram atividade catalítica para a síntese dos ésteres alquílicos. A atividade catalítica das zeólitas não se relaciona claramente com a quantidade de sítios ativos na superfície do catalisador, mas apresenta maior dependência quanto a porosidade e caráter hidrofóbico dos materiais. Foram obtidas conversões acima de 85% na esterificação dos ácidos graxos. Dentre as zeólitas avaliadas, a zeólita mais ativa obtida foi reutilizada e empregada em vários ciclos reacionais consecutivos, onde não foi observado decréscimo na atividade catalítica do material e além disso, a integridade da estrutura da zeólita foi mantida. Dessa forma, os ensaios catalíticos realizados permitem observar que dependendo do tipo de zeólita utilizada é possível obter resultados promissores na esterificação dos ácidos graxos, que juntamente com a facilidade de separação das zeólitas do meio reacional após a reação e a possibilidade de utilização destas em novos ciclos reacionais, fazem com que seja interessante o uso destes materiais para a síntese de ésteres alquílicos.

Palavras-chave: Catálise heterogênea. Sustentabilidade. Produção de biodiesel.

ABSTRACT

DAL POZZO, Daniel Marcos. **Application of Different Zeolites as Heterogeneous Catalysts for the Alkyl Esters Synthesis**. 2018. 105f. Master's Dissertation (Masters in Environmental Technology) - Federal Technological University of Paraná. Medianeira, 2018.

In this work the zeolites Mordenite, ZSM5, Y, Beta and Ferrierite, were employed as heterogeneous catalysts for the alkyl esters synthesis by esterification, aiming the application of these zeolites for the biodiesel production. As a model reaction to evaluate the catalytic activity of these zeolites, the esterification of oleic acid with methanol and the esterification of octanoic acid with methanol, ethanol and propanol were performed. For the reactions performed, different reaction parameters were used, such as different fatty acid:alcohol molar ratios, reaction temperatures and catalyst amounts, aiming to observe the corresponding ester conversion over time. The zeolites used were characterized by Thermogravimetry, EGA, FTIR, XRD, ^{27}Al NMR, ED-XRF, TPD-NH₃, liquid phase pyridine adsorption evaluated by FTIR, SEM and N₂ adsorption/desorption. The protic form of the zeolites was obtained and the protonation range for each zeolite was visualized. The selectivity of the reactant for the zeolite H-ZSM5 was observed. Some zeolites showed catalytic activity for the alkyl esters synthesis. The catalytic activity of the zeolites did not show a clear correlation with the amount of acid sites on the material surface, but has a greater dependence on the porosity and hydrophobic balance of the material. Conversions above 85% were obtained in fatty acids esterification. Among the zeolites evaluated, the most active zeolite obtained was reused and used in several consecutive reaction cycles, where there was no decrease in the catalytic activity of the material and, in addition, the integrity of the zeolite structure was maintained. Thus, the catalytic assays allow to observe that depending on the type of zeolite used it's possible to obtain promising results in the esterification of fatty acids, which together with the ease of separation of the zeolites from the reaction medium after the reaction and the possibility of their use in new cycles, make it interesting to use these materials for the alkyl esters synthesis.

Keywords: Heterogeneous catalysis. Sustainability. Biodiesel production.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) Consumo Global de Energia Primária de Acordo com o Tipo de Fonte para o Período de 1965 a 2015 e Perspectiva Futura. b) Participação do Tipo de Fonte de Energia sobre o Montante Total e Perspectiva Futura.	17
Figura 2 - Produção Mundial de Biodiesel para o Período de 2000 a 2014.	19
Figura 3 - Matérias-primas Utilizadas na Produção de Biodiesel no ano de 2016. ...	20
Figura 4 - Tetraedro de Silício Simples.	23
Figura 5 - Tetraedros de Silício Unidos no Vértice por um Átomo de Oxigênio.....	23
Figura 6 - Estrutura de Formação de Quatro Zeólitas Diferentes e Representação Esquemática dos Canais Formados em seu Interior.....	24
Figura 7 - Tipos de Seletividade de Forma na Estrutura de uma Zeólita. a) Seletividade de Reagente. b) Seletividade de Produto. c) Seletividade de Estado de Transição.....	25
Figura 8 - Estrutura Tridimensional da Zeólita ZSM5 para o plano [010].	27
Figura 9 - Representação da Estrutura de Canais da Zeólita ZSM5.	27
Figura 10 - Possível Mecanismo de Esterificação via Catálise Heterogênea.....	31
Figura 11 - Perfil Termogravimétrico das Zeólitas NH ₄ -Ferrierita, NH ₄ -ZSM5, NH ₄ -Mordenita, NH ₄ -Beta e H-Y.....	48
Figura 12 - Dessorção de NH ₃ da Amostra de Zeólita NH ₄ -Mordenita em Função do Tempo e do Aumento da Temperatura - Razão de Aquecimento de 10 °C min ⁻¹	50
Figura 13 - Espectros FTIR Obtidos para as Zeólitas Calcinadas, H-Y e Zeólita NH ₄ -ZSM5.	51
Figura 14 - Difractogramas para as Zeólitas Beta, Mordenita, ZSM5 e Ferrierita, antes e após o Processo de Ativação, além do Difractograma da Zeólita H-Y. Ambos para a Faixa de 2-Theta de 4 a 32°.....	53
Figura 15 - Espectro RMN de ²⁷ Al da Zeólita ZSM5 antes e após o Processo de Ativação.....	54
Figura 16 - Espectro RMN de ²⁷ Al de todas as Zeólitas em sua Forma Protonada. .	54
Figura 17 - Perfil de Termodesorção a Temperatura Programada das Zeólitas H-ZSM5, H-Mordenita, H-Ferrierita, H-Beta e H-Y, Juntamente com a Respectiva Deconvolução Utilizada para a Quantificação da Área dos Perfis, Além dos Perfis de Termodesorção Sobrepostos.	57

Figura 18 - Espectros no Infravermelho para a Região de 2000 a 1200 cm^{-1} para as Zeólitas Protonadas e Zeólitas Protonadas Submetidas à Adsorção de Piridina.	60
Figura 19 - Micrografia da Zeólita H-ZSM5 com Aumento de 40 Kx.	61
Figura 20 - Micrografia da Zeólita H-Y com Aumento de 40 Kx.	61
Figura 21 - Isotermas de Adsorção e Dessorção de N_2 a 77 K para as Zeólitas H-Y, H-Beta, H-Mordenita, H-ZSM5 e H-Ferrierita.....	62
Figura 22 - Distribuição do Tamanho de Poros para as Zeólitas Y, Beta, Mordenita, ZSM5 e Ferrierita calculada pelo Método BJH em Função da Somatória do Volume de Poros.....	64
Figura 23 - Influência da Temperatura sobre a Conversão do Ácido Octanóico com Metanol, a Razão Molar de 1:3, Utilizando a Zeólita H-Y como Catalisador, Além das Reações não Catalisadas para as Temperaturas de 50, 60 e 78 $^{\circ}\text{C}$	65
Figura 24 - Conversão do Ácido Oleico com Metanol Influenciada pela Temperatura do Meio Reacional, ambas com Temperatura de 78 $^{\circ}\text{C}$ e Razão Molar de 1:3, e Reações de Esterificação do Ácido Oleico com Metanol não Catalisadas.....	65
Figura 25 - Influência da Quantidade de Catalisador Sobre a Conversão do Ácido Oleico e Octanóico em Função do Tempo para a Temperatura de 78 $^{\circ}\text{C}$ e Razão Molar de 1:3.	67
Figura 26 - Influência da Razão Molar na Conversão do Ácido Oleico - Zeólita H-Y.	69
Figura 27 - Influência da Razão Molar na Conversão do Ácido Octanóico - Zeólita H-Y.	69
Figura 28 - Influência da Razão Molar na Conversão do Ácido Octanóico - Zeólita H-Beta.	70
Figura 29 - Influência da Razão Molar na Conversão do Ácido Octanóico - Zeólita H-ZSM5.	70
Figura 30 - Conversão do Ácido Oleico na Melhor Condição Reacional Obtida Utilizando as Zeólitas H-Y, H-Beta, H-Mordenita e H-ZSM5 e H-Ferrierita ..	72
Figura 31 - Conversão do Ácido Octanóico em Função do Tempo para a Melhor Condição Reacional Obtida, Utilizando as Zeólitas H-Y, H-Beta, H-Mordenita, H-Ferrierita e H-ZSM5.....	75
Figura 32 - Influência do Tipo de Álcool Utilizado sobre a Conversão do Ácido Octanóico Utilizando Razão Molar de 1:3, 10% de Zeólita H-Y e Temperatura do meio Reacional de 78 $^{\circ}\text{C}$, Além das Reações não Catalisadas.	79

Figura 33 - Conversão do Ácido Octanóico Utilizando Etanol e Propanol para as Temperaturas de 60 e 78 °C, com 10% de Zeólita H-Y e Razão Molar de 1:3.	79
Figura 34 - Influência do Tipo de Álcool Utilizado sobre a Reação de Esterificação do Ácido Octanóico Catalisada pelas Zeólitas H-Y, H-Beta e H-ZSM5 e Reações não Catalisadas, Utilizando Razão Molar de 1:3 e Temperatura de 78 °C.	80
Figura 35 - Ensaios de Reutilização da Zeólita H-ZSM5 Conduzidos com Razão Molar de 1:3, 78 °C e 10% de Zeólita ZSM5 em cada Ciclo Reacional.....	81
Figura 36 - Difrátogramas de Raios X da Zeólita ZSM5 Precursora e Zeólita ZSM5 Recuperada após cada Ciclo Reacional.....	82
Figura 37 - Espectros FTIR da Zeólita H-ZSM5 e H-ZSM5 após Sete Ciclos Reacionais.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características Estruturais de algumas Zeólitas	26
Tabela 2 - Propriedades Físico-Químicas dos Catalisadores Utilizados	36
Tabela 3 - Composição Química Elementar das Zeólitas da forma como Empregadas nas Reações. Valores Expressos em Fração Molar em Relação ao Montante Total e Razão Molar Si/Al Global Obtida para cada Amostra.....	55
Tabela 4 - Propriedades Ácidas da forma Protonada das Amostras de Zeólitas Determinadas pela Técnica de Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (TPD-NH ₃).....	58
Tabela 5 - Propriedades Texturais das Amostras de Zeólitas Obtidas a partir da Análise de Fisissorção de N ₂ a Temperatura de 77 K.....	63
Tabela 6 - Composição Elementar da Zeólita ZSM5 Recuperada Após cada Sequência de Sete Ciclos Reacionais.....	83

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BBU - *Basic Building Units*

BET - Brunauer, Emmett e Teller

BJH - *Barret, Joyner and Halenda*

DFT - *Density Functional Theory*

DRX - *Difratometria de Raios X*

dTG - 1º Derivada da Curva Termogravimetria

ED-XRF - Energy Dispersive X-Ray Fluorescence

EGA - Análise de Gás Evoluído

EIA - U. S. *Energy Information Administration*

FAU - Zeólita de Topologia Faujasita

FTIR - Infravermelho com Transformada de Fourier

IEA - *International Energy Agency*

IR - Infravermelho (do inglês Infrared)

IZA - *International Zeolite Association*

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

REN21 - *Renewable Energy Policy Network for the 21st Century*

RMN de ²⁷Al - Ressonância Magnética Nuclear de Alumínio no Estado Sólido

SALs - Sítios Ácidos de Lewis

SABs - Sítios Ácidos de Brønsted

SBU - Unidade Secundária de Construção

TG - Análise Termogravimétrica

TPD-NH₃ – Termodesorção de Amônia a Temperatura Programada

USY - Zeólita Y Ultra Estabilizada

ZSM5 - *Zeolite Socony Mobil Five*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVO GERAL	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS NA MATRIZ ENERGÉTICA GLOBAL	17
2.2 BIODIESEL: DEFINIÇÕES, CONTEXTO ATUAL E MATÉRIAS-PRIMAS	18
2.3 CATÁLISE HETEROGÊNEA	21
2.4 ZEÓLITAS: COMPOSIÇÃO BÁSICA, CONCEITOS E DEFINIÇÕES	23
2.5 ZEÓLITAS APLICADAS À CATÁLISE HETEROGÊNEA PARA A SÍNTESE DE ÉSTERES ALQUÍLICOS.....	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	36
3.2 TÉCNICAS EMPREGADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS..	37
3.2.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG).....	37
3.2.1.1 Análise de Gás Evoluído (EGA).....	37
3.2.2 Caracterização Estrutural das Zeólitas	38
3.2.2.1 Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	38
3.2.2.2 Difratomia de Raios X (DRX).....	38
3.2.2.3 Ressonância Magnética Nuclear de alumínio no estado sólido (RMN ²⁷ Al)	39
3.2.2.4 Determinação da Composição Elementar por ED-XRF.....	40
3.2.3 Termodesorção de NH ₃ a Temperatura Programada - TPD-NH ₃	40
3.2.4 Adsorção de Molécula Prova em Fase Líquida.....	41
3.2.5 Caracterização Morfológica e Textural das Zeólitas	42
3.2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	42
3.2.5.2 Medidas de Adsorção/Dessorção de N ₂	43
3.3 APLICAÇÃO DAS ZEÓLITAS COMO CATALISADORES.....	43
3.4 ENSAIOS DE REUTILIZAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM5.....	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS	48
4.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG) e Análise de Gás Evoluído (EGA).....	48
4.1.2 Caracterização Estrutural das Zeólitas	50
4.1.2.1 Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	50

4.1.2.2	Caracterização estrutural por DRX.....	52
4.1.2.3	RMN de alumínio no estado sólido (RMN ²⁷ Al).....	54
4.1.2.4	Determinação da composição elementar por ED-XRF	55
4.1.3	Termodessorção de Amônia a Temperatura Programada - TPD-NH ₃	56
4.1.4	Adsorção de Molécula Prova em Fase Líquida.....	59
4.1.5	Morfologia e Propriedades Texturais	61
4.1.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	61
4.1.5.2	Medidas de adsorção/dessorção de N ₂	62
4.2	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DAS ZEÓLITAS	65
4.2.1	Influência da Temperatura e Reações não Catalisadas.....	65
4.2.2	Efeito da Quantidade de Catalisador na Reação de Esterificação.....	67
4.2.3	Efeito do Excesso de Metanol no Meio Reacional	69
4.2.4	Melhor Condição Obtida para cada uma das Zeólitas Utilizadas	72
4.2.4.1	Conversão do ácido oleico	72
4.2.4.1	Conversão do ácido octanóico.....	74
4.2.5	Influência do Tipo de Álcool Utilizado sobre a Reação de Esterificação	79
4.3	ENSAIOS DE REUTILIZAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM5.....	81
5	CONCLUSÃO	85
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
	APÊNDICE A – Informações complementares.....	103

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética mundial e consequências relacionadas ao uso de combustíveis fósseis tem levado a busca por fontes de energia renováveis. Dentro deste contexto, a substituição do óleo diesel de origem fóssil pelo biodiesel é interessante devido aos benefícios ambientais, já que o biodiesel pode ser obtido a partir de fontes renováveis, colaborando para tornar a matriz energética global menos dependente de combustíveis fósseis (McCARTHY & THATCHER, 2017).

O biodiesel pode ser obtido a partir da transesterificação e/ou esterificação de óleos ou gorduras com álcoois de cadeia curta na presença de um catalisador (IEA, 2007). No entanto, o custo dos óleos refinados dificulta o aumento da participação do biodiesel em substituição do óleo diesel convencional (HAJJARI *et al.*, 2017).

O uso de óleos residuais é uma alternativa interessante para a produção de biodiesel devido ao menor custo das matérias-primas e possibilidade de utilização de rejeitos de determinado processo como matéria-prima na produção de biodiesel, colaborando para a sustentabilidade ambiental (ABDULLAH *et al.*, 2017; KIRUBAKARAN & SELVAN, 2018). Entretanto, a desvantagem do processo convencional, que ocorre via transesterificação homogênea alcalina, está relacionada à qualidade da matéria-prima (LEE *et al.*, 2014). A presença de água e ácidos graxos livres acima de 1% no meio reacional resulta na formação de emulsões, o que dificulta a purificação dos ésteres e diminui o rendimento da reação (ALPTEKIN *et al.*, 2014; LEE & SAKA, 2010; MADDIKERI *et al.*, 2012).

Dentro deste contexto, a busca por catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel é uma alternativa interessante devido à possibilidade de separação dos catalisadores do meio reacional e simplificação das etapas de purificação dos produtos, bem como a possibilidade de reutilização destes em novos ciclos reacionais.

Neste sentido, no presente trabalho foi avaliada a atividade catalítica de diferentes zeólitas nas reações modelo de esterificação do ácido oleico e octanóico com metanol, etanol e propanol, utilizando condições brandas de reação, de modo a evidenciar as limitações do uso destes materiais como catalisadores para a produção de biodiesel, além de coletar informações que sirvam como base na busca por zeólitas com atividade catalítica otimizada.

1.1 OBJETIVO GERAL

Em termos gerais, o objetivo deste trabalho foi aplicar zeólitas protonadas na síntese de ésteres alquílicos, de modo a avaliar a atividade catalítica destes materiais como catalisadores heterogêneos em reações modelo de esterificação de ácidos graxos com álcoois, visando obter os ésteres correspondentes. A aplicação das várias zeólitas em diferentes condições reacionais tem por objetivo evidenciar, dentre os catalisadores avaliados, qual delas é mais ativa para a reação de esterificação, bem como os fatores que justificam este desempenho catalítico em cada reação modelo, com foco na aplicação destes materiais para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas com baixo valor agregado, dentro do contexto da catálise heterogênea.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Obter zeólitas ácidas a partir das zeólitas precursoras na forma amoniacal, com propriedades catalíticas e manutenção de sua estrutura;
- b) Efetuar a caracterização estrutural das diferentes zeólitas, bem como, determinar a faixa de ativação das zeólitas na forma amoniacal;
- c) Avaliar a atividade catalítica da forma protonada das zeólitas Beta, ZSM5, Y, Mordenita e Ferrierita, em diferentes condições reacionais via reações modelo;
- d) Definir as condições reacionais que resultem em maior conversão em ésteres alquílicos em menor tempo, para cada uma das zeólitas utilizadas;
- e) Determinar dentre as zeólitas estudadas, qual delas apresenta maior atividade catalítica nas reações modelo realizadas;
- f) Avaliar a possibilidade de recuperação da zeólita com maior atividade catalítica dentre as zeólitas avaliadas.

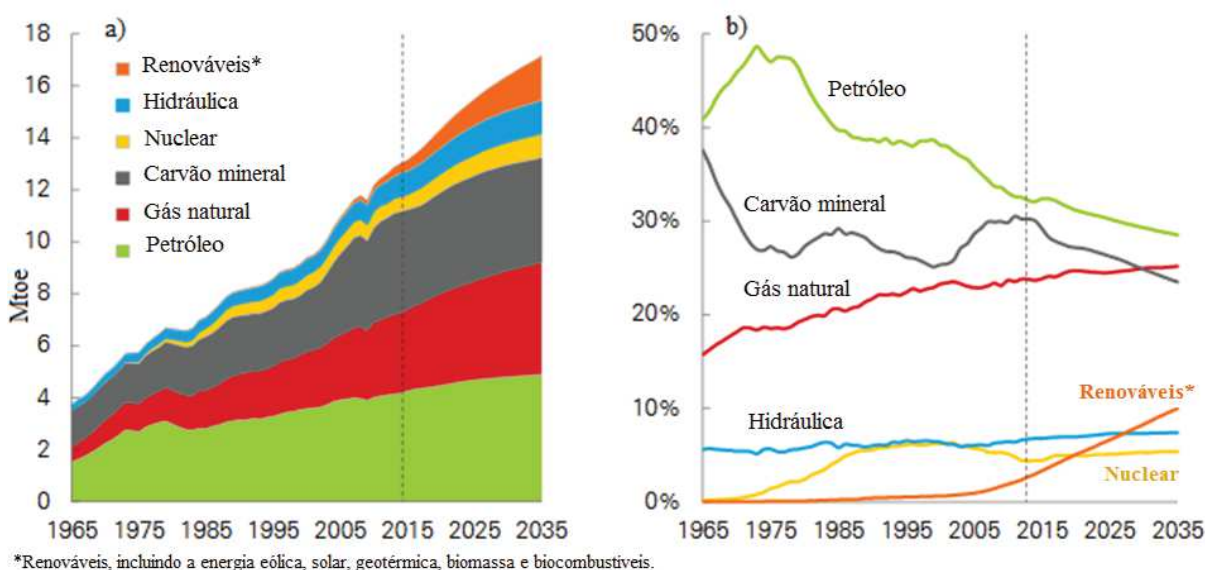
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os subitens a seguir têm por finalidade apresentar informações quanto a importância do biodiesel na diversificação da matriz energética global, bem como explicar o que são as zeólitas e qual é o contexto atual quanto a aplicação destes materiais como catalisadores voltados a produção de biodiesel.

2.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS NA MATRIZ ENERGÉTICA GLOBAL

O consumo de energia global aumentou em cerca de duas vezes nos últimos 40 anos (IEA, 2016a). Atualmente, cerca de 80% do consumo global de energia primária (Figura 1) é suportado por combustíveis de origem fóssil, como o carvão mineral, petróleo e gás natural (EIA, 2016). Estes combustíveis são enquadrados como fontes de energia não renováveis e contribuem para fortes preocupações ambientais e de saúde humana (AGHBASHLO *et al.*, 2016; HAJJARI *et al.*, 2017).

Figura 1 - a) Consumo Global de Energia Primária de acordo com o Tipo de Fonte para o Período de 1965 a 2015 e Perspectiva Futura. b) Participação do Tipo de Fonte de Energia sobre o Montante Total e Perspectiva Futura.



Fonte: Adaptado de Dudley (2017).

Em face a crescente demanda energética e com base nos impactos ambientais negativos causados por fontes não renováveis, existe a perspectiva de que ocorra futuramente o aumento da participação de fontes de energia renováveis na matriz energética global, ao passo que fontes não renováveis como o petróleo e o carvão mineral passem a ter uma menor participação em relação ao montante total.

Atualmente, cerca de 80% da energia total derivada de combustíveis fósseis é empregada principalmente no setor de transportes (KUMAR & SHARMA, 2016), que é responsável pela maior parte das emissões de poluentes atmosféricos e gases causadores do efeito estufa (HOSSEINIET *et al.*, 2013; SEO & KIM, 2013).

A minimização dos impactos negativos causados pelas atividades humanas sobre o ambiente natural, incluindo o uso de energia, é uma chave global prioritária (WEC, 2016). Neste sentido, políticas energéticas visando aumentar a participação de fontes de energia renováveis no consumo total, são vistas como principais alternativas para o desenvolvimento sustentável (BAHRAMI & ABBASZADEH, 2013; DESTEK & ASLAN, 2017), tendo em vista que fontes não renováveis como carvão mineral, petróleo e gás natural são consideradas fatores principais para o aquecimento global e mudanças climáticas (JIANG & GREEN, 2017).

Neste contexto, o biodiesel como fonte de energia alternativa em substituição ao óleo diesel mineral, surge como uma opção para a diversificação da matriz energética global, como parte do esforço a fim de torná-la menos dependente de combustíveis fósseis (McCARTHY & THATCHER, 2017), além de auxiliar no equilíbrio do desenvolvimento econômico e social por meio da proteção ambiental (KUMAR & SHARMA, 2016).

2.2 BIODIESEL: DEFINIÇÕES, CONTEXTO ATUAL E MATÉRIAS-PRIMAS

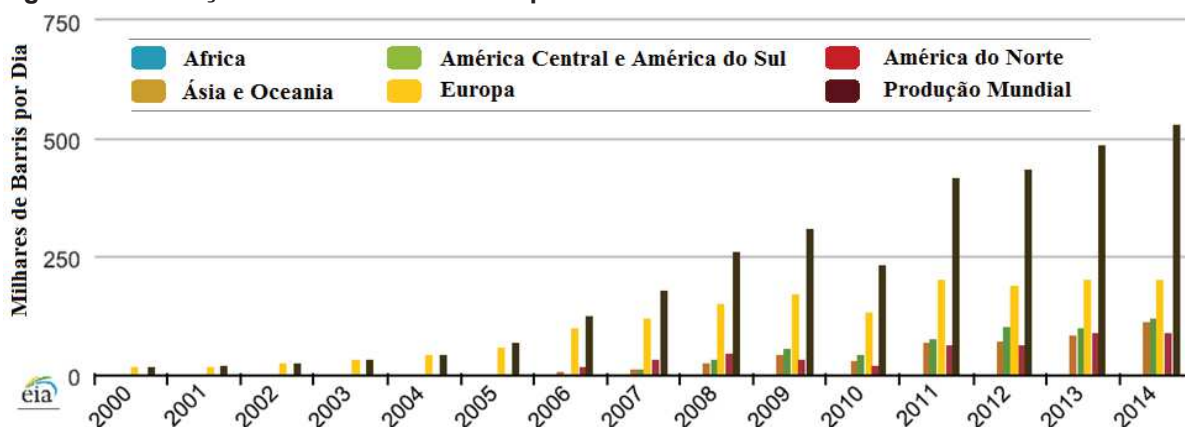
O biodiesel é um combustível alternativo que pode ser obtido a partir de fontes renováveis. A produção de biodiesel é baseada na transesterificação e/ou esterificação de óleos vegetais ou gorduras com álcoois de cadeia curta, na presença de um catalisador (IEA, 2007). A definição técnica para o biodiesel está prevista no anexo “A” da Resolução ANP nº 45 de 25 de agosto de 2014, onde este combustível está definido como sendo composto de ésteres alquílicos de ácidos

graxos de cadeia longa, e que atenda as especificações contidas no Regulamento Técnico ANP N° 3/2014 (ANP, 2014).

Segundo o relatório de 2017 publicado pela REN21 (*Renewable Energy Policy Network for the 21st Century*), o biodiesel e o etanol foram responsáveis pela maioria dos combustíveis renováveis utilizados na frota de transporte global, chegando ao montante de 4% do combustível mundial utilizado no transporte rodoviário (IEA, 2016b). Particularmente, o biodiesel, incentivado por políticas governamentais em várias regiões do mundo, teve o maior aumento de produção entre os biocombustíveis na última década, apresentando um aumento de produção de aproximadamente 10 vezes para o período de 2004 a 2014 (EIA, 2016).

Atualmente a Europa apresenta-se como o maior produtor mundial de biodiesel. Dentro deste contexto, a Diretiva Europeia de Energias Renováveis (RED 2009/28/EC) requer que os países membros garantam que pelo menos 10% dos combustíveis utilizados no setor de transportes provenham de fontes renováveis até 2020 (SCARLAT *et al.*, 2015). A produção mundial de biodiesel distribuída por regiões para o período 2000 a 2014 é apresentada na Figura 2, onde é possível observar um aumento expressivo na produção mundial para todo o período.

Figura 2 - Produção Mundial de Biodiesel para o Período de 2000 a 2014.

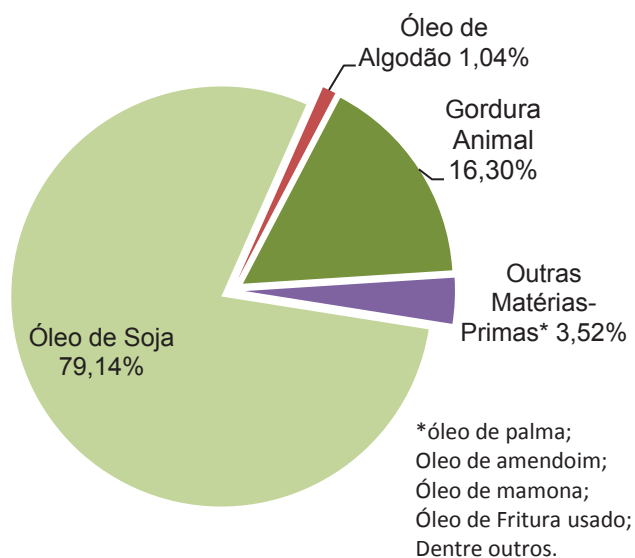


Fonte: Adaptado de EIA (2017).

No Brasil, o biodiesel, por ser um combustível renovável e devido as suas propriedades similares ao óleo diesel convencional, tem recebido atenção especial nos últimos anos, passando a compor a matriz energética brasileira (OLIVEIRA & COELHO, 2017; KUMAR & SHARMA, 2016). Dentre as principais matérias-primas

empregadas na indústria nacional para a produção de biodiesel, é possível citar o óleo de soja com sua participação majoritária, seguida da gordura bovina e outras matérias-primas, tais como o óleo algodão, óleo de fritura usado e óleo de palma (ANP, 2017). A composição das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil é apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Matérias-primas Utilizadas na Produção de Biodiesel no ano de 2016.



Fonte: Adaptado de ANP (2017).

Seguindo a tendência observada nos anos anteriores, o óleo de soja continuou sendo a principal matéria-prima utilizada na produção de biodiesel (ANP, 2017). O óleo de outras oleaginosas, bem como o óleo de fritura usado apresentaram participação de 3,52%, onde é possível observar um grande horizonte para expansão da participação destas matérias-primas em um contexto futuro.

A constituição dos ácidos graxos que compõem cada matéria-prima varia de acordo com a sua fonte. O uso de óleos residuais torna o processo de produção mais econômico, no entanto, o elevado teor de ácidos graxos livres e água nos óleos residuais resultam em uma série de problemas quando a reação é conduzida por via alcalina (ILGEN & DULGER, 2016). Uma alternativa é a catálise homogênea ácida, embora esta também apresente limitações (JAMAL *et al.*, 2014). Neste contexto, a busca por catalisadores alternativos, que tornem o processo de produção convencional mais competitivo e sustentável se faz necessária.

2.3 CATÁLISE HETEROGÊNEA

A catálise heterogênea recebe esta denominação devido ao fato dos catalisadores estarem presentes no meio reacional em uma fase diferente da fase dos reagentes, enquanto que na catálise homogênea os reagentes e o catalisador estão em uma única fase (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1988).

Em um contexto geral, a substituição de catalisadores homogêneos por catalisadores heterogêneos é preferível, geralmente devido à facilidade de separar os catalisadores dos produtos e reagentes ao final da reação, bem como a possibilidade de reutilização destes catalisadores em novos ciclos reacionais (FECHETE *et al.*, 2012; SUN *et al.*, 2015), o que é uma alternativa interessante para um processo que visa minimizar a geração de resíduos. Um dos grandes desafios na catálise para a síntese de biodiesel é a busca por catalisadores que detenham a atividade catalítica dos catalisadores homogêneos, juntamente com a elevada seletividade, possibilidade de reutilização e facilidade de separação dos catalisadores heterogêneos (LEE *et al.*, 2014).

A utilização de catalisadores heterogêneos reduz alguns problemas encontrados no processo homogêneo de produção de biodiesel, como a dependência por matérias-primas de elevada qualidade, ou a formação de emulsões nas etapas de lavagem quando da transesterificação alcalina (BORGES & DÍAZ, 2012), além de possibilitar a obtenção de produtos com elevado nível de pureza (MARDHIAH *et al.*, 2017).

Devido ao fato destes catalisadores não serem corrosivos, as etapas de lavagem podem ser simplificadas, minimizando a geração de resíduos do processo (LEE & WILSON, 2015). Adicionalmente, os catalisadores heterogêneos são mais tolerantes a presença de água e ácidos graxos livres (LEE *et al.*, 2014), o que torna interessante sua aplicação na catálise para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas de pouco valor agregado (CHUNG *et al.*, 2008; TALHA & SULAIMAN, 2016), desde que estes apresentem atividade catalítica competitiva. No que se refere à produção de biodiesel, uma desvantagem dos catalisadores heterogêneos é o maior custo de aquisição quando comparados aos catalisadores homogêneos e dentro deste contexto, a atividade catalítica de catalisadores heterogêneos necessita ser otimizada (MARDHIAH *et al.*, 2017).

Atualmente, os catalisadores heterogêneos são materiais muito aplicados na indústria química e petroquímica e dentro deste contexto, as zeólitas têm o seu lugar, devido as suas propriedades singulares, como a estabilidade térmica e atividade catalítica para uma série de reações (VERMEIREN & GILSON, 2009).

Em materiais sólidos, a atividade catalítica pode ser atribuída à presença de centros ativos em sua superfície, fazendo com que sejam necessários estudos quanto à estrutura e propriedades destes materiais, visando aumentar a atividade catalítica para a reação que se deseja (CORMA, 1995; FECHETE *et al.*, 2012). Nestes materiais, a catálise é devida a adsorção temporária de um ou mais reagentes na superfície do catalisador, seguido das etapas de transição de acordo com a reação e posterior dessorção do produto formado (NEYMAN & ILLAS, 2005).

De maneira geral, a busca por catalisadores heterogêneos ativos para a reação que se deseja demanda conhecimento a respeito da resposta destes materiais ao meio reacional, como a estabilidade térmica, força ácida dos centros ativos, seletividade para a formação do produto de interesse, caráter hidrofóbico, além do modo como ocorre a transferência de massa sobre a superfície dos catalisadores, mecanismos reacionais e etapas de transição.

A atividade catalítica de um sólido dependerá da força ácida dos seus centros ativos, do cátion de compensação, da densidade e da natureza destes sítios, que podem ser sítios ácidos de Brønsted ou de Lewis (GUISNET & RIBEIRO, 2004; MARTINS & CARDOSO, 2006; SMART & MOORE, 2005).

Estudos têm sido realizados quanto ao uso de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel (LEE & WILSON, 2015; TREMBLAY *et al.*, 2008). Dentre os catalisadores heterogêneos mais comumente reportados na literatura direcionados a síntese de biodiesel é possível citar os óxidos metálicos, as resinas de troca iônica e as zeólitas, em suas diferentes topologias (CAMPANATI *et al.*, 2003; GULDHE *et al.*, 2017; COLOMBO *et al.*, 2017; SPIVEY & DOOLEY, 2006). Neste sentido, o CaO apresentou bom desempenho na transesterificação de óleos vegetais (LIU *et al.*, 2008), bem como a utilização do óxido de tungstênio suportado (XIE & WANG, 2013).

Entretanto, a evolução da concepção de materiais catalíticos é necessária, tendo em vista que a obtenção de resultados satisfatórios em condições suaves de operação durante a síntese de biodiesel necessita de, na maior parte dos casos, tempos reacionais elevados.

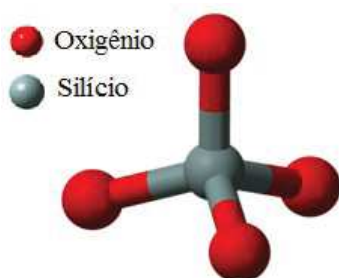
2.4 ZEÓLITAS: COMPOSIÇÃO BÁSICA, CONCEITOS E DEFINIÇÕES

As zeólitas são compostos de grande aplicação industrial, muito utilizados como trocadores de íons, catalisadores e adsorventes, empregados em vários campos de aplicação como o refino de petróleo, indústria petroquímica, agricultura e tratamento de águas residuais (KOOHSARYAN & ANBIA, 2016).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos que são compostos por tetraedros de silício e alumínio, unidos no vértice por átomos de oxigênio e arranjados em uma estrutura tridimensional altamente simétrica, com elevada área específica (PACE *et al.*, 2000; GUINET & RIBEIRO, 2004).

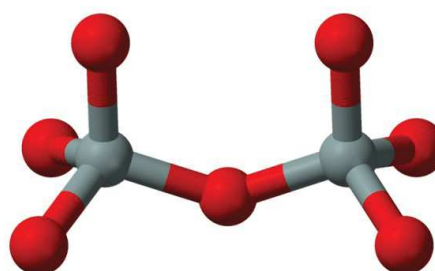
Nas zeólitas, a unidade estrutural básica, também denominada como unidade primária de construção (BBU), consiste em quatro átomos de oxigênio ligados a um átomo central, geralmente Si ou Al, originando deste modo os tetraedros (PACE *et al.*, 2000). O arranjo estrutural básico das zeólitas é apresentado nas Figuras 4 e 5, onde é possível observar um átomo de silício tetraedricamente coordenado (Figura 4), e dois tetraedros de silício unidos no vértice por um átomo de oxigênio (Figura 5).

Figura 4 - Tetraedro de Silício Simples.



Fonte: Adaptado de Benjah (2007).

Figura 5 - Tetraedros de Silício Unidos no Vértice por um Átomo de Oxigênio.



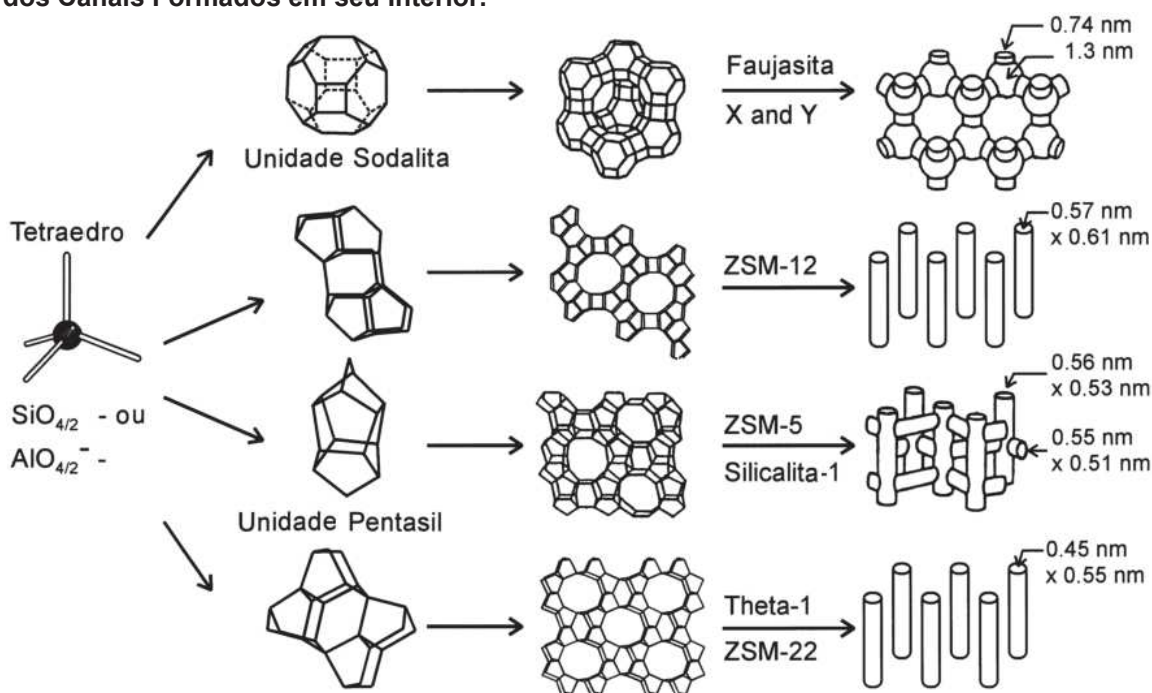
Fonte: Adaptado de Benjah (2007).

Os tetraedros de Silício são neutros, no entanto, a substituição isomórfica de um átomo de silício por um átomo de alumínio resulta em um desbalanceamento eletrônico de carga na estrutura, que pode ser equilibrado por um cátion de compensação (carga positiva) para cada AlO_4 (CORMA, 1995; PACE *et al.*, 2000). Como cátion de compensação de carga, normalmente tem-se o Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^+ ,

Ba^+ NH_4^+ ou H^+ , que são trocáveis, o que permite ajustar as propriedades das zeólitas, tornando-as mais adequadas a aplicação desejada (AUERBACH *et al.*, 2003; LI & YU, 2014).

A união dos tetraedros ocorre pelo compartilhamento de até quatro vértices, dando origem as unidades secundárias de construção (SBU) e estruturas poliédricas, que são a base para a formação de diferentes zeólitas (CORMA, 1995; SMART & MOORE, 2005). Por fim, a combinação das unidades básicas de construção resulta na célula unitária, que é a menor parcela que representa determinada topologia (estrutura) de uma zeólita. Cada topologia é identificada por um código de três letras listado na *International Zeolite Association* - IZA. Um exemplo do modo como os tetraedros estão arranjados na estrutura de algumas zeólitas é apresentado na Figura 6, onde observa-se que diferentes arranjos estruturais resultam em diâmetros de poros variados.

Figura 6 - Estrutura de Formação de Quatro Zeólitas Diferentes e Representação Esquemática dos Canais Formados em seu Interior.



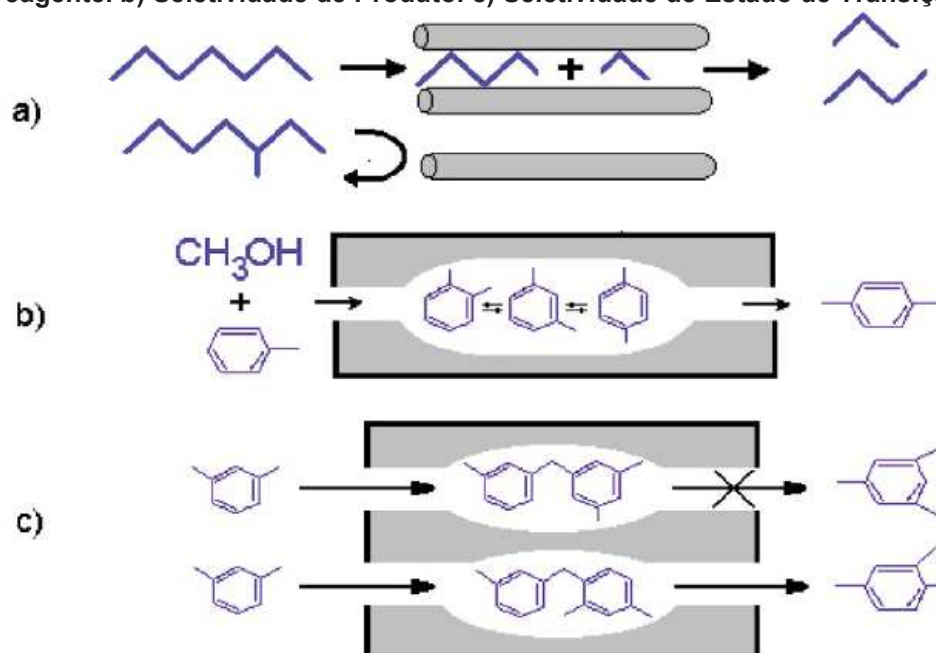
Fonte: Adaptado de Weitkamp (2000).

A organização dos tetraedros na estrutura da zeólita resulta na formação de materiais cristalinos, com estrutura de poros bem definida e tamanho de poros de dimensões moleculares na faixa de 0,3 a 2 nm (KOOHSARYAN & ANBIA, 2016),

formando cavidades e canais que podem comportar moléculas hóspedes, além de moléculas de água adsorvidas (SMART & MOORE, 2005). A dimensão das cavidades e canais da estrutura de determinada zeólita é controlada pelo número de átomos de oxigênio que compõem a seção transversal do anel, que normalmente é constituído por 6, 8, 10, 12 ou 18 átomos de oxigênio (McCUSKER *et al.*, 2007).

O modo como ocorre a difusão das moléculas dos reagentes e produtos pelo interior da estrutura de uma zeólita exerce influência determinante sobre qualquer aplicação. A seletividade imposta pela restrição de dimensão dos poros de uma zeólita é uma propriedade que deve ser observada antes do uso dela para um determinado fim. Neste sentido, existem três diferentes tipos de seletividade, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Tipos de Seletividade de Forma na Estrutura de uma Zeólita. a) Seletividade de reagente. b) Seletividade de Produto. c) Seletividade de Estado de Transição.



Fonte: Adaptado de Smart & Moore (2005).

A seletividade de reagente é o efeito mais observado em qualquer aplicação de uma zeólita. Na catálise, por exemplo, tendo em vista que é necessário que as moléculas de reagentes acessem sítios ativos, a dimensão dos poros é um fator limitante para as moléculas maiores, considerando que apenas uma parcela mínima dos sítios ativos estão contidos na superfície externa (CHAL *et al.*, 2011).

As zeólitas também são classificadas de acordo com a maior dimensão de poros presente por padrão em sua estrutura, subdividida em poros pequenos (< 4 Å), médios (4 - 6 Å), grandes (6 - 8 Å) e supergrandes (> 8 Å). A classificação quanto ao diâmetro de poro para algumas zeólitas é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Características Estruturais de algumas Zeólitas.

Tipo de poro	Maior diâmetro de poro (Å)	Nome comum	Topologia
Pequeno	4,1	Zeólita A	LTA
Médio	5,3 x 5,6	ZSM-5	MFI
	4,2 x 5,4	Ferrierita	FER
	5,5 x 6,2	ZSM-12	MTW
	6,5 x 7,0	Mordenita	MOR
Grande	6,6 x 6,7	Beta	BEA
	7,3 x 7,3	AIPO-5	AFI
	7,4 x 7,4	Zeólitas X e Y	FAU
	7,9 x 8,7	AIPO-8	AET
Super grande	12,1 x 12,1	VPI-5	VFI
	13,2 x 4,0	Cloverita	CLO

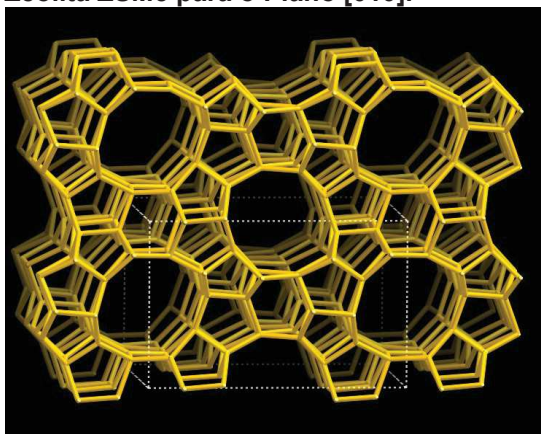
Fonte: Pace *et al.* (2000); Luna & Schuchardt (2001), adaptado pelo autor.

Cada tipo de zeólita apresenta propriedades distintas. A zeólita ZSM5 (*Zeolite Socony Mobil Five*) é um aluminossilicato membro de uma família de zeólitas também conhecidas como Pentasil, que é uma unidade terciária de construção que integra uma série de estruturas intermediárias (AUERBACH *et al.*, 2003; SMART & MOORE, 2005). Tal zeólita é referenciada por apresentar um elevado teor de silício em sua estrutura (PACE *et al.*, 2000). Esta zeólita pode ser sintetizada com uma razão Si/Al que pode variar desde 10 até valores elevados, podendo ser composta por pura sílica, o que faz com que esta zeólita seja conhecida como um sólido muito versátil (XU *et al.*, 2007). Suas características podem ser ajustadas a depender da aplicação de interesse, como quando da adição de titânio a sua estrutura via tratamento pós síntese, dando origem a zeólita TS-1 (PACE *et al.*, 2000).

Adicionalmente, a zeólita ZSM5 tem recebido atenção devido a sua maior tolerância quanto a presença de impurezas durante o processo de cristalização, o que é interessante para ajuste de suas propriedades (LIU *et al.*, 2017).

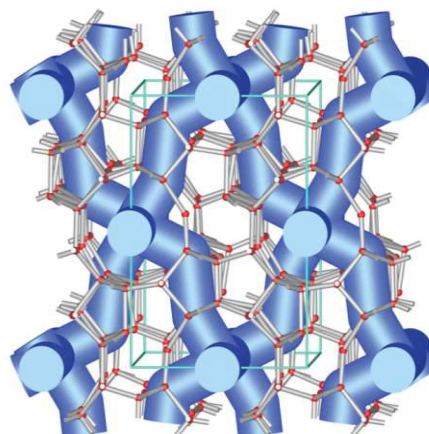
A estrutura da ZSM5 é formada a partir da combinação de unidades de oito ciclos de cinco tetraedros (Unidades Pentasil) que por fim resultam na estrutura tridimensional da ZSM5, conforme a Figura 8 (XU *et al.*, 2007). Tal zeólita apresenta canais interconectados cuja abertura é controlada por anéis de 10 membros, com dimensões de 5,1 x 5,5 Å para o plano [100] e 5,3 x 5,6 Å para o plano [010] (IZA, 2017). A representação esquemática dos canais formados na estrutura da zeólita ZSM5 é apresentada na Figura 9.

Figura 8 - Estrutura Tridimensional da Zeólita ZSM5 para o Plano [010].



Fonte: Adaptado de IZA (2017).

Figura 9 - Representação da Estrutura de Canais da Zeólita ZSM5.



Fonte: Adaptado de Vorlesung (2013).

A zeólita Ferrierita (topologia FER) é caracterizada como sendo um material de alta sílica, sendo obtida com razão Si/Al > 5 (DAVIS & LOBO, 1992). Sua estrutura de poros é formada por anéis de 10 membros com dimensões de 4,2 x 5,4 Å para o plano [001] e 3,5 x 4,8 Å para o plano [010] (IZA, 2017). Esta zeólita, quando de ocorrência natural, normalmente apresentará em sua composição cátions de compensação como o Na⁺, K⁺, Ca²⁺ ou Mg²⁺ (GUINET & RIBEIRO, 2004). Uma aplicação da Ferrierita é a isomerização do n-buteno para isobuteno devido a seletividade de forma apresentada por esta zeólita (LONG *et al.*, 2000).

A zeólita Mordenita (topologia MOR) pode ser de ocorrência natural ou sintética e apresenta razão Si/Al a partir de 5, sendo resistente a tratamentos

térmicos e químicos (XU *et al.*, 2007). A estrutura de poros de maior dimensão desta zeólita é formada por anéis de 12 membros, resultando em dimensões de 6,5 x 7,0 Å, entretanto, a menor dimensão dos outros canais faz com que nesta zeólita o fluxo de moléculas maiores seja essencialmente unidirecional (IZA, 2017).

A zeólita Beta (β ou BEA) normalmente apresenta elevada razão Si/Al, sendo sintetizada a partir de 10, podendo ser encontrada com valores de até 150 (XU *et al.*, 2007; ZEOLYST, 2017), sua estrutura é reconhecida como sendo uma das mais complexas dentre as zeólitas (PACE *et al.*, 2000). Seu arranjo de poros é formado por canais com anéis de 12 membros, resultando em aberturas de 6,6 x 6,7 Å para a posição [100] e 5,6 x 5,6 Å em [001], respectivamente (IZA, 2017). Tal zeólita tem sido utilizada em escala industrial para fins de catálise devido a sua elevada estabilidade térmica e forte acidez (SMART & MOORE, 2005).

As zeólitas X e Y são zeólitas de topologia Faujasita (FAU) e apesar dos nomes diferentes, tais zeólitas diferem-se entre si apenas pelo valor da razão Si/Al (PACE *et al.*, 2000). A zeólita X apresenta valores para a razão Si/Al de 1 a 1,5 e por conta disso é encontrada na forma sódica, já a zeólita Y apresenta valores para a razão Si/Al superiores a 1,5 (GUINET & RIBEIRO, 2004), podendo também ser obtida com razão Si/Al a partir de 5 por meio da remoção de alumínio da estrutura, dando origem as zeólitas Y Ultra Estabilizadas (USY) (XU *et al.*, 2007). A estrutura de poros de uma zeólita Faujasita possui canais com aberturas de 7,4 x 7,4 Å e adicionalmente, apresenta supercavidades na faixa de 13 Å (IZA, 2017), permitindo assim o acesso para moléculas de maior dimensão em relação às demais zeólitas avaliadas.

O tamanho de poros e estrutura de canais das zeólitas resulta em sólidos de elevada área específica e volume de poros que possibilita que uma zeólita adsorva grande quantidade de material em relação a sua massa. Além disso, as zeólitas também podem passar a apresentar estrutura secundária de poros em função dos métodos de síntese ou tratamentos realizados (CORMA, 1997; SUN *et al.*, 2015).

De um modo geral, a seletividade e estabilidade térmica e química durante reações em condições extremas, juntamente com a natureza ajustável e possibilidade de reutilização (VERMEIREN & GILSON, 2009), são parâmetros que têm despertado a atenção de pesquisadores do mundo todo, visando à obtenção de zeólitas com propriedades otimizadas para uma série de aplicações distintas.

2.5 ZEÓLITAS APLICADAS À CATÁLISE HETEROGÊNEA PARA A SÍNTESE DE ÉSTERES ALQUÍLICOS

O principal motivo que justifica a busca por zeólitas ativas (com atividade catalítica considerável), que possam ser aplicadas como catalisadores heterogêneos para a síntese de biodiesel, está baseado na busca por catalisadores alternativos ao processo de produção convencional (LEE *et al.*, 2014).

As propriedades e a natureza ajustável das zeólitas as tornam interessantes para uma série de aplicações (GUINET & RIBEIRO, 2004). O desempenho catalítico destes materiais é dependente de uma série de parâmetros. A reação de esterificação pode ser catalisada por zeólitas ácidas (BEDARD *et al.*, 2012). As características ácidas destes materiais estão associadas a átomos de alumínio na rede em coordenação tetraédrica, resultando na acidez de Brønsted e a átomos de alumínio fora da rede, em coordenação octaédrica, gerando acidez de Lewis (MARTINS & CARDOSO, 2006).

A razão Si/Al da estrutura de uma zeólita é um parâmetro determinante que influencia diretamente no desempenho destas como catalisadores para esterificação ou transesterificação. De um modo geral, tanto o caráter hidrofóbico, a força ácida dos sítios ativos, quanto à estabilidade estrutural, são extremamente dependentes deste parâmetro (AL-DUGHATHER & LASA, 2014; SMART & MOORE, 2005). Para que determinada zeólita seja ativa para esterificação, é necessário que ela seja hidrofóbica, de tal forma que as moléculas de água não sejam adsorvidas no interior dos seus canais, o que levaria a sua desativação (CARRERO *et al.*, 2011). Desta forma, zeólitas com caráter hidrofóbico apresentam-se ativas na reação de esterificação (PRINSEN *et al.*, 2018).

Os aluminossilicatos com elevada razão Si/Al tem uma alta hidrofobicidade devido a natureza não polar da estrutura Si-O-Si (OKUHARA, 2002; SASIDHARAN & KUMAR, 2004). Entretanto, como a atividade catalítica das zeólitas também é dependente dos sítios ativos, decorrentes da presença de alumínio na estrutura, a partir de certo ponto, esta pode ser afetada negativamente pelo aumento da razão Si/Al. Além disso, a velocidade da reação de esterificação é fortemente influenciada pela acidez e tamanho de poros, onde normalmente são observados melhores resultados em catalisadores com acidez forte (DONG *et al.* 2015).

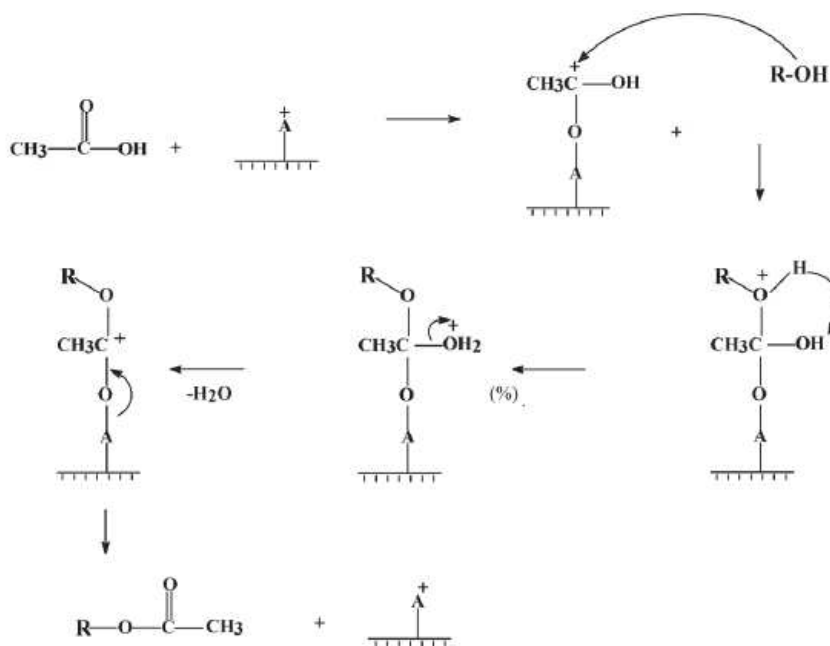
A aplicação de zeólitas como catalisadores para esterificação ou transesterificação, voltados para a produção de biodiesel, tem sido reportada na literatura (LEE *et al.*, 2014). Neste contexto, existe um consenso que a atividade catalítica das zeólitas, quando aplicadas a estas reações, é limitada devido à restrição de tamanho dos poros presentes na estrutura destes materiais (LEMOINE, 2013; MARCHETTI & ERRAZU, 2008; PRINSEN *et al.*, 2018). Devido às características das zeólitas, estudos experimentais e teóricos têm sido realizados visando obter informações sobre o desempenho destes materiais e mecanismos reacionais, de tal forma que o emprego das zeólitas na esterificação seja otimizado.

O modo como ocorre uma reação catalisada por zeólitas pode ser mais bem compreendido observando os mecanismos de reação Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal, além de suas variações (KIRUMAKKI *et al.*, 2004). Contudo, apenas o conhecimento destes mecanismos é insuficiente, tendo em vista que os reagentes e produtos ficam confinados no interior da estrutura, e exista uma competitividade pela adsorção sobre os sítios ativos (MUHAMMAD *et al.*, 2014).

Dentro deste contexto, Kirumakki *et al.* (2006), estudaram a esterificação do ácido acético com álcoois de cadeia curta, utilizando como catalisadores heterogêneos diferentes zeólitas na forma protonada (H-Beta, H-ZSM5 e H-Y). Eles observaram que a velocidade inicial da reação era menor quando do aumento do excesso de álcool no meio reacional, sugerindo que o álcool bloqueia a adsorção de ácido acético e, portanto, a adsorção ácida é necessária para a esterificação. A partir dessas observações, foi concluído que a esterificação ocorre por uma variação do mecanismo Eley-Rideal, esta observação foi confirmada pelo trabalho de Sun *et al.* (2015). Posteriormente, como resultado dos estudos experimentais, foi proposto um mecanismo reacional explicando as etapas intermediárias da esterificação do ácido acético com álcoois de cadeia curta, catalisada por zeólitas protonadas. O mecanismo proposto por Kirumakki *et al.* (2006), é apresentado na Figura 10.

Neste mecanismo, o primeiro passo para que a reação ocorra é a ativação do ácido acético por adsorção sobre os sítios ativos (sítios ácidos de Brønsted), da estrutura da zeólita. Posteriormente, a reação segue via ataque nucleofílico da hidroxila do álcool na superfície sobre o carbono da carbonila do ácido adsorvido, que segue reagindo para a posterior formação do acetato correspondente.

Figura 10 - Possível Mecanismo de Esterificação via Catálise Heterogênea.



Fonte: Adaptado de Kirumakki *et al.* (2006).

Por meio dos dados experimentais foi sugerido que a acidez da zeólita é um fator que determina a extensão da reação de esterificação, onde a reação é catalisada pelos sítios ácidos de Brønsted. Ainda neste sentido, Bedard *et al.* (2012), estudando a esterificação do ácido acético com etanol catalisada pelas zeólitas H-BEA, H-FER, H-MFI e H-MOR, observaram três mecanismos distintos, dependentes das proporções de reagentes no meio reacional. Neste estudo, foi observado que a temperatura mais elevada favoreceu a formação dos ésteres e que o excesso de álcool no meio reacional aumentava a competição pela adsorção nos sítios ativos, consequentemente prejudicando a formação dos ésteres.

Alguns estudos listados na literatura, referentes à aplicação de zeólitas em reações de transesterificação e esterificação, auxiliam no entendimento da atividade catalítica destes materiais para a síntese de biodiesel (LEMOINE, 2013; SAMANTA & SRIVASTAVA, 2017; SUN *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2013). A maior parte da reação de esterificação tende a ocorrer sobre sítios ácidos fortes (CHUNG & PARK, 2009), neste sentido, a utilização de zeólitas como suporte para óxidos de metais de terras raras pode intensificar a força ácida destes sítios. Dentro deste contexto, Shu *et al.* (2007), empregou uma zeólita Beta modificada com La^{3+} como catalisador na transesterificação do óleo de soja com metanol utilizando razão molar de 14,5. Foi

observada conversão de 48,9% após 4 h de reação a 60 °C para a zeólita modificada. Tendo em vista que neste caso o acesso das moléculas de triacilglicerídeo aos sítios ativos da zeólita é restringido pelo tamanho dos poros, possivelmente a reação tenha ocorrido na superfície externa, e desta forma, a modificação com La^{3+} incrementou a atividade catalítica da zeólita, tal fato é confirmado pelos resultados obtidos por Vieira *et al.* (2013), que observaram incremento na atividade catalítica de uma zeólita ZSM5 impregnada com La^{3+} .

López *et al.* (2005) estudaram a transesterificação da triacetina com metanol catalisada pela zeólita H-Beta. Foi utilizado razão molar de 1:6, 10% de catalisador e temperatura de 60 °C. A conversão obtida foi menor que 10% após 8 h de reação. O resultado foi atribuído à limitação de transferência de massa devido ao tamanho dos microporos da zeólita Beta, que eram em torno de 6 Å.

As restrições de acesso das moléculas de triacilglicerídeo à estrutura de poros das zeólitas, sem modificações estruturais, fazem com que seja preferível a aplicação destas na esterificação dos ácidos graxos, frente a transesterificação de óleos vegetais, onde os resultados ficariam limitados pelas restrições de difusão decorrentes da dimensão das moléculas de triacilglicerídeo.

Dentro deste contexto, Sun *et al.* (2015) efetuaram um estudo comparativo do desempenho das zeólitas H-Beta (Si/Al = 25 e 50) e H-ZSM5 (Si/Al = 25 e 50), sem modificações estruturais, na esterificação do ácido oleico. Para a zeólita H-Beta (50), o equilíbrio foi atingido após 10 h de reação e a maior conversão obtida foi de 73%. Os autores atribuíram este resultado ao fato da zeólita H-Beta ser mais hidrofóbica, embora sejam, as restrições de difusão, algo que deva ser considerado neste caso.

Marchetti & Errazu (2008) empregaram as zeólitas NaY (baixa razão Si/Al) e USY na esterificação do ácido oleico com etanol a 55 °C, utilizando 2,2% de catalisador. Foi obtida conversão de até 26% após 3 h de reação. Possivelmente a temperatura utilizada, bem como o tempo reacional, limitaram a conversão do ácido oleico (GOPINATH *et al.*, 2017; WANG & CHEN, 2016).

Kiss *et al.* (2006) avaliaram diferentes catalisadores ácidos, bem como, as zeólitas Y, Beta e ZSM5, em sua forma protonada, na esterificação do ácido dodecanóico com metanol. Foi utilizado razão molar de 1:5, 2% de catalisador e temperatura de 150 °C. Foi observada conversão de cerca de 40% após 2 h de reação, apenas 4% superior a reação não catalisada. Os autores atribuíram estes resultados a pequena dimensão de poros das zeólitas utilizadas, que limitou a

difusão dos reagentes e produtos pelo interior dos canais destas, embora para este caso, isso não seja o bastante para explicar o desempenho destes materiais, que está em desacordo com outros resultados reportados na literatura.

Aranda *et al.* (2009) avaliaram as zeólitas H-Beta, H-MOR, H-ZSM5 e H-Y (CBV 760), além de outros catalisadores heterogêneos ácidos, na esterificação de uma mistura de ácido oleico e palmítico com metanol. A reação foi conduzida a 130 °C por um período de até 1 h. Foi utilizado 2% de zeólita em relação à massa de ácido graxo. A reação não catalisada resultou em 35% de conversão após 1 h. Não foi observada atividade catalítica considerável para as zeólitas Mordenita e Y. Foi obtido 45% de conversão para a zeólita ZSM5 e 55% para a zeólita Beta. Embora ambos os catalisadores apresentassem elevada área específica, a reação catalisada pelas zeólitas não foi acelerada consideravelmente quando comparada com o óxido de nióbio, que converteu 80%. Tal desempenho foi atribuído à acidez, dimensão de poros e hidrofobicidade das zeólitas, embora isso não seja o bastante para explicar o péssimo desempenho da zeólita H-Y utilizada, que tem razão Si/Al = 30.

A síntese de zeólitas com poros maiores é uma alternativa promissora para a aplicação destes materiais como catalisadores para a síntese de biodiesel. Neste sentido, Zhang *et al.* (2014) compararam o desempenho de uma zeólita Beta comercial com uma zeólita Beta mesoporosa (2-3 nm) preparada hidrotérmicamente, para a transesterificação da trioleína com metanol. A reação foi conduzida em um reator batelada a 150 °C com razão molar de 15:1 metanol/óleo. As zeólitas foram utilizadas na forma protonada. Como resultado, a zeólita convencional apresentou 11,0% de conversão após 6 h de reação, enquanto que a mesoporosa resultou em 95,4%. O maior diâmetro de poro da zeólita sintetizada reduziu as limitações de difusão das moléculas de trioleína, permitindo o acesso destas aos sítios ácidos e conseqüentemente a reação ocorreu (NOIROJ *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2014).

Normalmente, quando da aplicação de zeólitas como catalisadores na esterificação ou transesterificação, o desempenho catalítico é limitado por conta das limitações difusionais da transferência de massa das moléculas de reagentes pelo interior dos canais da estrutura microporosa. Uma alternativa para promover o acesso de moléculas maiores é a busca por zeólitas com estrutura hierárquica de poros (FELICZAK-GUZIK, 2018). As zeólitas hierárquicas são zeólitas que detêm o arranjo estrutural padrão dos tetraedros de acordo com cada topologia,

concomitantemente com uma estrutura secundária de poros, onde se encontram também mesoporos (SCHWIEGER *et al.*, 2016; SERRANO *et al.*, 2011).

A presença de microporos inerentes à topologia clássica da zeólita confere ao material grande estabilidade térmica e química além da elevada acidez, ao passo que a estrutura secundária de poros em uma zeólita hierárquica, é responsável por promover uma melhor transferência massa e facilitar o acesso aos sítios ácidos da estrutura (CHEN *et al.*, 2012; KOOHSARYAN & ANBIA, 2016; VERBOEKEND *et al.*, 2015), sem comprometer a atividade catalítica destes materiais ou a seletividade para a formação dos produtos de interesse (LIU *et al.*, 2017). Do ponto de vista catalítico, esta combinação é interessante por permitir o acesso das moléculas de maior dimensão (HARTMANN *et al.*, 2016). Dentre outros métodos, zeólitas com estrutura hierárquica podem ser obtidas via procedimentos pós-síntese como a dessilicalização e a desaluminização (SERRANO *et al.*, 2013).

Dentro deste contexto, Wang *et al.* (2012) compararam o desempenho das zeólitas CBV 780 comercial e CBV 780 submetida à dessilicalização e troca catiônica com Na⁺ como catalisadores na reação de transesterificação da trioleína. A reação foi conduzida a 60 °C, razão molar de 1:15 e 50% de zeólita em relação a massa de trioleína. Como resultado, foi obtido 13,1% de conversão para a zeólita convencional após 9 h de reação, enquanto que para a zeólita modificada foi observada conversão de 91,3% da trioleína após 3,5 h de reação. Observou-se que a modificação pós-síntese foi efetiva na obtenção do oleato de metila devido ao aumento da acessibilidade e redução da limitação de difusão das moléculas de trioleína pelo interior da estrutura da zeólita, o que resultou em um catalisador ativo para a transesterificação.

Alaba *et al.* (2016) avaliaram o desempenho da zeólita H-ZSM5 dessilicalizada na transesterificação de óleos vegetais com metanol. A zeólita foi dessilicalizada mediante tratamento com solução aquosa de NaOH e a formação de mesoporos foi observada. A reação de transesterificação foi conduzida a 200 °C por um período de 3 h, utilizando razão molar de 1:5 e 1% de catalisador em relação à massa de triacilglicerídeo. A zeólita H-ZSM5 dessilicalizada resultou em 74% de conversão, enquanto que a amostra padrão converteu 46% quando submetida às mesmas condições. Wang & Chen (2016) sintetizaram uma zeólita Beta com estrutura secundária de poros por meio de um tratamento pós-síntese com solução de NaOH. A zeólita Beta foi empregada na forma sódica para a transesterificação da

trioleína com metanol. A reação foi conduzida utilizando razão molar de 1:15 e 1% de catalisador. Foram obtidos rendimentos superiores a 90% após 1 h de reação.

A utilização de direcionadores de estrutura como fonte de sílica para a síntese de zeólitas com estrutura hierárquica de poros, que sejam ativas como catalisadores, também é uma alternativa promissora. Neste sentido, Doyle *et al.* (2016) empregaram o caulim Iraquiano na síntese da zeólita Y e avaliaram o catalisador obtido na esterificação do ácido oleico com etanol. A reação foi conduzida a 70 °C, razão molar de 1:6 e 5% de zeólita H-Y em relação à massa de ácido oleico. A zeólita obtida foi extremamente ativa na esterificação do ácido oleico, resultando em 85% de conversão após 60 min de reação. Tal resultado foi atribuído a elevada densidade de sítios ácidos e estrutura mesoporosa do material.

Embora as zeólitas, com suas características estruturais padrões, não sejam adequadas para a transesterificação devido a pequena dimensão de poros, onde normalmente as zeólitas mesoporosas apresentam melhor desempenho (ALABA *et al.*, 2016; LEE & WILSON, 2015), o tipo e as propriedades das zeólitas precursoras exercem influências importantes no desempenho catalítico destes materiais (PRINSEN *et al.*, 2018). Dentro deste contexto, o uso de moléculas menores (que possam acessar a estrutura de poros das zeólitas) para a reação de esterificação catalisada por zeólitas é justificado pela possibilidade de obter informações a respeito da atividade catalítica destes materiais.

Neste trabalho, a esterificação do ácido oleico é conduzida como reação modelo para a avaliação da atividade catalítica das zeólitas, já que este normalmente se encontra em maior proporção dentre os ácidos graxos que compõem as matérias-primas. Já a principal justificativa para se empregar a esterificação do ácido octanóico com álcoois de cadeia curta, da forma como foi realizado neste trabalho, é reduzir as limitações de difusão dos reagentes e produtos pelo interior dos canais da estrutura microporosa das zeólitas avaliadas, de modo a permitir uma melhor transferência de massa devido menor dimensão da molécula do ácido octanóico em relação a molécula de ácido oleico, para que seja possível observar se determinada zeólita precursora tem atividade catalítica ou não para a reação de esterificação, bem como os resultados que podem ser obtidos e quais são os fatores que justificam este desempenho, de modo a gerar informações que auxiliem na busca por zeólitas que apresentem atividade catalítica considerável e que possam ser aplicadas na síntese de biodiesel de modo competitivo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

As zeólitas utilizadas neste trabalho foram adquiridas junto à empresa *Zeolyst International*, com sede em *Conshohocken*, Estados Unidos. As propriedades físico-químicas das zeólitas utilizadas estão listadas na Tabela 2 (ZEOLYST, 2017).

Tabela 2 - Propriedades Físico-Químicas dos Catalisadores Utilizados.

Identificação do material	Código do fabricante	Razão molar Si/Al	Dimensão de poros (Å) ^a	Área específica (m ² g ⁻¹)
H-Y	CBV 780	40	[111] 7,4 x 7,4 12-MR	780
NH ₄ -Beta	CP 814C	19	[100] 6,6 x 6,7 12-MR [001] 5,6 x 5,6 12-MR	710
NH ₄ -ZSM5	CBV 5524G	25	[010] 5,3 x 5,6 10-MR [100] 5,1 x 5,5 10-MR	425
NH ₄ -Mordenita	CBV 21A	10	[001] 6,5 x 7,0 12-MR [010] 3,4 x 4,8 8-MR	500
NH ₄ -Ferrierita	CP 914C	10	[001] 4,2 x 5,4 10-MR [010] 3,5 x 4,8 8-MR	400

Fonte: ^aMcCusker *et al.* (2007).

Visando aumentar a força ácida dos seus sítios ativos e conseqüentemente, a atividade catalítica, ambos os materiais foram utilizados como catalisadores nas reações em sua forma protonada (H-Zeólita). A forma protonada das zeólitas Mordenita, Beta, ZSM5 e Ferrierita foi obtida mediante a calcinação dos catalisadores em forno mufla a 550 °C por 5 h utilizando razão de aquecimento de 3 °C min⁻¹. Neste sentido, existem estudos listados na literatura que citam como condição eficiente para calcinação destes materiais uma temperatura na faixa de 500 a 550 °C por um período de 4 a 6 h (DOYLE *et al.*, 2017; SUN *et al.*, 2015).

Antes das reações efetuadas, as amostras de zeólita foram submetidas a um tratamento de desidratação com o auxílio de uma estufa digital microprocessada da marca SP Labor, modelo: SP 400, a 105 °C por um período de 1 h.

3.2 TÉCNICAS EMPREGADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS

3.2.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

As zeólitas na forma amoniacal foram calcinadas a elevadas temperaturas para a obtenção de suas formas protonadas. O perfil termogravimétrico das zeólitas foi obtido por análise térmica.

As zeólitas H-Y, NH₄-Beta, NH₄-Mordenita, NH₄-ZSM5 e NH₄-Ferrierita foram caracterizadas por termogravimetria com o auxílio de um analisador térmico da marca PerkinElmer, modelo: STA 6000 *Thermo-Analyzer*. Para cada análise foi utilizada uma amostra de 10 mg de zeólita. As amostras foram submetidas ao aumento de temperatura desde a temperatura ambiente até 600 °C, sob fluxo de N₂ de 20 mL min⁻¹ utilizando razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ para a dessorção de compostos do interior dos materiais e obtenção da forma protonada das zeólitas precursoras na forma amoniacal.

3.2.1.1 Análise de Gás Evoluído (EGA)

As zeólitas na forma amoniacal (NH₄-Zeo) foram caracterizadas também por EGA visando observar a dessorção de compostos e a faixa de protonação destes materiais. Para tanto, 20 mg dos catalisadores foram submetidos a decomposição térmica de NH₄⁺ para NH_{3(g)} e H⁺ em um analisador térmico da marca *PerkinElmer*, modelo: STA 6000 *Thermo-Analyzer*, acoplado a um Espectrofotômetro Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) da PerkinElmer. Neste processo de decomposição térmica, cada amostra de zeólita na forma amoniacal foi submetida ao aumento de temperatura de 40 até 700 °C, sob fluxo de N₂ com vazão de 20 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ para a obtenção da forma protonada dos catalisadores.

Os produtos dessorvidos da superfície do catalisador durante a rampa de aquecimento foram identificados por FTIR. A linha de transferência foi previamente

aquecida de modo a manter a temperatura interna em 240 °C para evitar a condensação de materiais semi-voláteis que poderiam ser adsorvidos na linha de conexão durante o processo térmico. Os espectros infravermelhos foram obtidos a uma taxa amostragem de quatro espectros por minuto para a região de 4000 a 450 cm^{-1} , utilizando resolução de 8 cm^{-1} .

3.2.2 Caracterização Estrutural das Zeólitas

3.2.2.1 Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A confirmação da protonação das zeólitas após a ativação, além da caracterização estrutural, foram realizadas por Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) utilizando um espectrofotômetro da marca *PerkinElmer*, modelo: *Spectrum 100s Spectrometer*. Para este procedimento, a amostra de zeólita foi dispersada em KBr (seco a 105 °C por 3 h) e prensada a 8 t para a correta formação da pastilha. Na elaboração da pastilha de KBr de 13 mm foi utilizada a proporção de 1 mg de zeólita para 132 mg de KBr. A pastilha obtida foi analisada com resolução de 2 cm^{-1} para a região de 4000 a 500 cm^{-1} .

3.2.2.2 Difractometria de Raios X (DRX)

As diferentes topologias de zeólitas listadas na *International Zeolite Association* (IZA) possuem padrões de difração bem característicos que são únicos para cada estrutura de zeólita (TREACY & HIGGINS, 2001). As zeólitas são materiais de estrutura bem definida (McCUSKER *et al.*, 2007). Dessa forma, o difratograma de uma zeólita pode ser utilizado para caracterizá-la como sendo pertencente a determinada topologia, determinação do seu grau de pureza, ou ainda, para a avaliação da manutenção da estrutura do material após algum tratamento (PACE *et al.*, 2000).

A avaliação da manutenção estrutural de cada zeólita após o processo de ativação foi efetuada. Para tanto, foi empregada a análise de difração de raios X para determinar qualitativamente a manutenção das fases cristalinas presentes nas zeólitas após a realização do tratamento térmico de ativação do material, bem como, após cada ciclo reacional nos ensaios de reuso, com base nos difratogramas das amostras precursoras.

As análises foram realizadas com o auxílio de um difratômetro de raios X da marca PANalytical, modelo: Empyrean, com radiação monocromática de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) a tensão de 40 KV e corrente de 30 mA utilizando fenda de divergência de $1/2''$, em um intervalo de variação angular 2θ entre 3° e 50° com velocidade de varredura $7,65^\circ \text{ min}^{-1}$ e passo $0,013^\circ$ com a amostra a rotação de 8 rpm. As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X da Universidade Federal da Integração Latino-Americana - UNILA. Foram considerados para a identificação das fases cristalinas e avaliação da manutenção estrutural das zeólitas em relação as amostras precursoras, os principais picos de difração para cada topologia de acordo com o banco de dados da IZA.

3.2.2.3 Ressonância Magnética Nuclear de alumínio no estado sólido (RMN ^{27}Al)

As zeólitas podem apresentar em sua composição tanto o alumínio em coordenação tetraédrica, referente ao alumínio inserido na estrutura do material, unido no vértice por átomos de oxigênio, quanto o alumínio em coordenação octaédrica, referente as espécies de alumínio extra rede (EFAL), o que pode exercer influência sobre as propriedades destes materiais a depender da aplicação que se deseja (CORMA, 1995; GONZALES & ARROYO, 2001; GONZÁLEZ *et al.*, 2007).

A técnica de RMN de alumínio no estado sólido (RMN ^{27}Al) é interessante para a caracterização das zeólitas pois permite distinguir de maneira inequívoca a presença destas duas espécies (TRIANAFYLLIDIS *et al.*, 2004).

As análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{27}Al no estado sólido foram realizadas utilizando um espectrômetro de RMN da marca Bruker, modelo: Avance III 400 MHz. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente pela técnica HPDEC (alto poder de separação de prótons). As análises foram

realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP. Foram caracterizadas por RMN as amostras de zeólitas em sua forma protonada, bem como uma amostra da zeólita ZSM5 em sua forma amoniacal, de modo a permitir a identificação uma possível modificação na coordenação do alumínio por conta do tratamento térmico utilizado, bem como, obter informações a respeito do estado químico do alumínio nas outras amostras utilizadas.

3.2.2.4 Determinação da Composição Elementar por ED-XRF

A aplicação da técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX) na caracterização de materiais permite obter informações a respeito da composição elementar global destes. Já na caracterização de materiais catalíticos, com estrutura de poros bem definida como as zeólitas, a aplicação desta técnica é interessante pois fornece simultaneamente a concentração de vários elementos, auxiliando na compreensão de suas propriedades, bem como na obtenção da razão Si/Al global.

A composição química elementar da forma protonada das zeólitas utilizadas foi determinada pela técnica de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (ED-XRF). Para tanto, foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X da marca Shimadzu, modelo: EDX-720, onde as análises foram conduzidas sem a utilização de vácuo. Tal equipamento utiliza tubo gerador de raios X com alvo de ródio (Rh) e permite identificar de forma semi-quantitativa os elementos não orgânicos desde o sódio ($_{11}\text{Na}$) ao Urânio ($_{92}\text{U}$) por meio do software do próprio fabricante, que faz uso de um algoritmo de análise com a utilização dos parâmetros fundamentais. Os valores obtidos foram utilizados para o cálculo da razão Si/Al global das zeólitas utilizadas. Os ensaios analíticos de ED-XRF foram realizados no Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina - UEL.

3.2.3 Termodessorção de NH_3 a Temperatura Programada - TPD- NH_3

No que se refere aos estudos da acidez de sólidos catalíticos, algumas informações a respeito da quantidade, densidade, força ácida e distribuição dos

sítios ácidos podem ser obtidas a partir da análise do perfil de termodessorção de NH_3 destes materiais (AL-DUGHAITHER & LASA, 2014; NIWA & KATADA, 1997; SCHAMAL, 2011). As amostras de zeólitas da forma como utilizadas nas reações foram analisadas por TPD- NH_3 .

Os experimentos de dessorção de amônia a temperatura programada foram obtidos utilizando um sistema de fluxo de bancada da marca Termolab, Modelo: SAMP-3, com detector de condutividade térmica. Antes da obtenção do perfil de TPD, 200 mg de amostra foram aquecidos para 250 °C utilizando razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} e fluxo de He de 30 mL min^{-1} , sendo mantidos nesta condição durante 30 min. Na sequência a amostra foi resfriada para 100 °C e mantida nesta condição sob fluxo de 5% de NH_3 em He (30 mL min^{-1}) durante 30 min para que ocorresse a adsorção da amônia sobre os sítios ativos do material. Posteriormente, a amostra foi purgada durante 30 min sob fluxo de He (30 mL min^{-1} , 100 °C) para remover o excesso de amônia antes da obtenção do perfil de dessorção. Por fim, o perfil de dessorção de NH_3 da amostra foi obtido até a temperatura de 800 °C utilizando razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} e fluxo de He de 30 mL min^{-1} . As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

3.2.4 Adsorção de Molécula Prova em Fase Líquida

Com relação a caracterização da acidez de zeólitas protonadas, a amônia, a piridina e o CO estão entre as moléculas provas mais comumente utilizadas para este fim (BORDIGA *et al.*, 2015). A piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) é interessante como molécula modelo em estudos de acidez de zeólitas, pois ela interage com os sítios ativos produzindo sinais característicos de adsorção (ISERNIA, 2013; DIAZ *et al.*, 2015; ZHENG *et al.*, 2011). Desta forma, o uso da piridina na caracterização de materiais catalíticos permite identificar quais os tipos de sítios ácidos que estão presentes na estrutura de poros do material, além de fornecer informações a respeito da acessibilidade destes a ela (BUSCA, 2017; CORMA, 1995).

A determinação da presença dos Sítios de Ácidos de Brønsted (SABs) e dos Sítios Ácidos de Lewis (SALs), em cada uma das zeólitas, foi efetuada mediante um

procedimento de adsorção de molécula prova em fase líquida, considerando o método proposto por Zanatta *et al.* (2017). Neste procedimento, a molécula prova foi adsorvida sobre os sítios ativos formados na superfície do sólido, seguida de análise espectroscópica por FTIR, que foi utilizada para monitorar qualitativamente a presença destes sítios a partir dos modos vibracionais das moléculas na região de 4000 a 500 cm^{-1} .

Como procedimento de adsorção de piridina, uma amostra de 20 mg da forma protonada (H-Zeo) de cada uma das zeólitas utilizadas neste trabalho foi submetida ao aumento de temperatura desde a temperatura ambiente até a temperatura de 350 °C, utilizando razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} e fluxo de N_2 de 20 mL min^{-1} para a dessorção das moléculas de água fisicamente adsorvidas. Tal procedimento foi realizado com o auxílio de um analisador térmico da marca PerkinElmer, modelo: STA 6000 *Thermo-Analyzer*. Na sequência, a amostra foi resfriada até a temperatura de 100 °C e submetida ao contato direto com a piridina líquida e posteriormente o excesso de piridina foi evaporado a temperatura constante de 100 °C e fluxo de N_2 de 20 mL min^{-1} , até que fosse observada a estabilização da massa da amostra, restando apenas o material sólido com a piridina adsorvida.

O espectro infravermelho do material resultante foi obtido por FTIR com resolução de 2 cm^{-1} para a região de 4000 a 500 cm^{-1} , sendo a elaboração da pastilha de KBr realizada seguindo o mesmo procedimento utilizado para a caracterização estrutural por FTIR, conforme descrito anteriormente.

3.2.5 Caracterização Morfológica e Textural das Zeólitas

3.2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A morfologia, tamanho e distribuição das partículas das zeólitas em sua forma protonada foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV. Para tanto, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo: VEGA3, operando entre 25 e 30 KV. As amostras foram espalhadas no porta amostra sobre uma fita de carbono dupla face, posteriormente secas e metalizadas

com uma fina camada (5 nm) de ouro na superfície ("sputtering"). As micrografias foram obtidas em diversos aumentos em módulo SE com detector de elétrons secundários. As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise da Universidade Federal do Paraná, UFPR setor Palotina.

3.2.5.2 Medidas de Adsorção/Dessorção de N₂

O desempenho de zeólitas como catalisadores para a esterificação de ácidos graxos é dependente da difusão das moléculas de reagentes e produtos pelo interior de seus canais, além da acessibilidade aos sítios ácidos que catalisam a reação (ALABA *et al.*, 2016; BEDARD *et al.*, 2012; SUN *et al.*, 2015). As medidas de adsorção e dessorção de Nitrogênio fornecem indicadores que podem ser correlacionados com os resultados obtidos a partir da aplicação destes materiais.

As zeólitas em sua forma protonada foram caracterizadas por Fisissorção de N₂ a temperatura de 77 K. Para tanto, foi utilizado um equipamento analisador de área específica da marca Quantachrome, modelo: Nova 2200e. Antes das medidas de adsorção e dessorção, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento a temperatura 300 °C durante um período de 4 h sob vácuo.

A análise foi conduzida em diferentes pressões, com 60 pontos totais (adsorção + dessorção). A área específica foi calculada pelo método *Brunauer-Emmet-Teller* (BET) e *Density Functional Theory* (DFT). O volume e raio de poros foram calculados pelo método *Barret, Joyner and Halenda* (BJH). As medidas de adsorção e dessorção foram realizadas no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale em Novo Hamburgo - RS.

3.3 APLICAÇÃO DAS ZEÓLITAS COMO CATALISADORES

Os reagentes utilizados neste trabalho são de grau analítico (exceto as zeólitas) e foram utilizados sem purificação adicional. A avaliação da atividade catalítica das zeólitas foi efetuada utilizando as reações modelo de esterificação do

ácido oleico com metanol e esterificação do ácido octanóico com metanol. Esta última, foi conduzida visando diminuir a limitação de difusão de reagentes pelo interior dos canais das zeólitas, além de avaliar a ocorrência destas, tendo em vista a dimensão dos poros das zeólitas conforme citado anteriormente, bem como o tamanho das moléculas de ácido graxo utilizadas, o que pode ser melhor compreendido observando o Apêndice A. Em cada reação foram utilizados 50 g de ácido graxo e a velocidade de agitação foi fixada em 350 rpm. Todas as reações foram conduzidas para um período de 16 h.

Os ensaios catalíticos foram conduzidos em um balão de fundo redondo de 250 mL com três bocas, acoplado a um sistema de refluxo, inserido em um banho de óleo, acondicionado em um recipiente de aço inoxidável que foi mantido sob uma chapa de aquecimento com controle de temperatura e agitação magnética. Para o monitoramento da temperatura do sistema durante os ensaios, utilizou-se um termopar do tipo K com haste cilíndrica de 100 mm em aço inoxidável, conectado a um multímetro digital da marca Instrutherm, modelo: MD-700.

Foram utilizadas diferentes zeólitas, conforme listado anteriormente, visando avaliar a atividade catalítica de cada uma delas. Foram variadas as condições reacionais visando obter maiores conversões em éster correspondente. A otimização das condições reacionais, tais como a temperatura e quantidade de catalisador se deu por meio da aplicação da zeólita H-Y como catalisador. As melhores condições reacionais obtidas com este material foram reproduzidas para as demais zeólitas. Para todos os ensaios calculou-se a massa de catalisador seco a ser aplicada como sendo uma fração da massa utilizada de ácido graxo.

A influência da temperatura do meio reacional sobre a conversão dos ácidos graxos em função do tempo foi avaliada. Para tanto, foram realizados ensaios nas temperaturas de 50, 60 e 78 °C na esterificação do ácido octanóico com metanol, bem como esterificação do ácido oleico com metanol. Na avaliação deste item foi fixada a quantidade de catalisador em 10% e a razão molar de ácido graxo:metanol em 1:3. A condição de temperatura que resultou em maior conversão em função do tempo foi adotada para a avaliação dos demais parâmetros e reações subsequentes. Para ambos os ácidos graxos, realizou-se também reações sem catalisador a 50, 60 e 78 °C e razão molar de 1:3, para evidenciar o quanto efetiva foi a adição das zeólitas ao meio reacional.

Para a avaliação da influência da quantidade de catalisador sobre a conversão dos ácidos graxos foram conduzidas reações à temperatura de 78 °C e razão molar de 1:3, tanto para a esterificação do ácido oleico com metanol, quanto na esterificação do ácido octanóico com metanol. Utilizou-se 5, 10, 15 e 20% de zeólita H-Y em relação a massa de ácido graxo.

Devido ao caráter reversível da reação de esterificação um excesso de álcool foi empregado visando deslocar o equilíbrio desta no sentido da formação dos produtos. O efeito do excesso de metanol no meio reacional sobre a conversão dos ácidos graxos foi avaliado. Realizou-se reações a 78 °C e 10% de catalisador, utilizando razões molares de 1:2, 1:3 e 1:6. Para a zeólita H-Y este parâmetro foi avaliado tanto na esterificação do ácido oleico quanto na esterificação do ácido octanóico. Já para as zeólitas H-Beta e H-ZSM5, este efeito foi avaliado utilizando apenas a esterificação do ácido octanóico com metanol, tendo em vista as maiores limitações de difusão das moléculas de ácido oleico na estrutura de poros destas zeólitas. A zeólita H-Mordenita foi testada para as razões molares de 1:2 e 1:3 na esterificação do ácido octanóico, por conta da diferença pouco significativa obtida e a zeólita H-Ferrierita não foi submetida a reações com diferentes razões molares, considerando a similaridade dos resultados obtidos tanto na esterificação do ácido oleico quanto na esterificação do ácido octanóico.

Os resultados das reações para as zeólitas nas melhores condições reacionais foram comparados e, além disso, foram realizadas reações em duplicata para as zeólitas na esterificação com metanol visando observar a repetibilidade dos resultados obtidos.

Foi avaliada a influência do tipo de álcool utilizado sobre a conversão do ácido octanóico em função do tempo, sendo as reações catalisadas pelas zeólitas H-Beta, H-Y e H-ZSM5. Na condição mais ativa obtida utilizando metanol também foram realizadas reações de esterificação com etanol e n-propanol, além disso, a influência da temperatura quando das reações com estes alcoóis também foi avaliada mediante o uso da zeólita H-Y.

De maneira análoga a esterificação utilizando metanol, como esta reação também pode ocorrer sendo catalisada pela temperatura, a efetividade da adição das zeólitas ao meio também foi avaliada em comparação com as reações não catalisadas. Para tanto, foram realizadas reações não catalisadas a temperatura de 78 °C e razão molar de 1:3 utilizando etanol e propanol na esterificação do ácido

octanóico. A relação de reações efetuadas é apresentada no Apêndice A, onde podem ser observados os parâmetros reacionais utilizados com maiores detalhes, além do número de ciclos reacionais realizados para cada condição.

Para todas as reações realizadas foi retirado em intervalos especificados (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 14 e 16 h), uma alíquota de 2 mL de amostra do meio reacional (sem que fosse efetuada a abertura ou qualquer desmontagem deste sistema) que foi resfriada em banho de gelo visando forçar a parada da reação.

Posteriormente, as amostras retiradas do sistema foram centrifugadas a 3800 rpm durante 4 min para a separação da zeólita da fase orgânica. Na sequência, para o caso do ácido octanóico, o sobrenadante foi coletado e analisado. Para o caso do ácido oleico, o sobrenadante foi coletado, lavado com solução saturada de NaCl a 50 °C por três vezes para a remoção total do metanol remanescente e centrifugado novamente para a separação total da água, restando apenas o ácido oleico com oleato de metila para uma posterior quantificação da conversão do ácido oleico.

A eficácia da metodologia de lavagem utilizada para a remoção da água e do álcool dos produtos obtidos foi monitorada por Espectrofotometria no Infravermelho com acessório de Refletância Total Atenuada FTIR-ATR, visando observar se esta remoção realmente ocorreu. A exemplo deste processo, os espectros FTIR-ATR para os produtos de um dos ciclos reacionais estão disponíveis no Apêndice A.

A conversão dos ácidos graxos foi determinada por titulação com solução 0,1 mol L⁻¹ de KOH e fenolftaleína como indicador, de acordo com as Equações (1) e (2), considerando a metodologia utilizada por Doyle *et al.* (2017). Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

$$Acidez = \frac{Vol\ KOH \cdot C \cdot 56,11}{Massa\ da\ Amostra} \quad (1)$$

Onde:

Acidez = Massa de KOH necessária para titular 1 g de amostra.

$$Conversão = \frac{Acidez_{inicial} - Acidez_{final}}{Acidez_{inicial}} \quad (2)$$

3.4 ENSAIOS DE REUTILIZAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM5

Os ensaios de reutilização de zeólitas foram realizados nas melhores condições reacionais obtidas a partir da avaliação da atividade catalítica das zeólitas protonadas, mediante o uso do mesmo sistema empregado para este fim. A zeólita H-ZSM5 foi aplicada como catalisador na esterificação do ácido octanóico com metanol, utilizando razão molar de 1:3, temperatura de 78 °C e 10% de zeólita em relação a massa de ácido octanóico.

As reações foram conduzidas para um período de 8 h. Nos intervalos especificados (1, 2, 3, 4, 5, 6 e 8 h), uma alíquota de amostra foi retirada e analisada seguindo o procedimento descrito anteriormente. Após cada ciclo reacional os produtos resultantes foram retirados do sistema e submetidos a centrifugação para a separação da zeólita da fase orgânica. Na sequência, a zeólita ZSM5 foi submetida a secagem em estufa a 70 °C durante um período de 10 h para a evaporação do excesso de produtos e reagentes presentes junto ao material, para na sequência ser submetida a dessorção do ácido octanóico remanescente adsorvido em forno mufla a 140 °C por 2 h e então ser aplicada em um novo ciclo reacional. Tais procedimentos foram realizados para sete ciclos reacionais. A massa exata de zeólita a ser utilizada nos ensaios de reuso foi determinada a partir da perda de massa de uma amostra da zeólita após a recuperação, sendo que esta amostra foi submetida a 800 °C durante 30 min, os valores obtidos utilizados para a correção da massa de amostra de zeólita a ser adicionada nos novos ciclos reacionais.

Os ensaios de reutilização da zeólita H-ZSM5 aplicada como catalisador na esterificação do ácido octanóico foram realizados em duplicata. Uma amostra de zeólita recuperada após cada ciclo reacional foi submetida a caracterização por FTIR e DRX seguindo a mesma metodologia utilizada para a zeólita precursora, visando avaliar a manutenção estrutural desta nas reações. Após o sétimo ciclo reacional de cada conjunto de reações, uma amostra de zeólita recuperada foi caracterizada por ED-XRF visando observar sua composição elementar resultante, bem como, possíveis variações na razão Si/Al global do material.

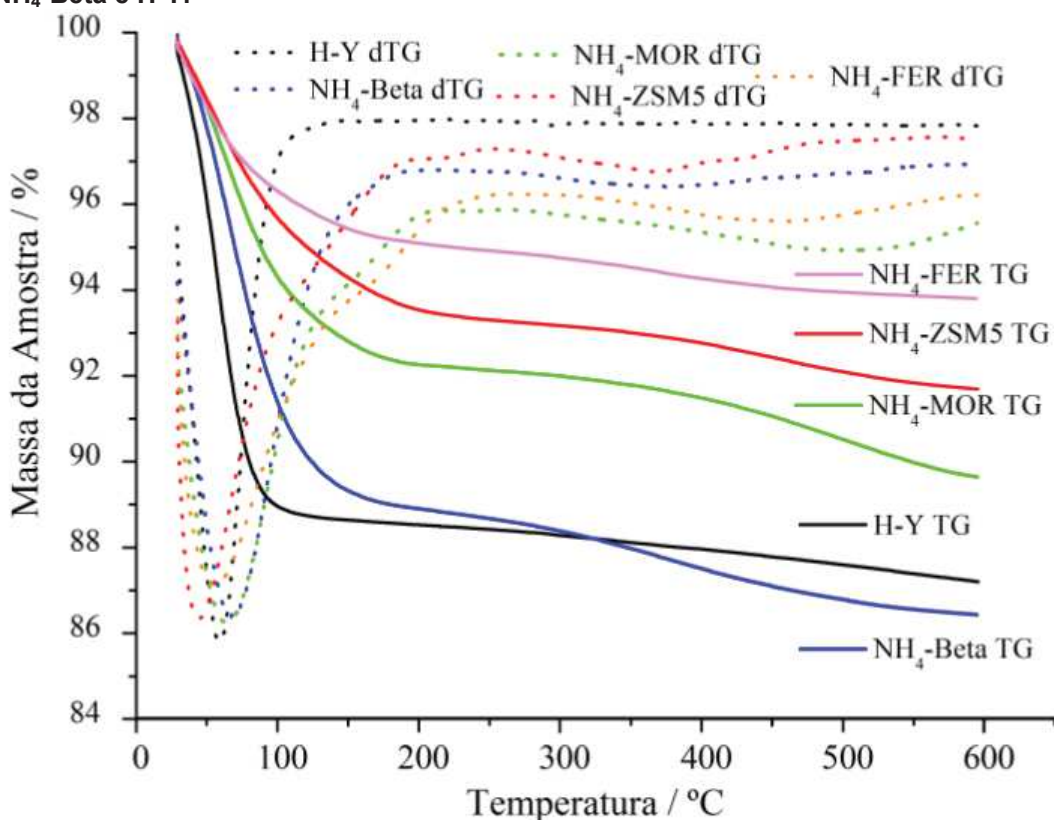
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS

4.1.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) e Análise de Gás Evoluído (EGA)

O perfil termogravimétrico obtido para todas as zeólitas avaliadas é apresentado na Figura 11, onde é possível observar a curva de TGA para cada uma das zeólitas com a sua respectiva derivada. No perfil termogravimétrico obtido para as zeólitas NH_4 -Beta, NH_4 -Mordenita, NH_4 -ZSM5 e NH_4 -Ferrierita, foram observados dois processos principais de perda de massa em função do aumento da temperatura no decorrer do tempo, já para a zeólita H-Y observou-se apenas um único processo.

Figura 11 - Perfil Termogravimétrico das Zeólitas NH_4 -Ferrierita, NH_4 -ZSM5, NH_4 -Mordenita, NH_4 -Beta e H-Y.



Fonte: Autoria própria.

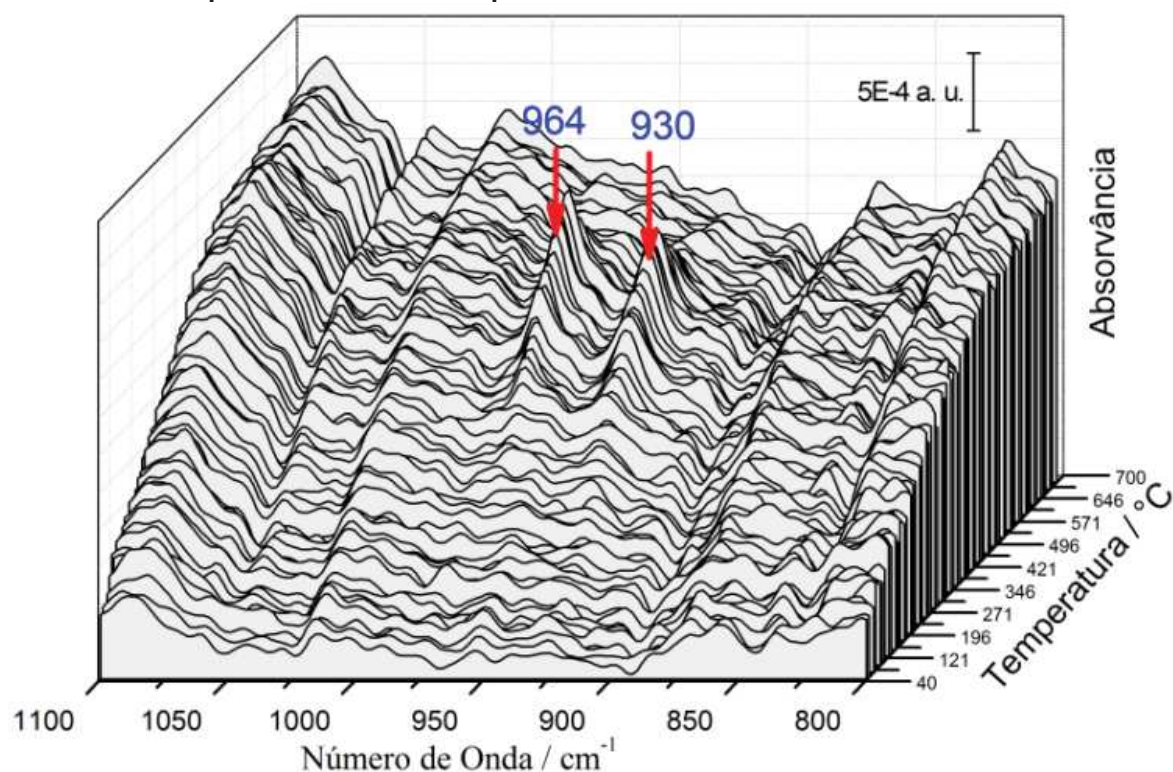
O primeiro processo é referente a dessorção das moléculas de água adsorvidas fisicamente na estrutura de poros das zeólitas (WEI *et al.*, 2006). Tal processo ocorre majoritariamente a temperaturas abaixo de 200 °C. Dentro deste contexto, observa-se a maior perda de massa para as zeólitas H-Y e H-Beta que apresentaram perda de 11% de massa até a temperatura de 200 °C, sendo esta redução mais acentuada no início da análise.

Na sequência, o segundo processo de perda de massa, que é observado para as zeólitas na forma amoniacal, está relacionado à decomposição térmica do cátion (contraíon) amônio em NH_3 e H^+ que resulta na liberação de amônia em uma ampla faixa de temperatura. Este processo foi observado em sua maior parte na faixa de 270 a 520 °C. No decorrer deste processo são formados prótons residuais que passam a atuar como cátions de compensação, que se ligam aos átomos de oxigênio ao lado do alumínio da estrutura das zeólitas, gerando os sítios ácidos de Brønsted, fazendo com que a superfície tenha um caráter ácido (BOLIS *et al.*, 2006).

A elevada temperatura necessária para a remoção da amônia é devida a forte adsorção do cátion NH_4^+ que compensa a carga negativa da estrutura (XUE *et al.*, 2012). Este déficit de carga positiva é devido a substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} na rede e pode ser compensada por contraíons (CORMA, 1995; PACE *et al.*, 2000). Quando o contraíon é o próton, este ficará ligado ao oxigênio do vértice dos tetraedros Si e Al vizinhos (Si-O-Al), isto ocorre já que este oxigênio é mais básico do que um oxigênio ligado a dois átomos de silício (CORMA, 1995; GUISET & RIBEIRO, 2004; MARTINS & CARDOSO, 2006), resultando desta forma na formação dos grupos conhecidos como pontes hidroxilas, que são responsáveis pela acidez de Brønsted nas zeólitas (CORMA, 1995). A força ácida destes sítios ativos dependerá da composição da zeólita, do ângulo da ligação Si-(OH)-Al, da densidade de sítios ativos e outros fatores (GUISET & RIBEIRO, 2004).

Na confirmação da dessorção de NH_3 das zeólitas para uma ampla faixa de temperatura verificada por TGA-IR, os espectros IR coletados para os gases dessorvidos em função do aumento de temperatura no decorrer do tempo foram analisados para a região de 1100 a 800 cm^{-1} . Ambas as zeólitas na forma amoniacal apresentaram dessorção de NH_3 para uma faixa similar. A exemplo disso, os espectros obtidos para os gases dessorvidos da amostra de zeólita NH_4 -Mordenita, para a temperatura de 40 a 700 °C são apresentados na Figura 12, onde observa-se a dessorção de NH_3 na faixa de 270 a 520 °C.

Figura 12 - Dessorção de NH_3 da Amostra de Zeólita NH_4 -Mordenita em Função do Tempo e do Aumento da Temperatura - Razão de Aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.



Fonte: Autoria própria.

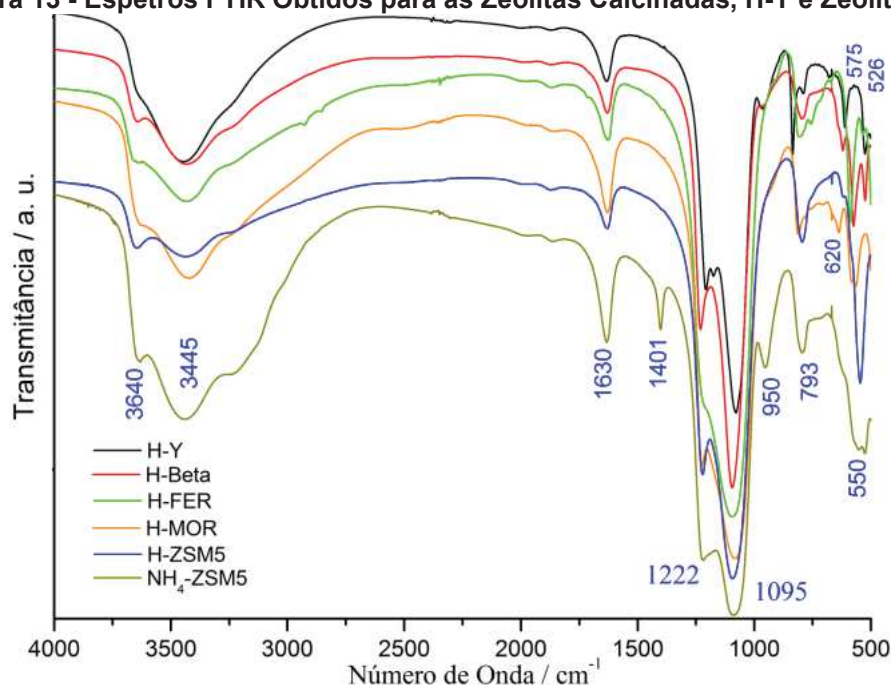
Nos espectros dos gases dessorvidos podem ser observadas duas bandas a 964 e 930 cm^{-1} respectivamente. Estas vibrações são características do grupamento NH_3 (HIPPLER *et al.*, 2010) e ocorrem desde 270 até $570\text{ }^\circ\text{C}$, confirmando a dessorção de NH_3 da superfície da zeólita. A protonação ocorreu de modo mais intenso a temperatura de $480\text{ }^\circ\text{C}$.

4.1.2 Caracterização Estrutural das Zeólitas

4.1.2.1 Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros obtidos para as zeólitas protonadas e zeólita NH_4 -ZSM5 para a região de 4000 a 500 cm^{-1} são apresentados na Figura 13, onde é possível observar as principais bandas características.

Figura 13 - Espectros FTIR Obtidos para as Zeólitas Calcinadas, H-Y e Zeólita NH₄-ZSM5.



Fonte: Autoria própria.

De maneira geral, estes materiais apresentam bandas semelhantes que podem ser encontradas também em outras topologias de zeólitas. As bandas características de vibração das zeólitas para a região de 1400 a 500 cm⁻¹ estão relacionadas à estrutura destes aluminossilicatos e são divididas em grupos de vibrações internas e externas (KRÓL *et al.*, 2016; QUINTERO *et al.*, 2012).

As zeólitas Beta, Y e Ferrierita apresentam bandas em aproximadamente 526, 575 e 620 cm⁻¹. Tais bandas podem ser atribuídas as SBU destas zeólitas, podendo ser visualizadas também em outras zeólitas, devido aos anéis duplos cinco e seis membros (PEREZ-PARIENTE *et al.*, 1988; XIA & MOKAYA, 2004).

A banda vibracional observada em 550 cm⁻¹ corresponde à estrutura de formação da zeólita ZSM5 e indica a vibração externa dos anéis duplos de cinco membros nesta zeólita (ISERNIA, 2013). Bandas neste comprimento de onda normalmente apresentam alta intensidade, sendo que estas normalmente estão atreladas a vibrações externas. A banda em 793 cm⁻¹ corresponde a vibrações de estiramento simétricas Si-O-Si provocadas pelas ligações internas dos tetraedros (COURTNEY *et al.*, 2015; CEJKA *et al.*, 2007). Sendo que a área de absorvância das bandas em 550 e 793 cm⁻¹ pode ser considerada como um parâmetro para a determinação da cristalinidade da estrutura da zeólita ZSM5 (ISERNIA, 2013).

As bandas em 1222 e 950 cm^{-1} estão atreladas a vibrações de estiramento assimétrico internas, enquanto que a banda na região de 1095 cm^{-1} corresponde à vibrações de estiramento assimétrico externas (GOUGAZEH & BUHL, 2014; SANDOVAL-DÍAZ *et al.*, 2015).

Foi observada a presença de uma banda em 3445 cm^{-1} que pode ser atribuída à presença de água, sendo confirmada pela banda presente em 1630 cm^{-1} que está relacionada à vibração de estiramento assimétrico para $\nu(\text{OH})$ pertencentes à molécula de água (KRÓL *et al.*, 2016; MURPHY *et al.*, 2015).

A dessorção de NH_3 durante o processo de calcinação foi confirmada pela ausência da banda em 1401 cm^{-1} para as zeólitas protonadas, sendo que tal banda para a zeólita $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$ pode ser atribuída a adsorção de NH_4^+ (BORDIGA *et al.*, 2015).

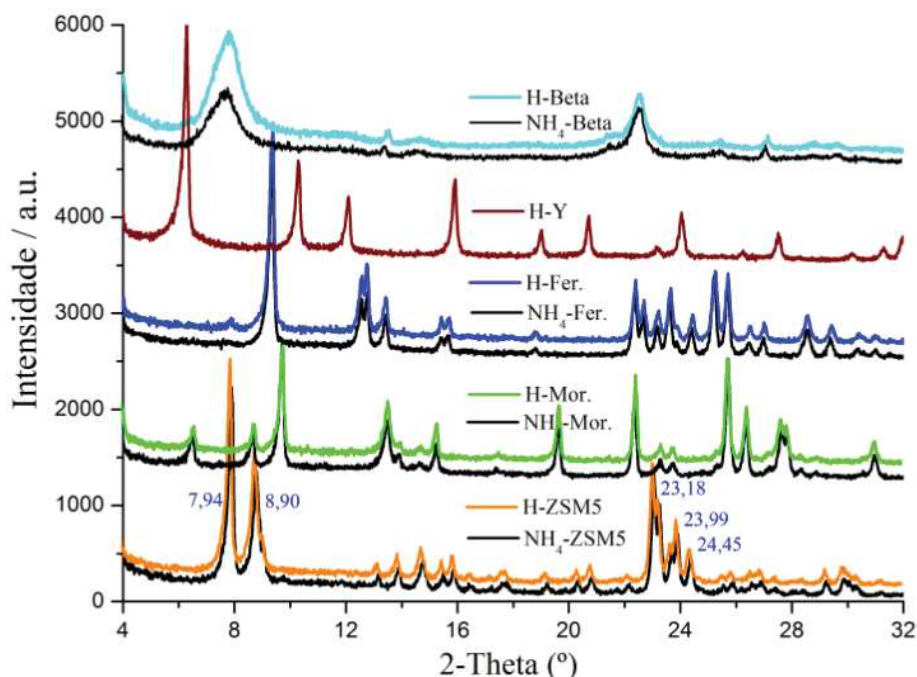
A presença do grupo $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ pode ser identificada pela banda na região de 3640 cm^{-1} que é característica de grupos O-H ácidos ligados a estrutura, sendo que geralmente para as zeólitas, vibrações na faixa de 3650 a 3600 cm^{-1} estão associadas a presença dos sítios ácidos de Brønsted (MURPHY *et al.*, 2015).

4.1.2.2 Caracterização estrutural por DRX

As zeólitas são materiais altamente cristalinos. A análise de sua cristalinidade é importante, pois pode fornecer informações a respeito da possível formação de uma fase amorfa em sua estrutura, resultado da presença de impurezas, o que possivelmente impactaria em sua atividade catalítica (HARDENBERG *et al.*, 1992).

Existem vários fatores que podem afetar os picos de difração de uma zeólita, tais como o cátion de compensação, a presença de algum adsorvato ou a dimensão dos cristais (KONNO *et al.*, 2012; MENG *et al.*, 2012; MIYAMOTO *et al.*, 1998), bem como, divergências nos parâmetros de síntese, como a temperatura, tempo de cristalização, ou ainda, procedimentos pós-síntese como a desaluminização e o processo de calcinação (JUNG *et al.*, 1998; COOPER & LIN, 2007). Na Figura 14 são apresentados os difratogramas de raios X para as zeólitas Beta, Mordenita, ZSM5 e Ferrierita, antes e após o processo de ativação, bem como o difratograma para a zeólita H-Y.

Figura 14 - Difratogramas para as Zeólitas: Beta, Mordenita, ZSM5 e Ferrierita, antes e após o Processo de Ativação, além do Difratograma da Zeólita H-Y. Ambos para a Faixa de 2-Theta de 4 a 32°.



Fonte: Autoria própria.

Não foi constatada a presença de impurezas cristalinas nas zeólitas e os difratogramas encontrados se mostraram consistentes com os dados reportados na literatura (TREACY & HIGGINS, 2001).

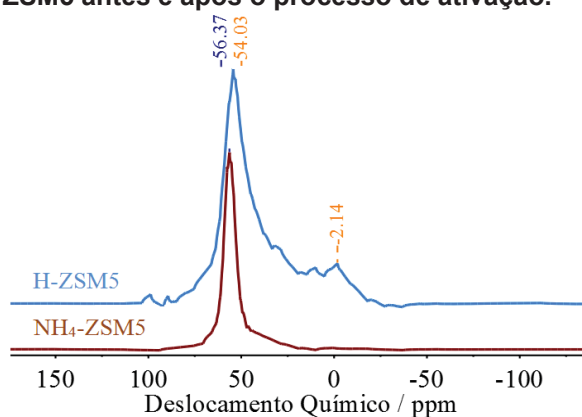
Para zeólita ZSM5, os picos mais intensos localizados nos ângulos de 7.94, 8.90, 23.18, 23.99 e 24.45° são característicos da estrutura de uma zeólita de topologia MFI (ZSM5), de acordo com os dados relatados pela IZA (KONINGSVELD *et al.*, 1994; TREACY & HIGGINS, 2001). Do mesmo modo, a zeólita MOR apresenta picos característicos em 2θ 6.51, 9.77, 22.20 e 25.63°; o pico em 9.45° e os picos na faixa de 2θ de 22 a 26° são característicos da topologia FER, a topologia da zeólita Beta é identificada por picos característicos em 2θ em 7.74 e 22.11°, e para a zeólita H-Y, os picos mais intensos em 6.33, 10.34, 15.97 e 24.13°, são característicos da topologia FAU (TREACY & HIGGINS, 2001; ZHANG *et al.* 2014).

Em comparação com os picos de difração obtidos para as amostras precursoras, observa-se que para as zeólitas protonadas os padrões de difração foram mantidos, bem como a intensidade dos picos, o que indica que a cristalinidade do material foi mantida e conseqüentemente, a integridade da estrutura foi preservada, apesar das condições de temperatura utilizadas na ativação do material.

4.1.2.3 RMN de alumínio no estado sólido (RMN ^{27}Al)

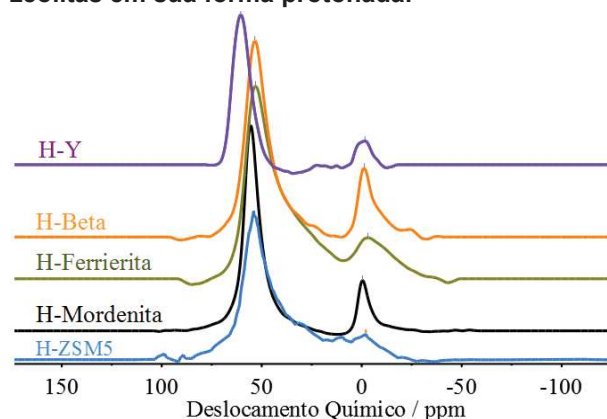
Os espectros de RMN de ^{27}Al obtidos pela técnica HPDEC para a zeólita ZSM5, antes e após a calcinação, podem ser observados na Figura 15, já os espectros de RMN de ^{27}Al para todas as zeólitas em sua forma protonada são apresentados na Figura 16.

Figura 15 - Espectro RMN de ^{27}Al da zeólita ZSM5 antes e após o processo de ativação.



Fonte: Autoria própria.

Figura 16 - Espectro RMN de ^{27}Al de todas as zeólitas em sua forma protonada.



Fonte: Autoria própria.

Para a zeólita ZSM5 na forma amoniacal observa-se apenas um pico com deslocamento químico de 56,37 ppm, ao passo que para esta mesma zeólita após o procedimento de ativação podem ser observados dois picos com deslocamentos distintos, a 2,14 e 54,03 ppm. Em termos gerais, deslocamentos químicos para a região de 55 e 0 ppm podem ser atribuídos a presença do alumínio tetraedricamente coordenado e a presença de espécies de alumínio extra rede (EFAL) em coordenação octaédrica, respectivamente (BILIGETU *et al.*, 2017; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2007; PARK *et al.*, 2017). De acordo com resultados experimentais reportados por Triantafyllidis *et al.* (2004), este último, por si só, pouco contribui para a acidez do material, embora possa resultar na formação da acidez de Lewis (MARTINS & CARDOSO, 2006). Entretanto, a presença de alumínio em coordenação octaédrica contribui para incrementar a estabilidade da rede das zeólitas por meio de um efeito similar ao de um cátion de compensação (PACE *et al.*, 2000).

A partir dos resultados obtidos pode-se observar que a ativação do material resultou também na presença de espécies de alumínio extra rede na zeólita H-ZSM5. De maneira similar, conforme apresentado na Figura 16, também foi observada a presença de EFAL para as zeólitas H-Mordenita, H-Ferrierita, H-Beta e H-Y, esta última já obtida em sua forma protonada. Dentro deste contexto, alguns tratamentos pós-síntese como a remoção de alumínio da estrutura das zeólitas, a obtenção da forma protonada e a combustão de direcionadores orgânicos, são procedimentos que podem resultar na presença de EFAL (TRIANTAFILLIDIS *et al.*, 2001; WANG *et al.*, 2017).

4.1.2.4 Determinação da composição elementar por ED-XRF

A composição das zeólitas, dentro de uma mesma topologia, influencia diretamente na estabilidade térmica e química do material, densidade e força ácida dos sítios ativos presentes em sua estrutura e por consequência, na aplicação destes materiais em catálise. Os resultados obtidos para a determinação da composição elementar das amostras de zeólitas em sua forma protonada são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição Química Elementar das Zeólitas da forma como Empregadas nas Reações. Valores Expressos em Fração Molar em Relação ao Montante Total e Razão Molar Si/Al Global Obtida para cada Amostra.

Composição elementar (%)	Zeólitas				
	H-ZSM5	H-Mordenita	H-Ferrierita	H-Beta	H-Y
Si	95,209	86,699	91,385	93,801	96,331
Al	3,740	8,943	7,745	5,188	2,927
Ca	0,455	0,355	0,334	0,441	0,462
Fe	0,436	1,081	0,374	0,395	-
Zr	0,081	0,122	0,104	0,113	0,052
Cu	0,079	0,060	0,059	0,061	0,066
Ti	-	2,637	-	-	0,163
Cr	-	0,103	-	-	-
Razão Si/Al	25,46	9,70	11,80	18,10	32,91

Fonte: Autoria própria.

As zeólitas apresentaram em sua composição predominantemente a presença de Silício e Alumínio, tal como esperado. Tais valores evidenciam a elevada pureza das zeólitas utilizadas.

Os valores obtidos para a razão Si/Al são consistentes com as informações fornecidas pelo fabricante. A maior divergência foi observada para a zeólita H-Y, onde o valor da razão Si/Al informado pelo fabricante é 40. A presença de alguns outros elementos (Ca, Fe, Zr, Cu, Ti e Cr) também foi observada. Alguns destes possivelmente estavam presentes na forma de impurezas nos precursores utilizados para a síntese das zeólitas, embora nesta proporção eles sejam desprezíveis, exceto para a concentração de Titânio na zeólita Mordenita, o que pode estar atrelado a alguma aplicação desta zeólita, já que a presença de Ti na estrutura das zeólitas pode incrementar as propriedades catalíticas destas para algumas reações de oxidação (NOTARI, 1988; SMART & MOORE, 2005).

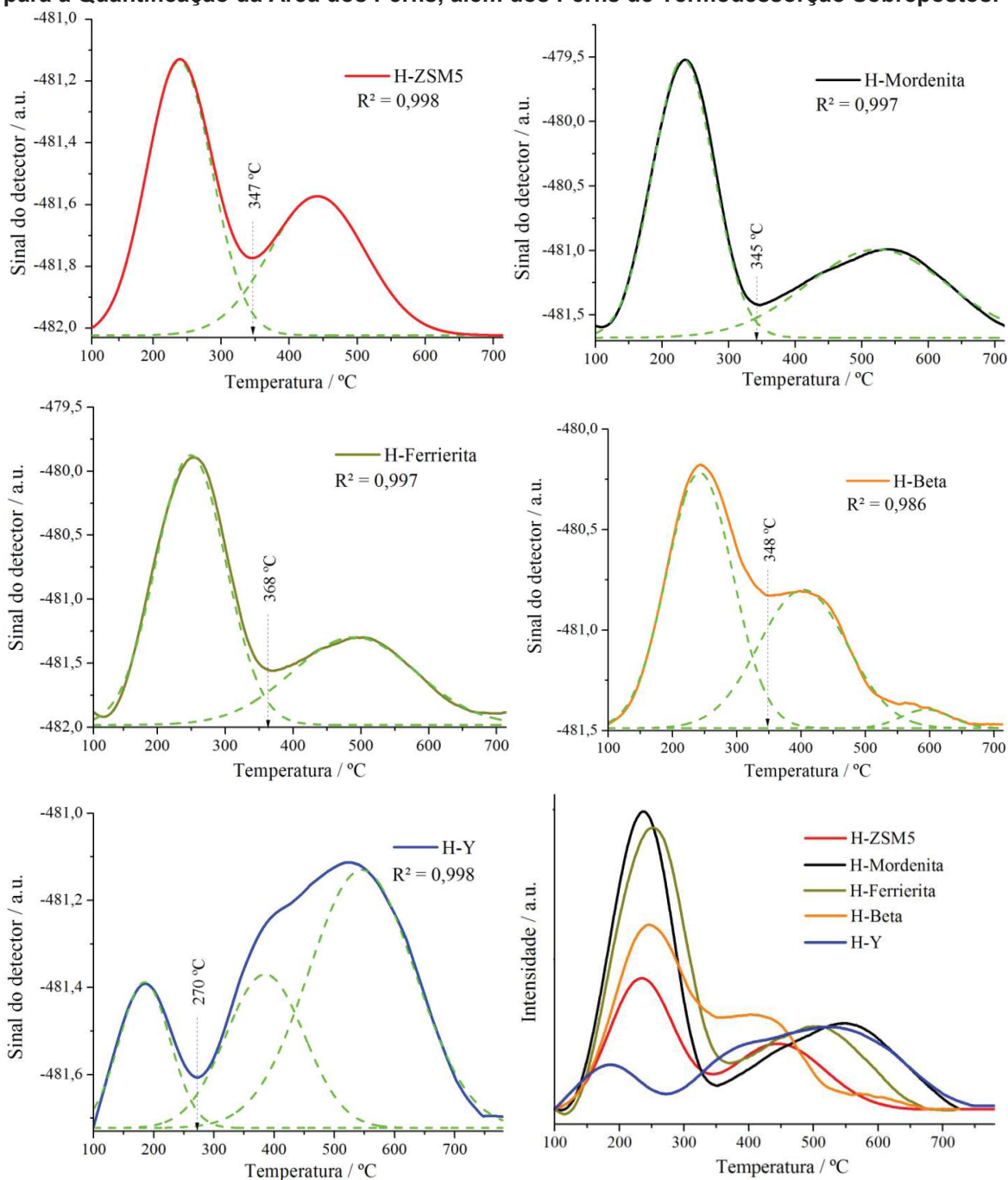
4.1.3 Termodessorção de Amônia a Temperatura Programada - TPD-NH₃

Algumas especificidades do perfil de termodessorção de NH₃, como a temperatura dos picos de dessorção, dependem das condições experimentais utilizadas e da natureza do material, conseqüentemente, estes valores não são universalmente comparáveis em termos quantitativos (KOUVA *et al.*, 2013).

A acidez das zeólitas é uma propriedade que influencia a conversão e a seletividade em qualquer reação, neste sentido, a compreensão da densidade e distribuição dos sítios ativos em determinada zeólita resulta em um melhor entendimento de sua atividade catalítica (BAKARE *et al.*, 2018)

Os perfis de TPD-NH₃ para as zeólitas em sua forma protonada são apresentados na Figura 17. Observa-se nos perfis de termodessorção das zeólitas H-ZSM5, H-Mordenita, H-Ferrierita e H-Beta, dois picos de dessorção distintos, sendo estes picos referentes aos sítios ácidos fracos e sítios ácidos fortes (KATADA & NIWA, 2004). Exceto para a zeólita Y que apresentou três picos de dessorção, correspondendo aos sítios ácidos fracos, médios e fortes, respectivamente (KHANDAN *et al.*, 2008).

Figura 17 - Perfil de Termodesorção a Temperatura Programada das Zeólitas H-ZSM5, H-Mordenita, H-Ferrierita, H-Beta e H-Y, Juntamente com a Respectiva Deconvolução Utilizada para a Quantificação da Área dos Perfis, além dos Perfis de Termodesorção Sobrepostos.



Fonte: Autoria própria.

A quantificação da acidez em sítios ácidos fracos e fortes, após a subtração da linha base, seguindo a metodologia proposta por Al-Dughaiter & Lasa (2014), também utilizada por Li & Fujimoto (2015), utiliza uma linha de referência para a separação dos perfis em duas seções, traçada entre o vale presente entre os picos de baixa e alta temperatura do perfil, servindo desta forma como um ponto de

separação de referência. A linha de referência traçada entre o vale e a linha base é apresentada no perfil de termodessorção de cada zeólita juntamente com a indicação da temperatura em que ela ocorreu. Os valores de acidez medidos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades Ácidas da forma Protonada das Amostras de Zeólitas Determinadas pela Técnica de Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (TPD-NH₃).

Amostra	Pico de dessorção (°C)		Quantidade de NH ₃ dessorvida (μmol NH ₃ g ⁻¹)				Fracos/(Médios + Fortes)
	Baixa	Alta	Fracos	Médios	Fortes	Total	
H-ZSM5	240	441	369,12	-	273,83	642,95	1,35
H-Mordenita	237	545	813,39	-	592,18	1405,57	1,37
H-Ferrierita	255	503	879,02	-	506,42	1385,44	1,74
H-Beta	244	411	533,27	-	414,16	947,43	1,29
H-Y	185	523	109,17	177,54	405,12	691,83	0,71

Fonte: Autoria própria.

Observando a acidez total das zeólitas na Tabela 4 percebe-se que as zeólitas H-Mordenita e H-Ferrierita apresentaram os maiores valores. Conforme foi apresentado nos resultados da caracterização das amostras por ED-XRF, estas zeólitas apresentam os menores valores de razão Si/Al, e portanto, maior quantidade de alumínio em uma amostra. Em termos gerais, uma maior quantidade de alumínio resulta no maior número de sítios ácidos na zeólita (BUSCA, 2017).

Dentro deste contexto, Schamal (2011) destaca que cada molécula de NH₃ se adsorve sobre um sítio ativo, desta forma, valores mais elevados para a acidez total se traduzem no maior número de sítios ativos na zeólita. Resultados similares foram reportados por Li & Fujimoto (2015), Katada *et al.* (1997) e Venkatesha *et al.* (2016). Ainda neste sentido, Al-dughaiter & Lasa (2014) avaliando o perfil de termodessorção de NH₃ de zeólitas ZSM5 com diferentes razões Si/Al observaram o aumento na acidez total de acordo com o decréscimo da razão Si/Al.

Os resultados reportados na Tabela 4 indicam, no que se refere a relação entre os sítios ácidos fracos e sítios ácidos fortes, que a medida que a razão Si/Al se torna maior, a zeólita tende a apresentar maior proporção de sítios ácidos fortes, em conformidade com as observações de Costa *et al.* (2000). Além disso, estes dados

sugerem uma correlação entre o conteúdo de alumínio e a acidez, provavelmente por conta da formação de centros ácidos pelo alumínio na estrutura de poros das zeólitas, de acordo com Kouva *et al.* (2013). Adicionalmente, é interessante lembrar que grupos silanóis isolados (Si-OH) não promovem a adsorção de amônia pela técnica de TPD-NH₃, ou seja, eles não tem natureza ácida e nem mesmo contribuem para uma acidez fraca (AL-DUGHAITHER & LASA, 2014; WOOLERY *et al.*, 1997).

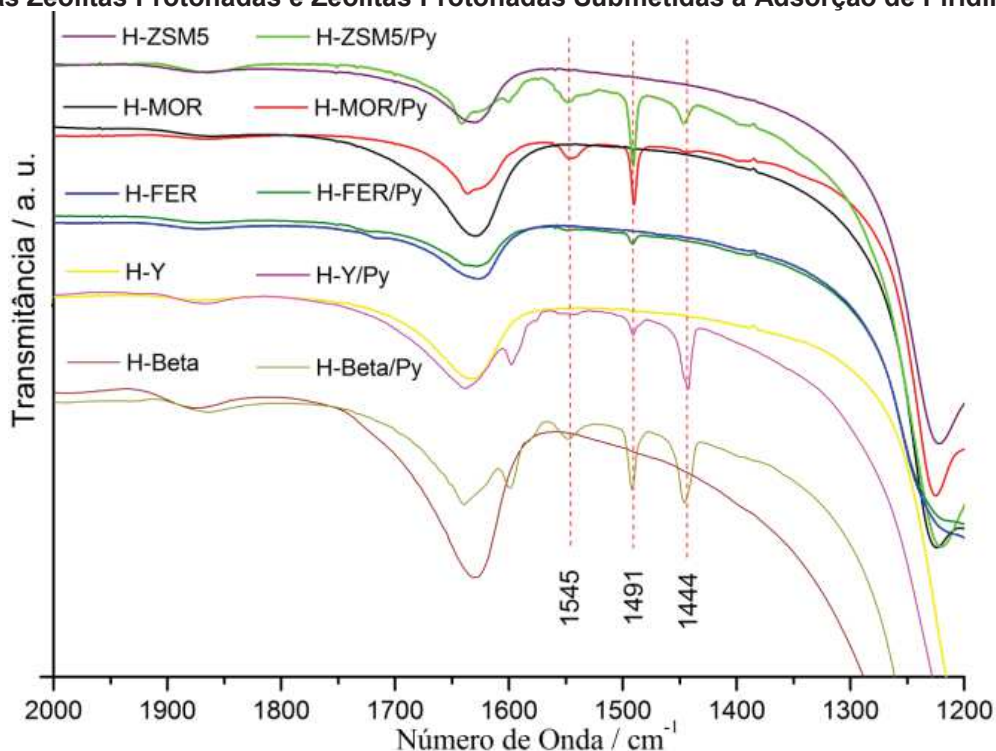
Por fim, embora as zeólitas tenham apresentado acidez fraca e acidez forte, conforme mencionado por Bakare *et al.* (2018), informações completas a respeito da acidez de uma zeólita não podem ser unicamente obtidas pela técnica de TPD-NH₃, tendo em vista que esta não permite distinguir o tipo de sítio ácido (Brønsted ou Lewis). Desta forma, a compreensão da acidez destes materiais se torna mais clara após a adsorção de piridina avaliada por FTIR.

4.1.4 Adsorção de Molécula Prova em Fase Líquida

Foi observada a interação das moléculas de piridina com a estrutura das zeólitas. A adsorção da piridina foi pouco visível no espectro da zeólita H-Ferrierita, apesar destas interações serem mais visíveis nas outras zeólitas analisadas e embora esta zeólita tenha apresentado acidez nos experimentos de termodessorção a temperatura programada. Neste sentido, estudos relatados por Trombetta e Busca (1999), evidenciaram que as cavidades da zeólita Ferrierita não são grandes o bastante para permitir uma fácil difusão das moléculas de piridina a temperatura ambiente, embora isto deva ocorrer a temperaturas mais elevadas. Adicionalmente, alguns dos canais da estrutura de poros das zeólitas Beta, Mordenita e Y, que contém locais ácidos, também possuem algumas restrições de difusão para a molécula de piridina, embora a maior parte dos locais ácidos nestas zeólitas sejam acessíveis a ela (MONTANARI *et al.*, 2011; RAMIREZ *et al.*, 2002; TROMBETTA *et al.*, 2000).

Os espectros no infravermelho obtidos foram analisados para a região de 2000 a 1200 cm⁻¹, conforme pode ser visualizado na Figura 18, onde observam-se as bandas referentes a adsorção da piridina sobre os sítios ativos.

Figura 18 - Espectros no Infravermelho para a Região de 2000 a 1200 cm^{-1} para as Zeólitas Protonadas e Zeólitas Protonadas Submetidas à Adsorção de Piridina.



Fonte: Autoria própria.

Conforme estudos reportados por Sandoval-Díaz *et al.* (2015), as bandas observadas para a região de 1610 e 1640 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento vibracional da ligação $\nu(-C=C)$ da cadeia carbônica da molécula de piridina, também citadas como sendo o resultado da presença de sítios ácidos de Lewis fortes por Busca (2017), servindo também de indicador da presença de alumínio em coordenação octaédrica em aluminas, conforme estudos reportados por Busca (2014). O surgimento de bandas na região de 1444 cm^{-1} pode ser atribuído à moléculas de piridina interagindo por coordenação com os sítios ácidos de Lewis (WEITKAMP, 2000).

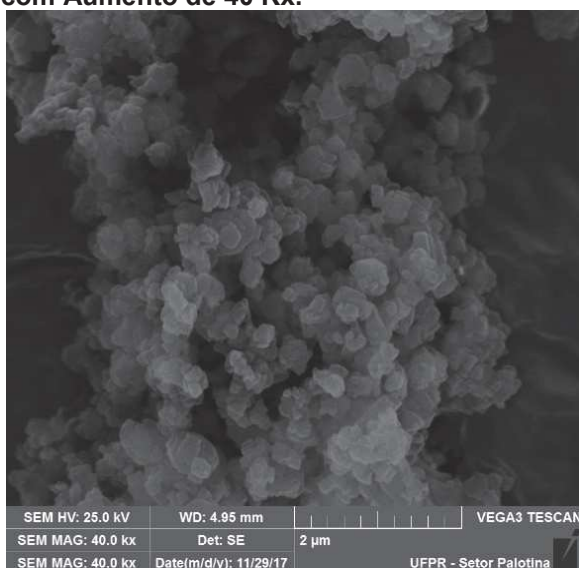
As bandas na região de 1545 cm^{-1} indicam a interação da piridina com os sítios ácidos de Brønsted, resultado da formação do íon piridínio a partir da protonação sobre o sítio ácido de Brønsted (SANDOVAL-DÍAZ *et al.*, 2015), enquanto que as bandas na região de 1491 cm^{-1} referem-se à interação da piridina sobre ambos os sítios ativos (ZHENG *et al.*, 2011). A presença dos sítios ativos identificados pela adsorção de piridina confirma a ativação dos catalisadores e complementa as demais técnicas de caracterização utilizadas, bem como os resultados da avaliação da atividade catalítica destas zeólitas.

4.1.5 Morfologia e Propriedades Texturais

4.1.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

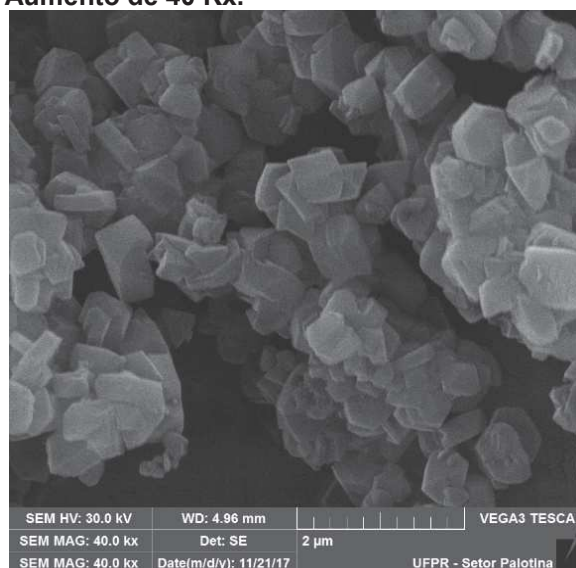
As micrografias obtidas para as zeólitas H-ZSM5 e H-Y com aumento de 40 mil vezes são apresentadas nas Figuras 19 e 20, respectivamente. Já as micrografias para as zeólitas H-Beta, H-Mordenita e H-Ferrierita, bem como as micrografias com diferentes aumentos estão disponíveis no Apêndice A.

Figura 19 - Micrografia da Zeólita H-ZSM5 com Aumento de 40 Kx.



Fonte: Autoria própria.

Figura 20 - Micrografia da Zeólita H-Y com Aumento de 40 Kx.



Fonte: Autoria própria.

Todas as zeólitas analisadas apresentaram-se na forma de partículas uniformes menores do que 2 µm. Foi verificado que a zeólita ZSM5 é constituída por partículas menores do que 1 µm enquanto que a zeólita H-Y possui a maior dimensão de partículas dentre todas as zeólitas analisadas. A zeólita Beta apresentou partículas esféricas e as zeólitas Mordenita e Ferrierita, partículas na forma de clusters, características destas zeólitas (PACE *et al.*, 2000). O formato esférico das partículas para a zeólita H-ZSM5 também foi encontrado por (SRIVASTAVA *et al.*, 2015), sendo este formato característico da zeólita de

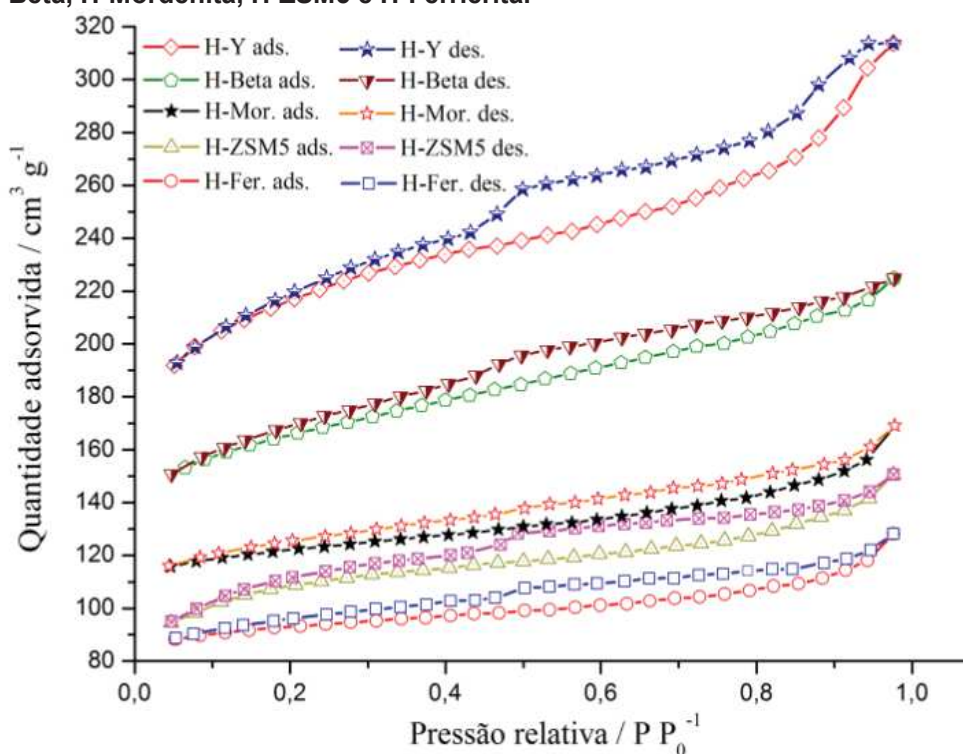
topologia MFI. Já o formato hexagonal observado para a zeólita H-Y é característico da topologia Faujasita, sendo que, resultados similares foram reportados por Doyle *et al.* (2017) para uma zeólita Y comercial. Adicionalmente, partículas com formato poliédrico bem definido servem como indicador de elevada pureza, cristalinidade e ausência de materiais amorfos nestas zeólitas. Desta forma, esta análise reforça os resultados já confirmados nas análises anteriores.

Em termos gerais, catalisadores com menor tamanho de partículas normalmente apresentam maior desempenho catalítico devido à redução nas limitações de transferência de massa e a maior acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos do material (KONNO *et al.*, 2014; MUHAMMAD *et al.*, 2014).

4.1.5.2 Medidas de adsorção/dessorção de N₂

As isotermas de adsorção e dessorção para as zeólitas H-Y, H-Beta, H-Mordenita, H-ZSM5 e H-Ferrierita são apresentadas na Figura 21.

Figura 21 - Isotermas de Adsorção e Dessorção de N₂ a 77 K para as Zeólitas H-Y, H-Beta, H-Mordenita, H-ZSM5 e H-Ferrierita.



Fonte: Autoria própria.

Conforme pode ser observado, as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K revelam diferenças na dimensão de poros entre as zeólitas analisadas. Segundo a classificação da IUPAC, as zeólitas Beta, Mordenita, ZSM5 e Ferrierita apresentam isotermas do tipo I, o que é característico de materiais microporosos como as zeólitas (SING *et al.*, 1985). Já a zeólita Y apresenta uma isoterma que assemelha-se ao tipo IV, confirmada pela maior histerese a $P/P_0 = 0,45$, onde observa-se que o processo de adsorção/dessorção é irreversível, resultado da adsorção de N₂ e condensação capilar nos mesoporos (SING *et al.*, 1985). O que indica que além da presença de microporos nesta zeólita ocorre a presença de mesoporos.

Observa-se o maior volume adsorvido para a isoterma da zeólita H-Y com relação aos valores para as outras zeólitas, o que sugere um maior volume de poros para este material dentre as zeólitas analisadas, seguida das isotermas da zeólita H-Beta com volume adsorvido de $150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para a região de baixa pressão relativa ($P/P_0 < 0,05$), e por fim as isotermas das zeólitas H-Mordenita, H-ZSM5 e H-Ferrierita, nesta ordem, com menor volume adsorvido. Tais valores sugerem uma correlação com o tamanho de poros esperado para estas zeólitas, onde a zeólita H-Y apresenta a maior dimensão de poros, seguida pela zeólita H-Beta, H-Mordenita, H-ZSM5 e H-Ferrierita, conforme já discutido anteriormente (PACE *et al.*, 2000; LUNA & SCHUCHARDT, 2001).

Os valores calculados para a área específica, volume de poros e raios de poros para as zeólitas avaliadas são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades Texturais das Amostras de Zeólitas Obtidas a partir da Análise de Fisissorção de N₂ a Temperatura de 77 K.

Amostra de zeólita	Área específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)			Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) ^b		Raio de poros (Å) ^c	
	S _{BET} - Ponto único ^a	S _{BET} -Multi ^a Pontos	S _{DFT} ^b	V _{BJH} - adsorção ^c	V _{BJH} - dessorção ^c	Adsorção	Dessorção
H-Y	689,4	686,6	924,6	0,160	0,169	15,55	19,47
H-Beta	521,2	512,5	724,0	0,103	0,101	15,58	18,20
H-Mordenita	376,3	372,2	727,7	0,081	0,075	18,12	19,49
H-ZSM5	358,5	358,7	486,1	0,074	0,075	16,87	19,40
H-Ferrierita	285,3	281,8	518,0	0,060	0,057	15,57	19,48

^aValores obtidos utilizando o método BET.

^bCalculado pelo método DFT.

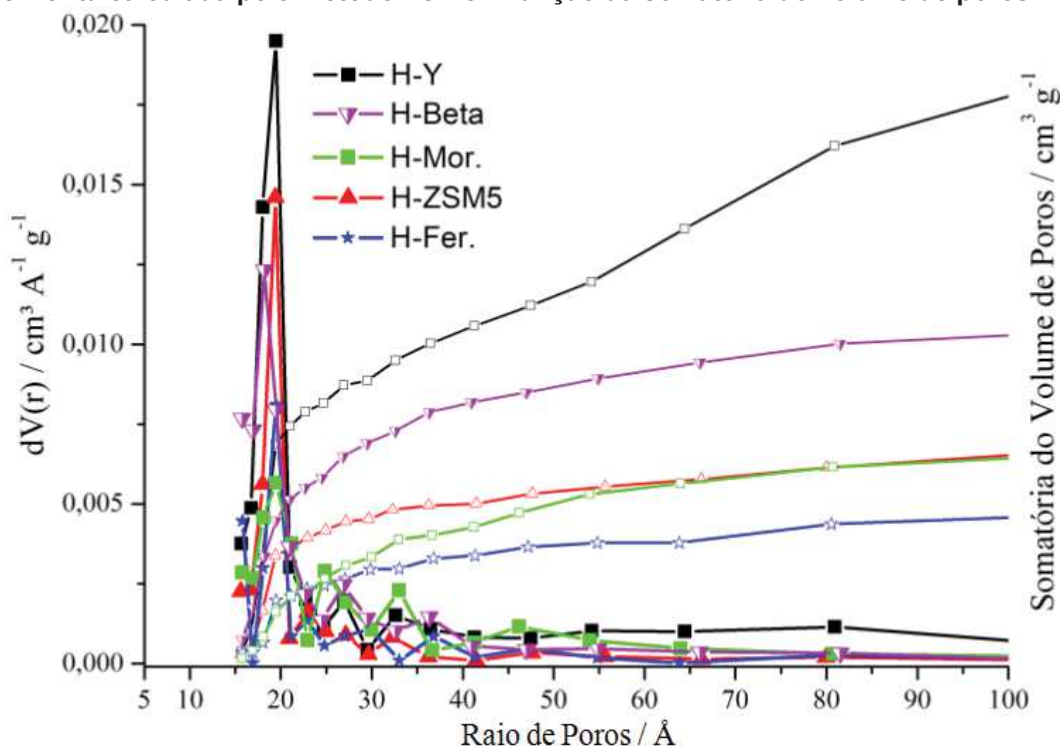
^cCalculado pelo método BJH.

Fonte: Autoria Própria.

Os valores para a área específica obtidos pelo método BET de ponto único e pontos múltiplos, juntamente com a área específica calculada pelo método DFT, indicam que as zeólitas possuem elevada área específica, o que é característico destes materiais e coerente com os valores informados pelo fabricante. O maior volume de poros obtido pelo método BJH foi observado para a zeólita Y, com $0,169 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ na dessorção, seguida dos valores da zeólita H-Beta, H-Mordenita, H-ZSM5 e H-Ferrierita, tal como esperado.

A distribuição do tamanho de poros nas zeólitas calculada pelo método BJH juntamente com a somatória do volume de poros é apresentada na Figura 22.

Figura 22 - Distribuição do tamanho de poros para as zeólitas Y, Beta, Mordenita, ZSM5 e Ferrierita calculada pelo método BJH em função da somatória do volume de poros.



Fonte: Autoria própria.

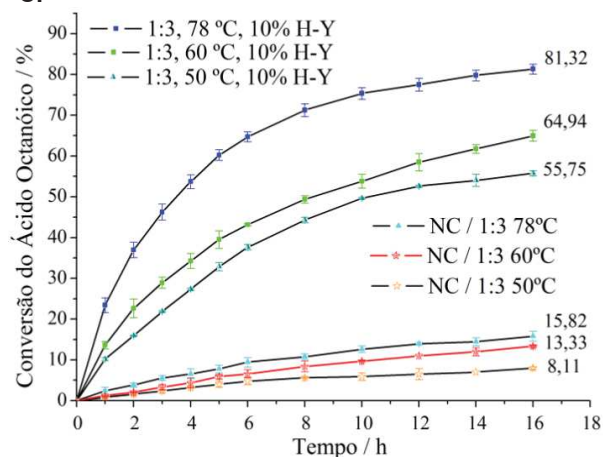
Observa-se na distribuição de raio de poros que a maior parte dos poros encontram-se em uma faixa inferior a 20 \AA , enquanto existe apenas uma pequena parcela com valores superiores a esta faixa. A somatória do volume de poros apresenta uma correlação com a quantidade de N_2 adsorvida em função da pressão relativa, onde os valores obtidos para as zeólitas decresceram na seguinte ordem: H-Y > H-Beta > H-Mordenita > H-ZSM5 > H-Ferrierita.

4.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DAS ZEÓLITAS

4.2.1 Influência da Temperatura e Reações não Catalisadas

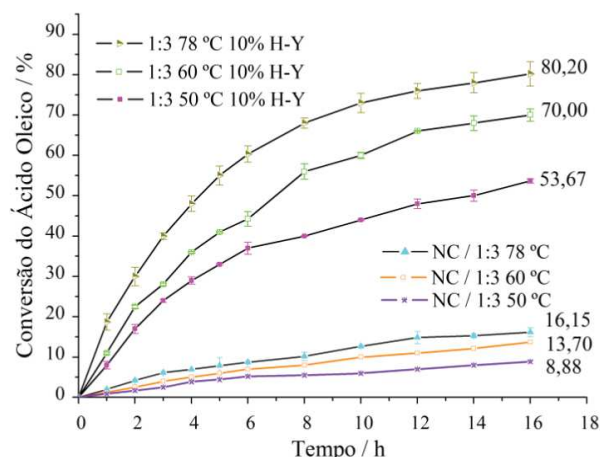
A conversão em função do tempo obtida para a esterificação dos ácidos graxos com metanol, utilizando diferentes condições de temperatura para o meio reacional, bem como, as reações não catalisadas para as temperaturas de 50, 60 e 78 °C, podem ser observadas nas Figuras 23 e 24.

Figura 23 - Influência da Temperatura sobre a Conversão do Ácido Octanóico com Metanol, a Razão Molar de 1:3, Utilizando a Zeólita H-Y como Catalisador, além das Reações não Catalisadas para as Temperaturas de 50, 60 e 78 °C.



Fonte: Autoria própria.

Figura 24 - Conversão do Ácido Oleico com Metanol Influenciada pela Temperatura do Meio Reacional, ambas a 78 °C e Razão Molar de 1:3, e Reações de Esterificação do Ácido Oleico com Metanol não Catalisadas.



Fonte: Autoria própria.

De maneira geral, percebe-se que um aumento do tempo reacional levou ao acréscimo da conversão em éster, tal como esperado. A esterificação do ácido octanóico com metanol, bem como, a esterificação do ácido oleico com metanol, como qualquer reação de esterificação, também podem ocorrer na ausência de catalisador. Neste sentido, observa-se a conversão dos ácidos graxos em função do tempo nas reações não catalisadas realizadas com razão molar 1:3.

Como a esterificação também pode ser acelerada devido a temperatura do meio reacional, tanto para a conversão do ácido octanóico como na esterificação do

ácido oleico, as reações na ausência de catalisador conduzidas com ácido graxo e metanol à razão molar de 1:3 e temperaturas de 50, 60 e 78 °C, resultaram em conversão constante dos ácidos graxos no decorrer do tempo para o intervalo analisado, além disso, maiores conversões podem ser visualizadas de acordo com o aumento da temperatura, confirmando deste modo que a temperatura favoreceu a reação não catalisada. Adicionalmente, nos ensaios não catalisados das duas reações modelo podem ser observados resultados similares em função do tempo. Nas reações não catalisadas conduzidas com razão molar de 1:3 e temperatura de 78 °C obteve-se aproximadamente 16% de conversão após 16 h de reação, 13% para a temperatura de 60 °C e 8% à 50 °C.

Estas reações não catalisadas permitem observar a influência da razão molar e temperatura sobre a velocidade da reação, e desta forma, os resultados obtidos servem a título de comparação para as condições em que as zeólitas são adicionadas ao meio e permitem afirmar quando estes materiais apresentaram atividade catalítica, além de determinar a extensão da reação de esterificação para as condições analisadas, colaborando para a avaliação da atividade catalítica das zeólitas.

Nas reações em que a zeólita H-Y foi adicionada ao meio, observa-se que a temperatura novamente favoreceu a conversão dos ácidos graxos. Para as duas reações modelo, nos ensaios conduzidos com razão molar de 1:3, 10% de zeólita H-Y e temperaturas de 50, 60 e 78 °C, foi possível observar que esta influenciou diretamente na velocidade da reação, sendo que os melhores resultados foram obtidos para a condição em que a temperatura era mais elevada (78 °C). Tais resultados estão relacionados ao fato de que uma temperatura mais elevada significa uma maior energia cinética de vibração das moléculas, o que pode aumentar a probabilidade de colisões entre as moléculas dos reagentes no interior dos canais das zeólitas.

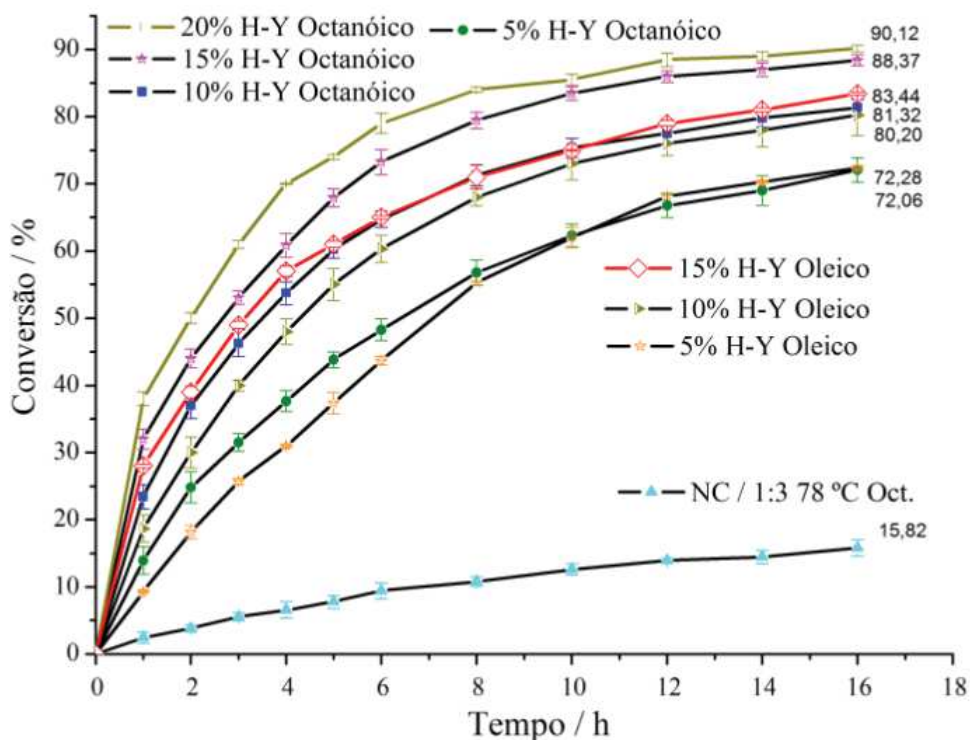
Neste sentido, Doyle *et al.* (2017) observaram que a conversão parcial do ácido oleico com etanol foi extremamente dependente da temperatura. Prinsen *et al.* (2018), obtiveram um incremento de 80 para 95% na conversão do ácido palmítico com metanol, utilizando uma zeólita H-Y (Si/Al 30), quando do aumento da temperatura de 60 para 70 °C. Nos estudos realizados por Ramesh *et al.* (2010), tal efeito foi atribuído ao fato da esterificação ser um processo endotérmico, sendo que foi observado o aumento do rendimento em éster com o acréscimo da temperatura.

Adicionalmente, o aumento da temperatura pode melhorar a miscibilidade do metanol com o ácido graxo facilitando a protonação sobre o sítio ativo (SARAVANAN *et al.*, 2015), além de melhorar a transferência de massa entre reagentes e catalisador (LIU *et al.*, 2015), deste modo, observa-se o aumento da velocidade da reação (JIANG *et al.*, 2013). No entanto, o arranjo experimental utilizado não é adequado para a operação a temperaturas maiores que as utilizadas.

4.2.2 Efeito da Quantidade de Catalisador na Reação de Esterificação

A influência da quantidade de catalisador na conversão do ácido oleico com metanol e ácido octanóico com metanol, em função do tempo, utilizando razão molar de 1:3 e temperatura de 78 °C, foi avaliada para diferentes quantidades de catalisador (zeólita H-Y) e pode ser visualizada na Figura 25.

Figura 25 - Influência da Quantidade de Catalisador Sobre a Conversão do Ácido Oleico e Octanóico em Função do Tempo para a Temperatura de 78 °C e Razão Molar de 1:3.



Fonte: Autoria própria.

De modo geral, nota-se que a zeólita H-Y foi ativa na esterificação e que, o aumento da quantidade de catalisador resultou em maior conversão em função do tempo. Na conversão do ácido octanóico o aumento da massa de catalisador de 5 para 10% incrementou a conversão de 72,28 para 81,32% após 16 h de reação, de modo similar, o aumento para 15% teve como resultado 88,37% de conversão após 16 h, já quando da utilização da proporção de 20%, no mesmo período, a conversão foi de 90,12%. Observa-se que a proporção de 20% foi pouco efetiva para promover uma conversão mais rápida, o que sugere que a partir de certo ponto o aumento da quantidade de catalisador é pouco efetivo para promover uma reação mais rápida (JIANG *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2006), em conformidade com as observações de Vieira *et al.* (2013). Ainda neste sentido, nos experimentos de Liu *et al.* (2015) a conversão não apresentou um aumento linear em função do aumento do montante de catalisador.

De modo similar a esterificação do ácido oleico, o aumento do montante de catalisador de 5 para 10% incrementou a conversão de 72,06 para 80,20% após 16 h de reação, já o acréscimo para 15% foi pouco efetivo, promovendo apenas uma pequena diferença em função do tempo, resultando na conversão de 83,44% após 16 h. Como na esterificação do ácido octanóico este mesmo efeito não é observado, a baixa efetividade da proporção de 15% para a conversão do ácido oleico pode ser associada a miscibilidade do meio reacional que impediu que a reação ocorresse, podendo estar atrelada a desativação do catalisador conforme observado nos experimentos.

A quantidade de catalisador empregada foi um parâmetro determinante para a esterificação dos ácidos graxos. A reação foi mais rápida devido ao maior número de sítios ácidos disponíveis para reagir com o aumento da quantidade de catalisador (SEO & HONG, 2000). Na literatura, a quantidade de zeólita utilizada como catalisador normalmente fica na faixa de 2,5 a 20% em relação à massa de ácido graxo ou óleo utilizado (DOYLE *et al.*, 2017; HYKKERUD & MARCHETTI, 2016; VEILLETTE *et al.*, 2017; VIEIRA *et al.*, 2013).

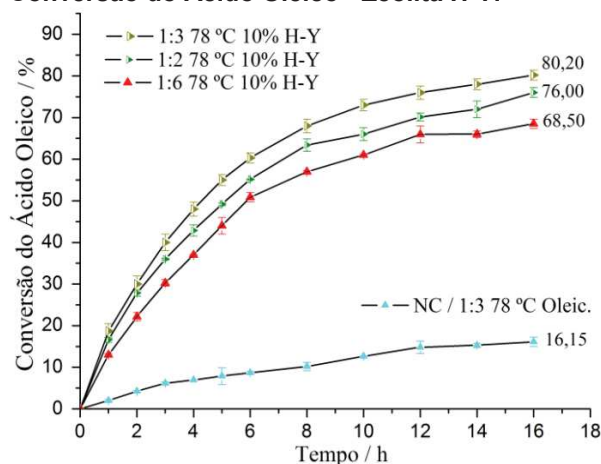
Adicionalmente, foi observada maior conversão quando da esterificação do ácido octanóico em relação à esterificação do ácido oleico, resultado este que pode ser atribuído ao menor tamanho de molécula do ácido octanóico, que resulta em uma melhor transferência de massa pelo interior da estrutura desta zeólita.

O custo para a produção em escala industrial aumenta com a quantidade de catalisador, dessa forma, é preferível a busca por condições otimizadas que demandem quantidades menores de catalisador. Para as reações subsequentes foi optado por definir a quantidade de catalisador mais adequada para as reações como sendo 10% em relação à massa do ácido graxo utilizado.

4.2.3 Efeito do Excesso de Metanol no Meio Reacional

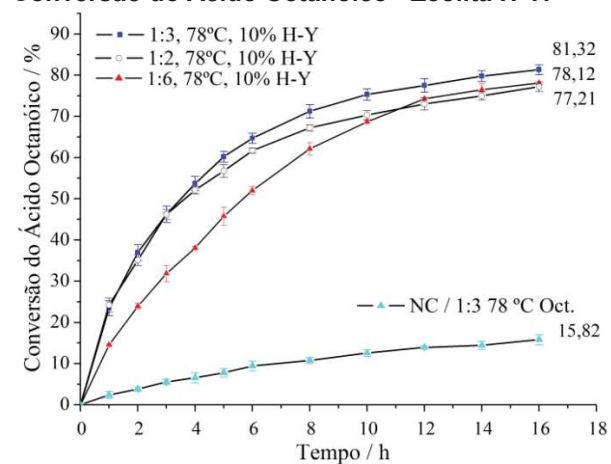
O excesso de álcool utilizado nas reações foi empregado para deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação dos produtos, já que a presença de água no meio reacional afeta o equilíbrio da reação, ou seja, com a presença de água, a reação de esterificação é deslocada para a esquerda, favorecendo a hidrólise dos ésteres (ARANDA *et al.*, 2009). Adicionalmente, na esterificação do ácido oleico, a maior concentração de álcool no meio reacional promove uma queda na viscosidade da mistura e consequentemente, a transferência de massa pode ser incrementada, o que poderia resultar em maior conversão. A influência do excesso de álcool no meio reacional sobre a conversão em função do tempo foi observada para as três zeólitas com maior atividade catalítica (H-Beta, H-ZSM5 e H-Y) dentre as cinco zeólitas avaliadas. Os resultados obtidos para a zeólita H-Y na esterificação do ácido oleico e octanóico estão disponíveis nas Figuras 26 e 27.

Figura 26 - Influência da Razão Molar na Conversão do Ácido Oleico - Zeólita H-Y.



Fonte: Autoria própria.

Figura 27 - Influência da Razão Molar na Conversão do Ácido Octanóico - Zeólita H-Y.

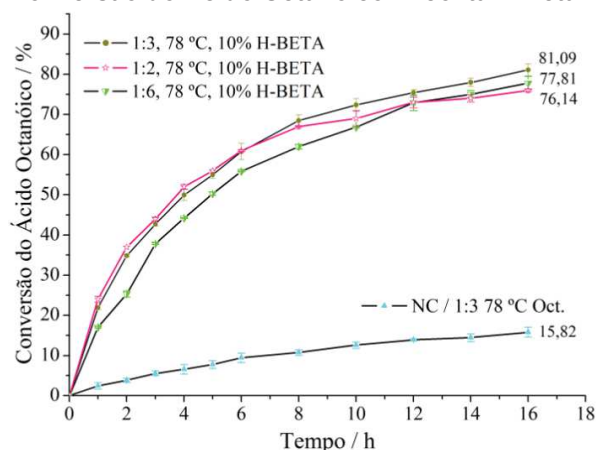


Fonte: Autoria própria.

De maneira geral, observa-se nos resultados das reações conduzidas a 78 °C, 10% de catalisador e razões molares de 1:2, 1:3 e 1:6, que a zeólita H-Y foi ativa tanto para a esterificação do ácido oleico com metanol, quanto para a esterificação do ácido octanóico com metanol. A maior conversão observada nas primeiras horas de reação, para o caso da esterificação do ácido octanóico em relação a reação com ácido oleico, pode ser associada a melhor difusão dos reagentes pela estrutura de canais desta zeólita (DONG *et al.*, 2015), por conta do menor tamanho da molécula do ácido octanóico (aproximadamente 3,5 x 11,3 Å) em relação a molécula de ácido oleico (aproximadamente 6,0 x 22,5 Å), segundo informações obtidas junto aos softwares Mercury 3.1 e ChemSketch 12.0.

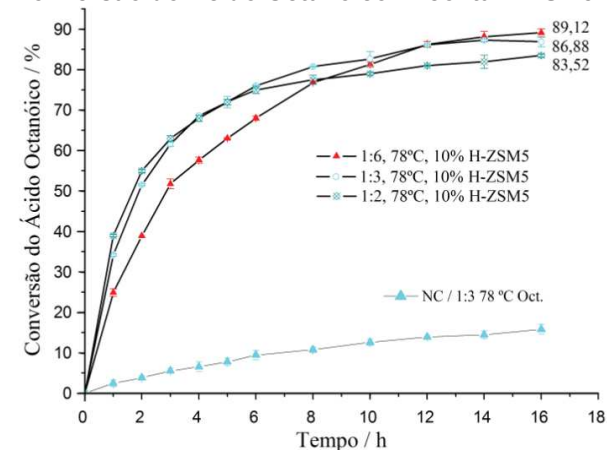
O aumento da razão molar de 1:2 para 1:3 em ambos os casos resultou no aumento da conversão, o que é mais visível a partir das primeiras 4 h de reação, sendo que, após 16 h de reação obteve-se na esterificação do ácido oleico 76,00% de conversão para a razão molar de 1:2 e 80,20% de conversão utilizando razão molar de 1:3, já para a reação com ácido octanóico foi observado 77,31 e 81,32%, respectivamente. Tais fatos indicam que o excesso de álcool favoreceu a formação dos produtos, no entanto, em ambas as reações modelo, o excesso de álcool com razão molar de 1:6 resultou em inibição da conversão, sugerindo que o álcool competiu pela adsorção sobre os sítios ativos da zeólita. A razão molar que resultou em maior conversão dos ácidos graxos foi a razão molar de 1:3. Os resultados obtidos para a zeólita H-Beta e H-ZSM5 podem ser observados nas Figuras 28 e 29.

Figura 28 - Influência da Razão Molar na Conversão do Ácido Octanóico - Zeólita H-Beta.



Fonte: Autoria própria.

Figura 29 - Influência da Razão Molar na Conversão do Ácido Octanóico - Zeólita H-ZSM5



Fonte: Autoria própria.

Em ambos os casos, as reações realizadas a 78 °C, 10% de zeólita e razões molares de 1:2 e 1:3, resultaram em conversão similar para as primeiras 8 h de reação, entretanto, observa-se que após 16 h a conversão aumentou de 72,22 para 81,11 para o caso da zeólita H-Beta e de 83,52 para 86,88% para a H-ZSM5.

Para todas as zeólitas, exceto para a H-ZSM5 após 10 h de reação, foi observado que o aumento da razão molar de 1:3 para 1:6 resultou em menor conversão. Neste sentido, Kirumakki *et al.* (2004) estudando a esterificação do ácido acético com álcool benzílico observaram redução na velocidade inicial da reação quando do aumento do excesso de álcool, sugerindo o álcool bloqueia a adsorção dos ácidos graxos e que a adsorção ácida é necessária para que a reação ocorra, além disso, existe uma competição pela adsorção sobre os sítios ativos. Em conformidade com os estudos realizados por Bedard *et al.* (2012), que observaram que a velocidade de formação dos ésteres diminuiu a partir de certo ponto com aumento do excesso de álcool no meio reacional, concluindo que tanto o ácido graxo quanto o álcool são determinantes na velocidade da reação de esterificação.

A adsorção competitiva do álcool pelos locais ácidos reduz a eficiência do catalisador e este efeito é mais observado quando a reação é realizada com elevadas concentrações de álcool (KIRUMAKKI *et al.*, 2004). Dependendo da razão molar utilizada, o excesso de álcool adsorvido na superfície do material poderia levar a desativação dos sítios ativos, inibindo a reação de esterificação (DING *et al.*, 2011), embora a observação deste efeito na esterificação via catálise heterogênea ocorra em condições diferentes dependendo do catalisador utilizado (DOYLE *et al.*, 2016; SUN *et al.*, 2015; VIEIRA *et al.*, 2013).

Adicionalmente, em função das propriedades do catalisador empregado, este efeito de inibição da conversão pode não ser observado quando a esterificação é conduzida com elevado excesso de álcool (LOKMAN *et al.*, 2016; VIEIRA *et al.*, 2015).

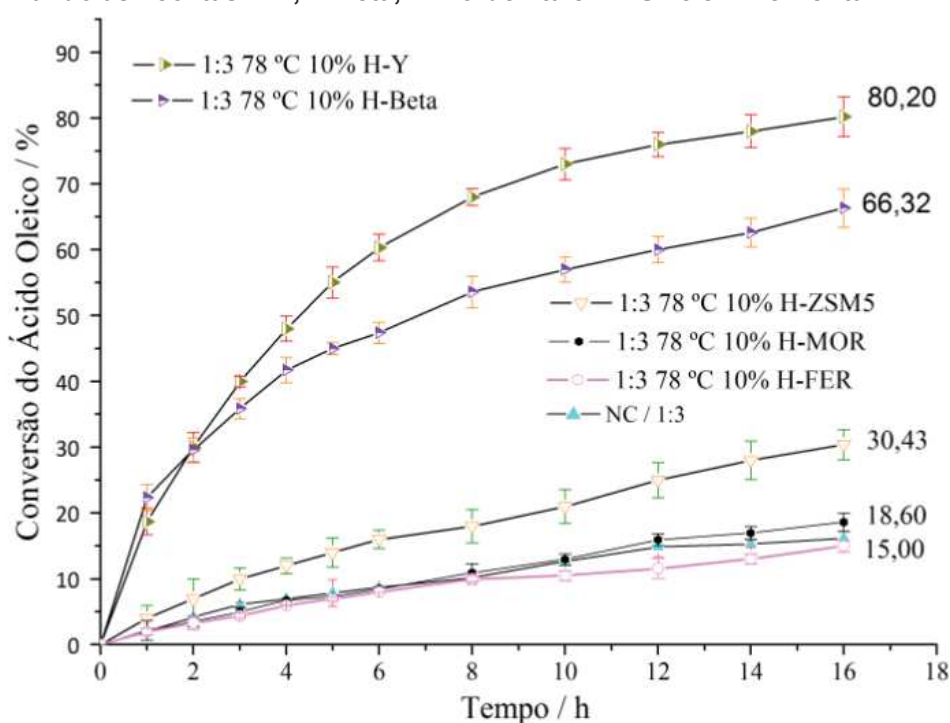
Como a aplicação das zeólitas H-Mordenita e H-Ferrierita resultam em baixos valores de conversão, a influência do excesso de álcool no meio reacional não foi avaliada para estas zeólitas, já que os valores obtidos seriam similares. A partir das reações realizadas para as zeólitas H-Y, H-Beta e H-ZSM5 foi observado que a condição mais favorável para a síntese dos ésteres, que resulte em maior conversão em menor tempo foi a razão molar de 1:3, juntamente com a maior temperatura avaliada que foi de 78 °C e a quantidade de catalisador que foi definida em 10%.

4.2.4 Melhor Condição Obtida para cada uma das Zeólitas Utilizadas

4.2.4.1 Conversão do ácido oleico

Nas condições reacionais otimizadas por meio dos experimentos já descritos anteriormente, as zeólitas Beta, Y, Mordenita, Ferrierita e ZSM5, em sua forma protonada, foram empregadas na esterificação do ácido oleico com metanol. A conversão em função do tempo para cada zeólita nas melhores condições observadas (10% de catalisador, razão molar de 1:3 e temperatura de 78 °C) é apresentada na Figura 30.

Figura 30 - Conversão do Ácido Oleico na Melhor Condição Reacional Obtida Utilizando as Zeólitas H-Y, H-Beta, H-Mordenita e H-ZSM5 e H-Ferrierita.



Fonte: Autoria própria.

Em um contexto geral, a dimensão da abertura de poros das zeólitas foi um fator que determinou a extensão da reação de esterificação catalisada pelas zeólitas ácidas. Na esterificação do ácido oleico, os melhores resultados foram obtidos utilizando a zeólita H-Y como catalisador. Foi observada conversão de 68% do ácido

oleico após 8 h de reação, bem como, 80,20% de conversão após 16 h de reação, utilizando razão molar de ácido oleico:metanol de 1:3 e 10% de zeólita, com a reação conduzida a 78 °C. A maior atividade catalítica da zeólita H-Y com relação as outras zeólitas pode ser interpretada em termos de porosidade. Dentre as zeólitas avaliadas, a zeólita H-Y é a que apresenta por padrão a maior abertura de poros, conforme pode ser confirmado pelo maior volume de poros determinado pelo método BJH nas medidas de adsorção e dessorção de N₂. Sua estrutura é formada por cavidades interconectadas por anéis de 12 membros, resultando em uma abertura de 7,4 x 7,4 Å, adicionalmente, esta zeólita possui em sua estrutura supercavidades na faixa de 13 Å, que não estão presentes nas outras zeólitas (IZA, 2017). Por fim, a razão Si/Al de aproximadamente 33 (determinada por ED-XRF) confere a esta zeólita forte caráter hidrofóbico e elevada estabilidade estrutural.

A zeólita H-Beta nas primeiras três horas de reação foi tão ativa na esterificação do ácido oleico quanto a zeólita H-Y, resultando em 36% de conversão, já após 16 h a conversão foi de 66,32%. Este decréscimo na conversão pode ser associado a restrições de difusão juntamente com a miscibilidade do meio reacional que provavelmente impossibilitaram que fossem obtidas conversões similares as da zeólita H-Y durante todo o experimento. A zeólita H-Beta tem a principal abertura de poros (6,6 x 6,7 Å) com dimensões menores que da zeólita H-Y e menor volume de poros conforme já determinado. Dessa forma, os resultados obtidos indicam que em seu estado atual a estrutura microporosa da zeólita Beta impõem restrições de difusão das moléculas pelo seu interior. Embora a razão Si/Al da sua estrutura possa ser considerada adequada para que ocorra a presença de sítios ácidos fortes, em densidade capaz de fazer com que esta zeólita tenha atividade catalítica para esterificação, conforme observado nas reações com ácido octanóico.

Não foi observada atividade catalítica na H-Mordenita para a esterificação do ácido oleico. A pequena dimensão de poros (6,5 x 7,0 Å), juntamente com a elevada densidade de sítios ácidos decorrentes da baixa razão Si/Al, não resultaram em um material catalítico ativo para esta reação. Além disso, o acesso a estrutura de poros de uma zeólita Mordenita na posição [010] é controlado por anéis de 8 membros (3,4 x 4,8 Å), o que restringe a difusão de moléculas, pois este canal é estreito (BUSCA, 2017). Diferentemente das outras zeólitas avaliadas, a zeólita H-Mordenita, apesar de permitir uma difusão tridimensional para as moléculas pequenas como o N₂ e O₂, permita apenas a difusão em um único sentido para as moléculas orgânicas

maiores, desta forma, o fluxo das moléculas de reagentes e produtos passa a ser essencialmente unidirecional a partir dos canais com anéis de 12 membros (PACE *et al.*, 2000; IZA, 2017).

Na esterificação do ácido oleico a zeólita H-Ferrierita apresentou resultados similares a uma reação não catalisada, onde a conversão foi de 15% após 16 h de reação. Tal fato pode se explicado por limitações de acesso já que seus canais com maior abertura de poros (4,2 x 5,4 Å) não são grandes o bastante para permitir a difusão das moléculas na esterificação do ácido oleico, desta forma, para a avaliação de sua atividade catalítica é necessário que a reação seja conduzida com moléculas de menor dimensão.

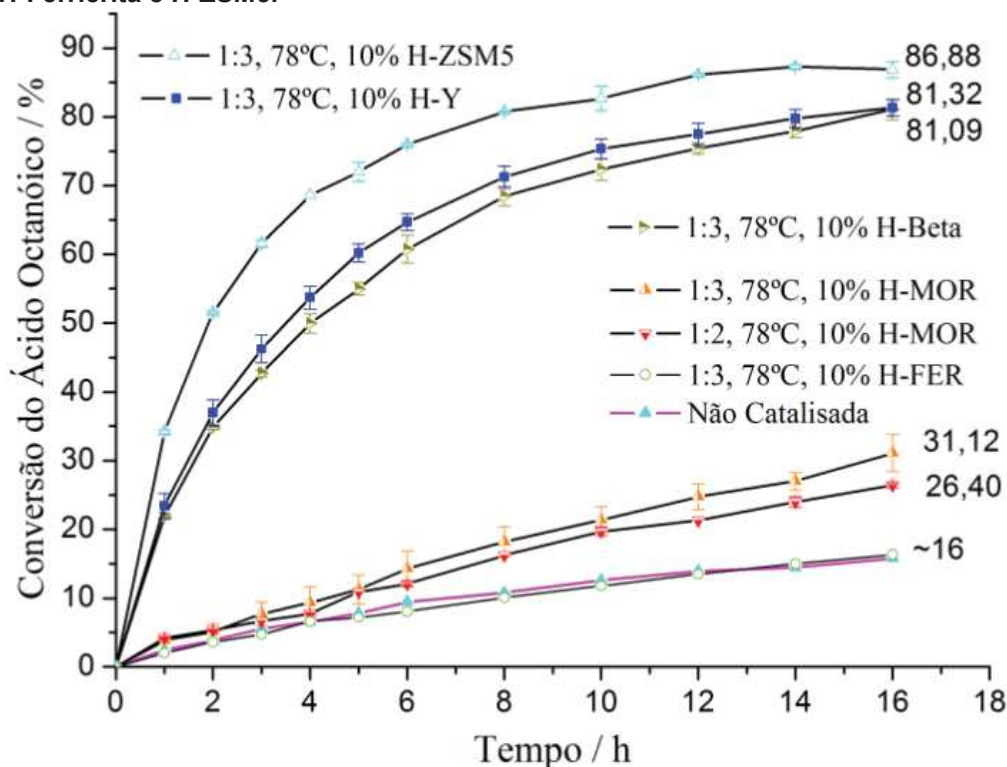
A zeólita H-ZSM5 foi pouco ativa na esterificação do ácido oleico. Foi observado aproximadamente 30% de conversão após 16 h de reação, entretanto, esta zeólita foi ativa na esterificação do ácido octanóico. Tal efeito é conhecido como seletividade de reagente e é referente a restrição de difusão imposta pela estrutura da zeólita, o que impede que moléculas maiores possam adentrar em seu interior. Deste modo, qualquer conversão que tenha ocorrido está relacionada aos sítios ácidos na superfície externa (WANG & CHEN, 2016). A zeólita ZSM5, sem modificações estruturais, apresenta a maior abertura de poros na faixa de 5.5 Å (IZA, 2017). O que faz com que seja improvável que as moléculas de ácido oleico (com dimensão cinética de aproximadamente 6,0 x 22,5 Å) possam adentrar aos seus canais, onde a maioria dos locais ácidos podem ser encontrados. Tal restrição de acesso pode ser compensada mediante a síntese de zeólitas com estrutura hierárquica de poros (HARTMANN *et al.*, 2016; VERBOEKEND *et al.*, 2015), o que possibilitaria, por exemplo, que a zeólita ZSM5 fosse ativa em reações de transesterificação de óleos vegetais (ALABA *et al.*, 2016).

4.4.2.1 Conversão do ácido octanóico

Na esterificação do ácido octanóico com metanol, em comparação com a reação com ácido oleico, as restrições de difusão das moléculas dos reagentes e produtos pelo interior da estrutura microporosa das zeólitas podem ser reduzidas, já que se trata de uma molécula de menor dimensão (aproximadamente 3,5 x 11,3 Å).

A conversão do ácido octanóico com metanol para cada uma das zeólitas, utilizando razão molar de 1:3, temperatura de 78 °C e 10% de catalisador, bem como os resultados da reação não catalisada podem ser observados na Figura 31.

Figura 31 - Conversão do Ácido Octanóico em Função do Tempo para a Melhor Condição Reacional Obtida, Utilizando as Zeólitas H-Y, H-Beta, H-Mordenita, H-Ferrierita e H-ZSM5.



Fonte: Autoria Própria.

Na esterificação do ácido octanóico, de maneira geral as zeólitas se apresentaram mais ativas, devido ao menor tamanho das moléculas do ácido graxo, o que diminui a miscibilidade da mistura reacional e a restrição de difusão dos reagentes pelo interior dos canais da estrutura das zeólitas.

A zeólita H-Y, que conforme já discutido possui as maiores dimensões de poros, foi ativa na esterificação do ácido octanóico tanto quanto na esterificação do ácido oleico, o que indica que o desempenho desta foi pouco afetado por limitações de difusão, e que esta apresenta estrutura e dimensão de poros adequada para ser aplicada na síntese dos ésteres alquílicos via esterificação.

Em comparação com a esterificação do ácido oleico discutida anteriormente, não foi observada redução na atividade catalítica da zeólita H-Beta após as três

primeiras horas de reação, desta forma, obteve-se conversão de 70% após 10 h de reação e 81% após 16 h, o que indica que a dimensão dos poros é um fator determinante para extensão da reação de esterificação utilizando as zeólitas. Dentro deste contexto, Dong *et al.* (2015) avaliaram a esterificação de ácidos graxos com cadeia de 14 a 22 carbonos, onde foi observado decréscimo na atividade catalítica em função do aumento da cadeia, evidenciando as restrições de difusão da estrutura de poros de uma zeólita H-Beta sem modificações estruturais, que é o caso do catalisador utilizado.

A zeólita H-Mordenita foi pouco ativa na esterificação do ácido octanóico com metanol. Foi obtida conversão na faixa de 25 a 30% após 16 h de reação, utilizando razão molar de ácido octanóico:metanol de 1:2 e 1:3. Este resultado pode ser associado a densidade elevada de sítios ácidos que ocorre nesta zeólita, por conta da razão Si/Al de 9,7 conforme determinado por TPD-NH₃ e pela técnica de fluorescência de raios X. Uma zeólita com elevada densidade de sítios ácidos tem caráter hidrofílico ao passo que sua hidrofobicidade aumenta com o aumento da razão Si/Al, como é o caso da zeólita H-Y utilizada (Si/Al = 33) que é hidrofóbica (DONG *et al.*, 2015; PRINSEN *et al.*, 2018). Neste sentido, nos estudos de Kim *et al.* (2014), materiais com baixa razão Si/Al (<10) resultaram em menor conversão, o que pode ser atribuído ao seu caráter hidrofílico (CARRERO *et al.*, 2011). Adicionalmente, uma zeólita H-Y com razão Si/Al = 2,6 apresenta conversão similar a uma reação não catalisada (DONG *et al.*, 2015). Desta forma, com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a zeólita H-Mordenita com razão Si/Al de aproximadamente 10 é pouco ativa para a esterificação, em desacordo com os resultados reportados por Chung *et al.* (2008).

A acidez de uma zeólita decresce em função do aumento da razão Si/Al (AL-DUGHAITHER & LASA, 2014), passando a não apresentar acidez quando da ausência de alumínio em sua composição (WOOLERY *et al.*, 1997). Caso a razão Si/Al da estrutura seja muito elevada, a zeólita poderá perder as suas propriedades catalíticas, no entanto, com razão Si/Al similares as da Mordenita, a água poderia ser facilmente adsorvida na superfície do material, bloqueando o acesso aos sítios ativos. Neste sentido, deve-se haver um equilíbrio entre o caráter hidrofílico e hidrofóbico de uma zeólita, considerando também que zeólitas com baixa razão Si/Al tem menor estabilidade térmica e química, o que comprometeria sua recuperação e reutilização em novos ciclos reacionais.

Os resultados obtidos na esterificação do ácido octanoico com metanol utilizando a zeólita H-Ferrierita como catalisador assemelham-se aos de uma reação não catalisada. Tal resultado é referente a elevada densidade de sítios ácidos fracos, o que é decorrente da razão Si/Al de 11,8 desta zeólita, além disso, a H-Ferrierita apresenta a maior proporção de sítios ácidos fracos em relação aos sítios ácidos fortes. Tais fatos, juntamente com a estrutura de canais desta zeólita, não resultaram em conversão do ácido octanoico. Assim sendo, considerando os resultados obtidos, nota-se que a zeólita H-Ferrierita utilizada não tem atividade catalítica para a esterificação dos ácidos graxos. Poucos estudos reportam a aplicação da zeólita H-Ferrierita para fins de esterificação, nos estudos de Milina *et al.* (2014), foram avaliadas diferentes zeólitas na esterificação do ácido acético com 2-metilfenol, onde não foi observada a formação dos ésteres quando do emprego da zeólita H-Ferrierita (Si/Al = 10), ao passo que as zeólitas H-Y, H-Beta e H-Mordenita eram ativas na esterificação, embora neste caso os resultados possam ser associados a restrições de difusão. Desta forma, os resultados obtidos indicam que a zeólita H-Ferrierita não é adequada para a síntese de ésteres.

A zeólita H-ZSM5 (Si/Al = 25,46) foi a mais ativa encontrada para a esterificação do ácido octanoico. Foram obtidas conversões de 52% após 2 h de reação, além de valores acima de 70% após 5 h de reação, sendo estes valores superiores aos observados quando da aplicação das zeólitas H-Y e H-Beta nas mesmas condições. O equilíbrio foi atingido na faixa de 86% após 12 h de reação. A maior conversão obtida utilizando esta zeólita pode ser atribuída também ao seu tipo de arranjo estrutural, considerando que cada zeólita tem características próprias. A zeólita H-ZSM5 permite um fluxo bidirecional das moléculas de ácido octanoico por sua estrutura de poros, que é composta por canais interconectados na forma de zigue-zague, cuja abertura se dá por anéis de 10 membros, resultando em dimensões de 5,3 x 5,6 e 5,1 x 5,5 Å, respectivamente.

Comparando com os resultados obtidos na esterificação do ácido oleico, onde a zeólita H-ZSM5 foi pouco ativa, apresentando conversão de aproximadamente 30% após 16 h de reação, é possível concluir que a restrição devido ao pequeno tamanho de poros foi o principal fator que influenciou em seu desempenho. Neste sentido, uma correlação pode ser observada nos resultados reportados por Prinsen *et al.* (2018), onde esta zeólita foi pouco ativa na esterificação do ácido palmítico, ao passo que uma zeólita H-Y (Si/Al = 30) resultou em elevada conversão.

Embora a zeólita H-ZSM5 apresente restrições ao fluxo de moléculas, Feliczak-Guzik (2018) discorrem a respeito de métodos para a obtenção de porosidade secundária em zeólitas. Wang *et al.* (2017) obtiveram a zeólita H-ZSM5 com estrutura hierárquica de poros, permitindo o acesso de moléculas maiores. Alaba *et al.* (2016) obtiveram cerca 80% de rendimento em éster utilizando uma H-ZSM5 com estrutura hierárquica de poros. O que evidencia a possibilidade de realizar modificações estruturais nesta zeólita.

A acidez das zeólitas, determinada pela técnica de termodesorção de amônia a temperatura programada - TPD-NH₃, embora seja um parâmetro fundamental para a atividade catalítica destes materiais, não apresentou uma correlação direta com os resultados obtidos tendo em vista os resultados da zeólita H-Mordenita e H-Ferrierita. Tal fato está em desacordo com as conclusões de Doyle *et al.* (2016), que citam que uma zeólita pode apresentar atividade catalítica promissora na esterificação se uma razão Si/Al suficientemente baixa for aplicada.

Adicionalmente, a hidrofobicidade das zeólitas é incrementada em função do aumento da razão molar Si/Al na rede (SASIDHARAN & KUMAR, 2004). As zeólitas com caráter hidrofílico podem adsorver um montante considerável de água na reação de esterificação, limitando desta forma seu desempenho catalítico (DONG *et al.*, 2015). Deste modo, as zeólitas H-Beta, H-ZSM5 e H-Y são preferíveis frente a zeólita H-Mordenita e provavelmente sejam mais ativas para a esterificação do que outras zeólitas nesta mesma topologia, mas com razão Si/Al na rede similares a da zeólita H-Mordenita utilizada.

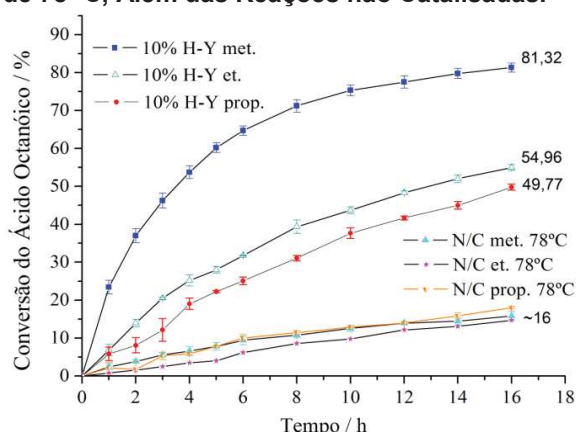
De modo geral, a pequena abertura de poros das zeólitas estudadas foi um fator determinante para a aplicação destes materiais como catalisadores na esterificação. Dentro deste contexto, a busca por zeólitas ácidas com estrutura de poros maiores se faz necessária para que estes materiais apresentem um desempenho melhor como catalisadores para a síntese de ésteres, visando à produção de biodiesel. Adicionalmente, quando da aplicação de zeólitas como catalisadores, é importante lembrar que os reagentes e produtos ficam confinados no interior do material e que o efeito de confinamento é único para cada topologia de zeólita (CARRERO *et al.*, 2011; MUHAMMAD *et al.*, 2014).

Por fim, o menor tamanho da molécula de ácido octanóico foi efetivo para reduzir as limitações de difusão das moléculas de reagentes e produtos pelo interior dos canais das zeólitas, evidenciando assim a atividade catalítica destas.

4.2.5 Influência do Tipo de Álcool Utilizado sobre a Reação de Esterificação

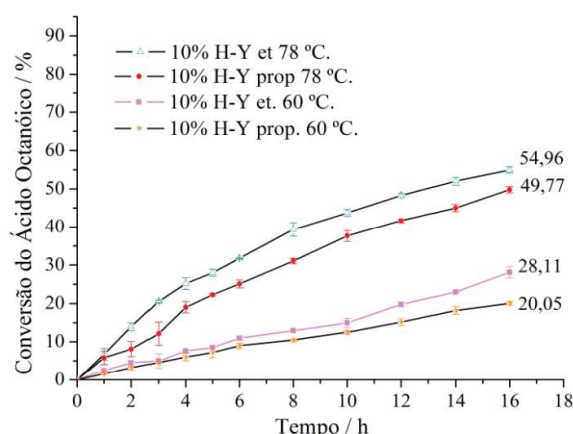
Os resultados para a avaliação da atividade catalítica da zeólita H-Y na esterificação do ácido Octanóico com metanol, etanol e n-propanol, utilizando razão molar de 1:3, 10% de catalisador e temperatura de 78 °C, além das reações não catalisadas, estão disponíveis na Figura 32. Já a influência da temperatura nas reações utilizando etanol e propanol, catalisadas pela zeólita H-Y, pode ser observada a partir dos resultados apresentados na Figura 33.

Figura 32 - Influência do Tipo de Álcool Utilizado sobre a Conversão do Ácido Octanóico Utilizando Razão Molar de 1:3, 10% de Zeólita H-Y e Temperatura do Meio Reacional de 78 °C, Além das Reações não Catalisadas.



Fonte: Autoria própria.

Figura 33 - Conversão do Ácido Octanóico Utilizando Etanol e Propanol nas Temperaturas de 60 e 78 °C, com 10% de Zeólita H-Y e Razão Molar de 1:3.



Fonte: Autoria própria.

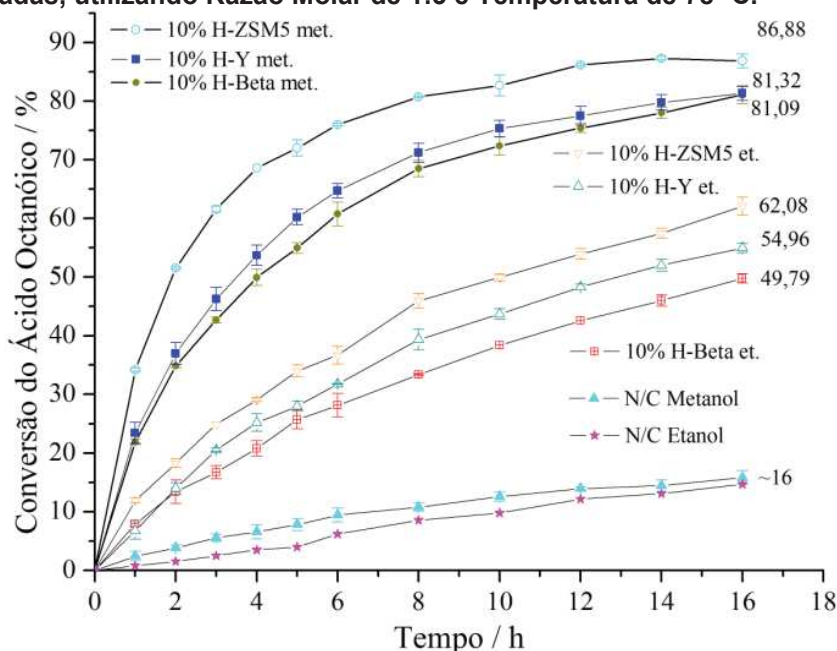
A conversão do ácido octanóico foi menor em função do aumento da cadeia do álcool utilizado. Observa-se que após 16 h de reação foi obtido 81,32% de conversão na reação com metanol, ao passo que a conversão decaiu para 54,96% e 49,77% utilizando etanol e propanol, respectivamente. Além disso, percebe-se que as reações com metanol, etanol e propanol não catalisadas, resultaram em conversão similar após 16 h de reação. A temperatura também influenciou nas reações com etanol e propanol. Nas reações a 60 °C, a conversão após 16 h foi menor, resultando em 28,11 e 20,05%, respectivamente.

Efeitos similares aos observados utilizando a zeólita H-Y também ocorreram para as zeólitas H-ZSM5 e H-Beta, conforme apresentado na Figura 34. Observa-se

para ambas as zeólitas que nas reações conduzidas a 78 °C, 10% de catalisador e razão molar de 1:3, foi obtida menor conversão do ácido octanóico quando foi empregado etanol.

De modo similar à esterificação com metanol, a zeólita H-ZSM5 apresentou maior atividade catalítica na esterificação com etanol, o que resultou em 62,08% de conversão após 16 h de reação, bem como, 86,88% quando foi utilizado metanol nas mesmas condições, sendo que uma conversão de 62% na reação com metanol catalisada pela zeólita H-ZSM5 é obtida com apenas 3 h de reação. Na esterificação com etanol, após 16 h, a zeólita H-Y e H-Beta apresentaram conversão de 54,96 e 49,79%. Ou seja, o tipo de álcool utilizado nas reações de esterificação catalisadas por zeólitas é um fator determinante para a conversão dos ácidos graxos.

Figura 34 - Influência do tipo de Álcool Utilizado Sobre a Reação de Esterificação do Ácido Octanóico Catalisada pelas Zeólitas H-Y, H-Beta e H-ZSM5 e Reações não Catalisadas, utilizando Razão Molar de 1:3 e Temperatura de 78 °C.



Fonte: Autoria própria.

Tal efeito pode ser atribuído ao menor tamanho de cadeia e ao carácter mais polar da molécula de metanol, que favorece o ataque nucleofílico, permitindo que ele seja mais ativo para a reação, sendo que este efeito normalmente é mais notável quando do uso de catalisadores heterogêneos (ARANDA *et al.*, 2009). Além disso, conforme estudos realizados por Ramesh *et al.* (2010), álcoois de cadeia menor podem difundir-se mais facilmente pela superfície dos materiais, resultando em maior

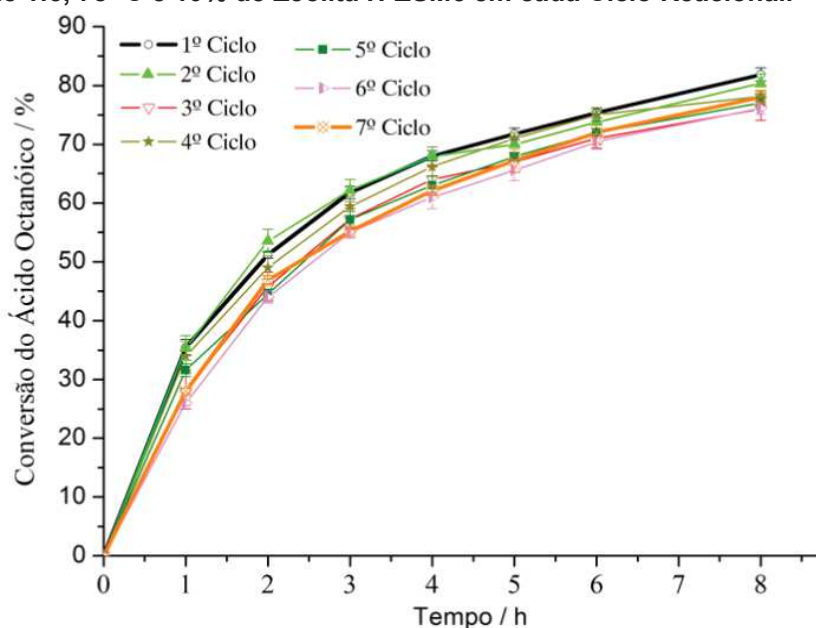
rendimento em éster. Adicionalmente, Nascimento *et al.* (2011) citam que os efeitos estéricos da molécula de álcool também ajudam a explicar estes resultados, pois o aumento da cadeia dificulta a aproximação aos sítios ativos.

Neste sentido, Kirumakki *et al.* (2006) avaliaram a esterificação do ácido acético com n-propanol, n-butanol, 2-propanol e 2-butanol a 110 °C, catalisada por diferentes zeólitas ácidas. Observou-se um decréscimo na conversão em função do aumento da cadeia do álcool utilizado e em função da posição da hidroxila na molécula, concluindo que a esterificação via catálise heterogênea depende do catalisador utilizado, bem como, do tipo de álcool. Observações similares foram reportadas por Carmo *et al.* (2009), que utilizaram a peneira molecular mesoporosa, Al-MCM-41 na esterificação do ácido palmítico com metanol, etanol e 2-propanol.

4.3 ENSAIOS DE REUTILIZAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM5

Quanto aos ensaios de reuso, os resultados para as reações de esterificação do ácido octanóico com metanol conduzidas a temperatura de 78 °C, razão molar de 1:3 e 10% de zeólita em cada ciclo, podem ser observados na Figura 35.

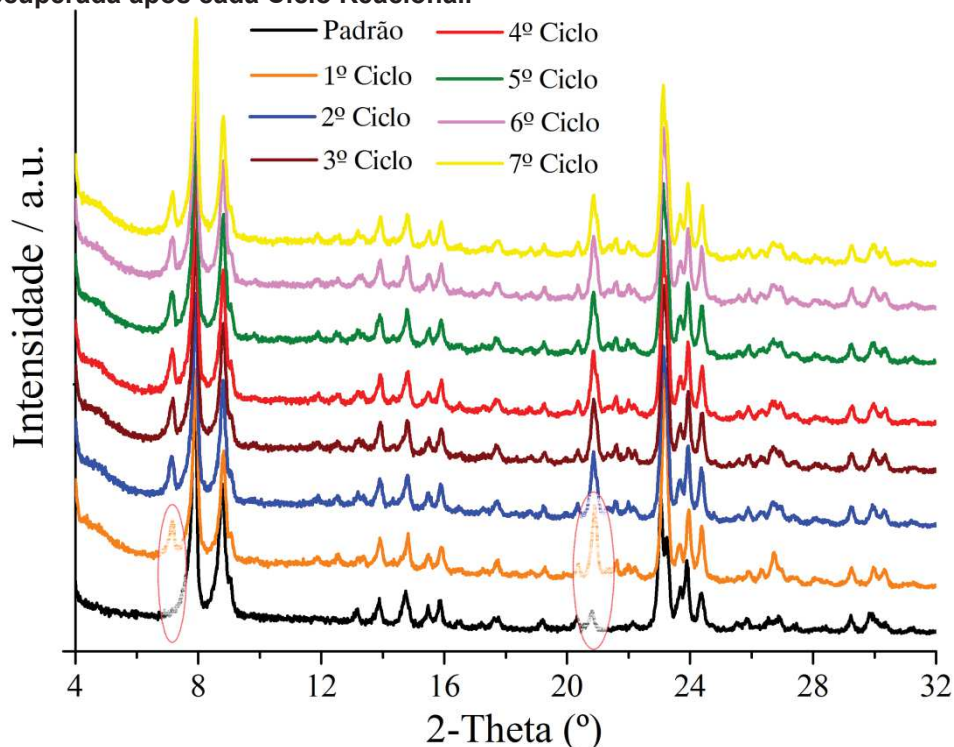
Figura 35 - Ensaio de Reutilização da Zeólita H-ZSM5 Conduzidos com Razão Molar de 1:3, 78 °C e 10% de Zeólita H-ZSM5 em cada Ciclo Reacional.



Fonte: Autoria própria.

Observando os resultados obtidos para cada um dos sete ciclos reacionais em que a zeólita H-ZSM5 foi empregada, pode-se notar que esta zeólita foi ativa para a esterificação, mesmo após ter sido utilizada e submetida ao procedimento de recuperação. Além disso, sua atividade catalítica não foi reduzida significativamente, ou seja, não foi observada a desativação do catalisador mesmo após os sete ciclos reacionais realizados, onde a conversão foi mantida em aproximadamente 75% após 8 h de reação. Os difratogramas de raios X da zeólita H-ZSM5 recuperada após cada ciclo reacional, bem como, para esta mesma zeólita antes do primeiro uso são apresentados na Figura 36 para a faixa de 2-Theta de 4 a 32°.

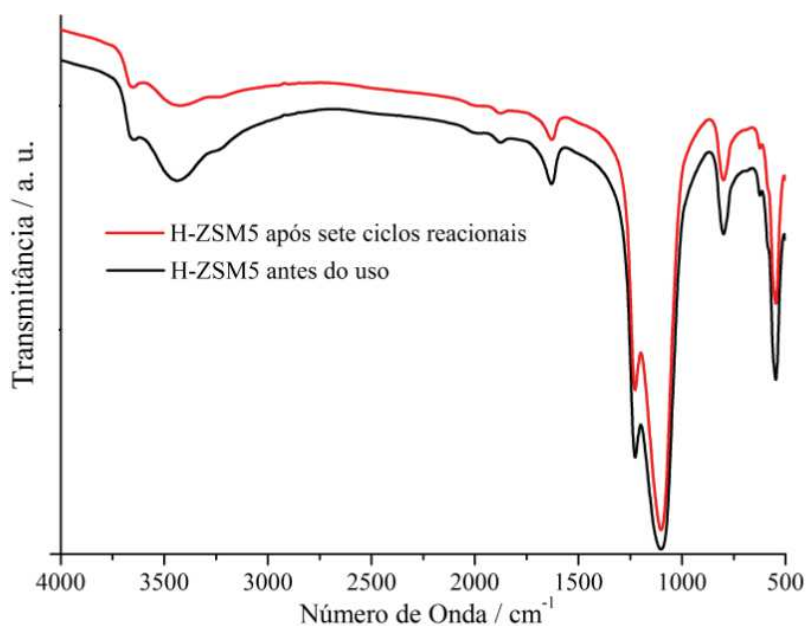
Figura 36 - Difratogramas de Raios X da Zeólita ZSM5 Precursora e Zeólita ZSM5 Recuperada após cada Ciclo Reacional.



Fonte: Autoria própria.

Observa-se picos de difração bem definidos, indicando que a cristalinidade do material foi mantida após a recuperação e uso em novos ciclos reacionais, confirmando que a estrutura da zeólita H-ZSM5 foi preservada. Por fim, modificações em 2-Theta, em 7 e 21° podem ser atribuídas a presença de adsorvatos remanescentes. Os espectros FTIR da zeólita H-ZSM5 antes do primeiro uso e após o sétimo uso são apresentados na Figura 37 para a faixa de 4000 a 500 cm^{-1} .

Figura 37 - Espectros FTIR da zeólita H-ZSM5 e H-ZSM5 após sete ciclos reacionais.



Fonte: Autoria própria.

Nos espectros FTIR não foram observadas modificações significativas que pudessem ser associadas a perda da estrutura do material, ou seja, a integridade estrutural foi mantida. A composição elementar determinada por ED-XRF após cada repetição de sete ciclos reacionais é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição Elementar da Zeólita ZSM5 Recuperada após cada Sequência de Sete Ciclos Reacionais.

Composição elementar (%)	Zeólita ZSM5		
	Antes do uso	1º Repetição	2º Repetição
Si	95,209	94,018	94,273
Al	3,740	4,511	4,319
Ca	0,455	0,449	0,445
Fe	0,436	0,647	0,627
Zr	0,081	0,094	0,091
Cu	0,079	0,070	0,058
Cr	-	0,211	0,187
Razão molar Si/Al	25,46	20,84	21,82

Fonte: Autoria própria.

A razão Si/Al do material sofreu alterações após os sete ciclos reacionais, sendo observada a remoção preferencial de Silício. O valor inicial para a razão Si/Al que era de 25,46 passou a ser de 20,84 após a primeira repetição de sete ciclos

reacionais e de 21,82 na segunda repetição. Embora tenha sido observada a remoção preferencial de silício, estudos anteriores reportam que quando de um tratamento ácido, geralmente o grupamento Si-O-Al é mais facilmente atacado do que o o grupamento Si-O-Si (tetraedros de silício) resultando na remoção preferencial de alumínio (WANG *et al.*, 2017). Demais elementos permanecerem com suas concentrações próximas a zero.

No que se refere a trabalhos da literatura, voltados a síntese de ésteres e produção de biodiesel, que reportem a reutilização de catalisadores heterogêneos em vários ciclos reacionais consecutivos, alguns problemas como a desativação dos mesmos, decréscimo da atividade catalítica e perda de características estruturais, são comumente observados.

Catalisadores com estrutura de poros maiores, como as zircônias, tem sido estudados para sua utilização em vários ciclos reacionais consecutivos. Neste sentido, Guldhe *et al.* (2017) utilizaram uma zircônia modificada com trióxido de tungstênio na transesterificação do óleo de microalga com metanol, onde foi observada redução de 15% na conversão após o quinto ciclo reacional, que resultou em conversão de 80%.

Zhou *et al.* (2016) utilizaram o carvão ativado como suporte de catalisador heterogêneo ácido na esterificação do ácido oleico com etanol, em cinco ciclos reacionais consecutivos de 2 h, a temperatura de 90 °C. A conversão decaiu de 98,4% para 83,42% do primeiro para o segundo ciclo reacional e resultou em 27,84% de conversão após o quinto ciclo reacional, evidenciando a baixa reusabilidade desse catalisador. De maneira similar, Ngaosuwan *et al.* (2016) reportaram que a atividade catalítica na esterificação decaiu de 60% para 20% após o quinto ciclo reacional.

Tais resultados indicam que a zeólita H-ZSM5 (Si/Al = 25) apresenta a possibilidade de recuperação e elevada atividade catalítica para ser utilizada em novos ciclos reacionais. Tais fatos reforçam a elevada estabilidade química deste material, conforme observado nos difratogramas de raios X, o que permite que este material seja recuperado e reutilizado sem que suas propriedades sejam perdidas.

Desta forma, a zeólita H-ZSM5 avaliada atende todos os requisitos para estar inserida dentro do contexto da catálise heterogênea e tem grande potencial para ser aplicada na síntese de ésteres alquílicos como catalisador heterogêneo ácido, altamente ativo e estável.

5 CONCLUSÃO

As zeólitas são ativas para a síntese de ésteres alquílicos. A estrutura das zeólitas precursoras na forma amoniacal foi mantida durante o processo de ativação. As zeólitas H-Beta, H-Mordenita, H-ZSM5, H-Ferrierita e H-Y apresentaram acidez e características estruturais próprias, sendo que a atividade catalítica foi dependente de uma série de fatores.

Nas reações de esterificação, a conversão dos ácidos graxos não apresentou uma correlação direta com a quantidade de sítios ativos presentes no material, mas foi mais dependente do caráter hidrofóbico e dimensão de poros das zeólitas. Este último foi um fator determinante para a esterificação.

Foi observado que a reação é favorecida pela temperatura e que a partir de certo ponto, o excesso de álcool no meio reacional pode resultar em inibição da conversão. Além disso, álcoois de cadeia curta favorecem a reação, sendo que este foi um fator determinante nos ensaios efetuados.

A zeólita H-Ferrierita não apresentou atividade catalítica, já a zeólita H-Mordenita foi similar a uma reação não catalisada. Fatos estes decorrentes da menor razão Si/Al destas zeólitas com relação as outras zeólitas avaliadas. A zeólita H-Beta, H-Y e H-ZSM5 são ativas para a esterificação. Na esterificação do ácido oleico, devido a dimensão de poros, os melhores resultados foram obtidos para a zeólita H-Y, que resultou em conversões acima de 80% após 16 h de reação, utilizando razão molar de 1:3, 10% de zeólita e temperatura de 78 °C.

A zeólita H-ZSM5, apesar de ser pouco ativa na esterificação do ácido oleico, foi mais ativa que as demais zeólitas na esterificação do ácido octanóico. Ou seja, a H-ZSM5 é ativa para a esterificação. Foram obtidas conversões acima de 60% após 4 h de reação, sendo que para as outras zeólitas nas mesmas condições, tal valor teria ficado na faixa de 48 a 55%. Tais resultados evidenciam que dentre as zeólitas estudadas, a zeólita H-ZSM5 apresenta maior potencial para a síntese de ésteres, porém a dimensão de seus poros é uma limitação considerável.

Por fim a zeólita H-ZSM5 apresentou-se como um sólido catalítico de elevada estabilidade, podendo ser facilmente recuperada e reutilizada em vários ciclos reacionais consecutivos, sem perda de sua estrutura ou decréscimo significativo em sua atividade catalítica na reação de esterificação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, S. H. Y. S.; HANAPI, N. H. M.; AZID, A.; *et al.* A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 1040-1051, 2017.

AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; HOSSEINI, S. S.; YOUNESI, H.; NAJAFPOUR, G. Exergy analysis for decision making on operational condition of a continuous photobioreactor for hydrogen production via WGS reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 4, p. 2354-2366, 2016.

AL-DUGHAIHER, A. S.; LASA, H. de. H-ZSM5 Zeolites with Different SiO₂/Al₂O₃ Ratios. Characterization and NH₃ Desorption Kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 40, p. 15303-15316, 2014.

AL-DUGHAIHER, A. S.; DE LASA, H. Neat dimethyl ether conversion to olefins (DTO) over HZSM-5: Effect of SiO₂/Al₂O₃ on porosity, surface chemistry, and reactivity. **Fuel**, v. 138, p. 52-64, 2014.

ALABA, P. A.; SANI, Y. M.; MOHAMMED, I. Y.; ABAKR, Y. A.; DAUD, W. M. A. W. Synthesis and application of hierarchical mesoporous H-ZSM5 for biodiesel production from shea butter. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 59, p. 405-412, 2016.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M.; SANLI, H. Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant. **Waste Management**, v. 34, n. 11, p. 2146-2154, 2014.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2006 - 2017**.

Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017> Acesso em: 16 Jul. 2017.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP Nº 45, de 25.8.2014**. Brasília, 2014.

Disponível em:

http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml>. Acesso em 16 de Jul. 2017.

ARANDA, D. A. G.; DE GONCALVES, J. A.; PERES, J. S.; *et al.* The use of acids,

niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 22, n. 7, p. 709-716, 2009.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. Handbook of **Zeolite Science and Technology**. CRC Press, 1^o Edição. 1204p, 2003.

BAHRAMI, M.; ABBASZADEH, P. An overview of renewable energies in Iran. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 24, p. 198-208, 2013.

BAKARE, I. A.; MURAZA, O.; SANHOOB, M. A.; *et al.* Dimethyl ether-to-olefins over aluminum rich ZSM-5: The role of Ca and La as modifiers. **Fuel**, v. 211, p. 18-26, 2018.

BEDARD, J.; CHIANG, H.; BHAN, A. Kinetics and mechanism of acetic acid esterification with ethanol on zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 290, p. 210-219, 2012.

BENJAH, B. **Silicate minerals**. Disponível em: http://www.wikiwand.com/en/Silicate_minerals. Acesso em: 25 jul. 2017.

BILIGETU, T.; WANG, Y.; NISHITOBA, T.; *et al.* Al distribution and catalytic performance of ZSM-5 zeolites synthesized with various alcohols. **Journal of Catalysis**, v. 353, p. 1-10, 2017.

BOLIS, V.; BUSCO, C.; UGLIENGO, P. Thermodynamic study of water adsorption in high-silica zeolites. **The journal of physical chemistry. B**, v. 110, n. 30, p. 14849-14859, 2006.

BORDIGA, S.; LAMBERTI, C.; BONINO, F.; TRAVERT, A.; THIBAUT-STARYK, F. Probing zeolites by vibrational spectroscopies. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 20, p. 7262-7341, 2015.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2839-2849, 2012.

BUSCA, G., Chapter Three - Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas. **Advances in Catalysis**, v. 57, p. 319-404, 2014.

BUSCA, G., Acidity and basicity of zeolites : A fundamental approach. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 254, p. 3-16, 2017.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 299-314, 2003.

CARMO, A. C.; DE SOUZA, L. K. C.; DA COSTA, C. E. F.; *et al.* Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. **Fuel**, v. 88, n. 3, p. 461-468, 2009.

CARRERO, A.; VICENTE, G.; RODRÍGUEZ, R.; LINARES, M.; PESO, G. L. Hierarchical zeolites as catalysts for biodiesel production from *Nannochloropsis* microalga oil. **Catalysis Today**, v. 167, n. 1, p. 148-153, 2011.

CEJKA, J.; BEKKUM, H. V.; CORMA, A.; SCHÜTH, F. Studies in Surface Science and Catalysis: **Introduction to Zeolite Science and Practice**. 3ed. Elsevier. v. 168, p.1-1058, 2007.

CHAL, R.; GÉRARDIN, C.; BULUT, M.; VANDONK, S. Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores. **ChemCatChem**, v. 3, n. 1, p. 67-81, 2011.

CHEN, L.-H.; LI, X.-Y.; ROOKE, J. C.; *et al.* Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 34, p. 17381-17403, 2012.

CHUNG, K.; CHANG, D.; PARK, B. Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysts. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 16, p. 7438-7443, 2008.

CHUNG, K. H.; PARK, B. G. Esterification of oleic acid in soybean oil on zeolite catalysts with different acidity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 388-392, 2009.

COLOMBO, K.; ENDER, L.; BARROS, A. A. C. The study of biodiesel production using CaO as a heterogeneous catalytic reaction. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, n. 2, p. 341-349, 2017.

COOPER, C. A.; LIN, Y. S. Synthesis and characterization of silicalite powders and membranes with micro-meso bimodal pores. **Journal of Materials Science**, v. 42,

n. 1, p. 320-327, 2007.

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

CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, n. 6, p. 2373-2420, 1997.

COSTA, C.; DZIKH, I. P.; LOPES, M.; LEMOS, F. Activity-acidity relationship in zeolite ZSM-5. Application of Bronsted-type equations. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 154, p. 193-201, 2000.

COURTNEY, T. D.; CHANG, C. C.; GORTE, R. J.; *et al.* Effect of water treatment on Sn-BEA zeolite: Origin of 960 cm⁻¹ FTIR peak. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 210, p. 69-76, 2015.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and Molecular Sieve Synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 4, n. 4, p. 756-768, 1992.

DESTEK, M. A.; ASLAN, A. Renewable and non-renewable energy consumption and economic growth in emerging economies: Evidence from bootstrap panel causality. **Renewable Energy**, v. 111, p. 757-763, 2017.

DING, JINCHENG; HE, BENQIAO; LI, J. Cation ion-exchange resin/polyethersulfone hybrid catalytic membrane for biodiesel production. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 5, n. 1, p. 85-91, 2011.

DONG, T.; YU, X.; MIAO, C.; *et al.* Selective esterification to produce microalgal biodiesel and enrich polyunsaturated fatty acid using zeolite as a catalyst. **RSC Advances**, v. 5, n. 103, p. 84894-84900, 2015.

DOYLE, A. M.; ALBAYATI, T. M.; ABBAS, A. S.; ALISMAEEL, Z. T. Biodiesel production by esterification of oleic acid over zeolite Y prepared from kaolin. **Renewable Energy**, v. 97, p. 19-23, 2016.

DOYLE, A. M.; ALISMAEEL, Z. T.; ALBAYATI, T. M.; ABBAS, A. S. High purity FAU-type zeolite catalysts from shale rock for biodiesel production. **Fuel**, v. 199, p. 394-402, 2017.

DUDLEY, B. **BP Energy Outlook - 2017 edition**. p. 1-103, 2017.

EIA - ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. International Energy Statistics - **Renewables - Biofuels Production**. United States Energy Administration. Disponível em:
<http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?Tid=79 & pid=81 & aid=1 & cid=ww, & syid=2000 & eyid=2012 & unit=TBPD> 2017. Acesso em 12 Jul. 2017.

EIA - ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **International Energy Outlook 2016**. 2016.

FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 189, n. 1, p. 2-27, 2012.

FELICZAK-GUZIK, A. Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 259, p. 33-45, 2018.

FIGUEIREDO, J.L. E RIBEIRO, F. **Catálise Heterogênea**. Lisboa, 1988.

PACE, G.; MONTES RENDÓN, A.; RODRIGUEZ FUENTES, G. **Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. 2000.

GOPINATH, S.; KUMAR, P. S. M.; ARAFATH, K. A. Y.; *et al.* Efficient mesoporous SO₂ / Zr-KIT-6 solid acid catalyst for green diesel production from esterification of oleic acid. **Fuel**, v. 203, p. 488-500, 2017.

GOUGAZEH, M.; BUHL, J. C. Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 15, n. 1, p. 35-42, 2014.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeolitos - Um Nanomundo a Serviço da Catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

GULDHE, A.; SINGH, P.; ANSARI, F. A.; SINGH, B.; BUX, F. Biodiesel synthesis from microalgal lipids using tungstated zirconia as a heterogeneous acid catalyst and its comparison with homogeneous acid and enzyme catalysts. **Fuel**, v. 187, p. 180-188, 2017.

HAJJARI, M.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; GHANAVATI, H. A review on the

prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 445-464, 2017.

HARDENBERG, T.A.J.; MERTENS, L.; MESMAN, P.; MULLER, H.C.; NICOLAIDES, C. P. A catalytic method for the quantitative evaluation of crystallinities of ZSM-5 zeolite preparations. **Zeolites**, v. 12, n. 6, p. 685-689, 1992.

HARTMANN, M.; MACHOKE, G.; SCHWIEGER, W.; HARTMANN, M. Catalytic Test Reactions for the Evaluation of Hierarchical Zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 45, p. 3313-3330, 2016.

HIPPLER, M.; HESSE, S.; SUHM, M. A. Quantum-chemical study and FTIR jet spectroscopy of $\text{CHCl}_3\text{-NH}_3$ association in the gas phase. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 12, p. 13555-13565, 2010.

HOSSEINI, S. E.; WAHID, M. A.; AGHILI, N. The scenario of greenhouse gases reduction in Malaysia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 400-409, 2013.

HYKKERUD, A.; MARCHETTI, J. M. Esterification of oleic acid with ethanol in the presence of Amberlyst 15. **Biomass and Bioenergy**, v. 95, p. 340-343, 2016.

IEA. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, **Technology essentials-biofuel production**. p. 1-4, 2007.

IEA. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key World Energy Statistics 2016**. p. 80, 2016a.

IEA. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Energy Technology Perspectives 2016 - Executive Summary**. p. 14, 2016b.

ILGEN, O.; DULGER, H. S. Removal of oleic acid from sunflower oil on zeolite 13X: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Industrial Crops and Products**, v. 81, p. 66-71, 2016.

ISERNIA, L. F. FTIR study of the relation, between extra-framework aluminum species and the adsorbed molecular water, and its effect on the acidity in ZSM-5 steamed zeolite. **Materials Research**, v. 16, n. 4, p. 792-802, 2013.

IZA, INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Database of Zeolite Structures**. Disponível em: <http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/search_fw.html>. Acesso em 30 nov. 2017.

JAMAL, Y.; LUO, G.; KUO, C. H.; RABIE, A.; BOULANGER, B. O. Sorption kinetics, thermodynamics and regeneration for lipid feedstock deacidification using a mixed-bed ion-exchange resin. **Journal of Food Process Engineering**, v. 37, n. 1, p. 27-36, 2014.

JIANG, X.; GREEN, C. The Impact on Global Greenhouse Gas Emissions of Geographic Shifts in Global Supply Chains. **Ecological Economics**, v. 139, p. 102-114, 2017.

JIANG, Y.; LU, J.; SUN, K.; MA, L.; DING, J. Esterification of oleic acid with ethanol catalyzed by sulfonated cation exchange resin: Experimental and kinetic studies. **Energy Conversion and Management**, v. 76, p. 980-985, 2013.

JUNG, W.; CHURL, M.; HAYHURST, D. T. Synthesis of ZSM-5 at low temperature and atmospheric pressure in a pilot-scale batch reactor. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 26, p. 133-141, 1998.

KATADA, N.; IGI, H.; KIM, J.-H. Determination of the Acidic Properties of Zeolite by Theoretical Analysis of Temperature-Programmed Desorption of Ammonia Based on Adsorption Equilibrium. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 31, p. 5969-5977, 1997.

KATADA, N.; NIWA, M. Analysis of acidic properties of zeolitic and non-zeolitic solid acid catalysts using temperature-programmed desorption of ammonia. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 8, n. 3, p. 161-170, 2004.

KHANDAN, N.; KAZEMEINI, M.; AGHAZIARATI, M. Determining an optimum catalyst for liquid-phase dehydration of methanol to dimethyl ether. **Applied Catalysis A: General**, v. 349, n. 1-2, p. 6-12, 2008.

KIM, I.; KIM, J.; LEE, D. A comparative study on catalytic properties of solid acid catalysts for glycerol acetylation at low temperatures. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148-149, p. 295-303, 2014.

KIRUBAKARAN, M.; ARUL MOZHI SELVAN, V. A comprehensive review of low cost biodiesel production from waste chicken fat. **Renewable and Sustainable Energy**

Reviews, v. 82, p. 390-401, 2018.

KIRUMAKKI, S. R.; NAGARAJU, N.; CHARY, K. V. R. Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM5. **Applied Catalysis A: General**, v. 299, p. 185-192, 2006.

KIRUMAKKI, S. R.; NAGARAJU, N.; NARAYANAN, S. A comparative esterification of benzyl alcohol with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM5. **Applied Catalysis A: General**, v. 273, n. 1-2, p. 1-9, 2004.

KISS, A. A.; OMOTA, F.; DIMIAN, A. C.; ROTHENBERG, G. The heterogeneous advantage: Biodiesel by catalytic reactive distillation. **Topics in Catalysis**, v. 40, n. 1-4, p. 141-150, 2006.

VAN KONINGSVELD, H.; JANSEN, J. C.; VAN BEKKUM, H. The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5. **Zeolites**, v. 10, n. 4, p. 235-242, 1994.

KONNO, H.; OHNAKA, R.; NISHIMURA, J.; *et al.* Kinetics of the catalytic cracking of naphtha over ZSM-5 zeolite: effect of reduced crystal size on the reaction of naphthenes. **Catal. Sci. Technol.**, v. 4, n. 12, p. 4265-4273, 2014.

KONNO, H.; OKAMURA, T.; KAWAHARA, T.; *et al.* Kinetics of n -hexane cracking over ZSM-5 zeolites – Effect of crystal size on effectiveness factor and catalyst lifetime. **Chemical Engineering Journal**, v. 207-208, p. 490-496, 2012.

KOOHSARYAN, E.; ANBIA, M. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 4, p. 447-467, 2016.

KOUVA, S.; KANERVO, J.; SCHÜSSLE, F.; *et al.* Sorption and diffusion parameters from vacuum-TPD of ammonia on H-ZSM-5. **Chemical Engineering Science**, v. 89, p. 40-48, 2013.

KRÓL, M.; MINKIEWICZ, J.; MOZGAWA, W. IR spectroscopy studies of zeolites in geopolymeric materials derived from kaolinite. **Journal of Molecular Structure**, v. 1126, p. 200-206, 2016.

KUMAR, M.; SHARMA, M. P. Selection of potential oils for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 1129-1138, 2016.

LEE, A. F.; BENNETT, J. A.; MANAYIL, J. C.; WILSON, K. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 22, p. 7887-7916, 2014.

LEE, A. F.; WILSON, K. Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. **Catalysis Today**, v. 242, p. 3-18, 2015.

LEE, J. S.; SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7191-7200, 2010.

LEMOINE, G. Comparison of Different Types of Zeolites Used As Solid Acid Catalysts in Jatropha-Type Oil for Biodiesel. **Worcester Polytechnic Institute** p. 1-183, 2013.

LI, C.; FUJIMOTO, K. Synthesis gas conversion to isobutane-rich hydrocarbons over a hybrid catalyst containing Beta zeolite – role of doped palladium and influence of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio. **Catal. Sci. Technol.**, v. 5, n. 9, p. 4501-4510, 2015.

LI, Y.; YU, J. New stories of zeolite structures: Their descriptions, determinations, predictions, and evaluations. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 14, p. 7268-7316, 2014.

LIU, W.; YIN, P.; LIU, X.; ZHANG, S.; QU, R. Biodiesel production from the esterification of fatty acid over organophosphonic acid. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 893-899, 2015.

LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S.; PIAO, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**, v. 87, n. 2, p. 216-221, 2008.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G. A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 242, n. 2, p. 278-286, 2006.

LIU, Z.; HUA, Y.; WANG, J.; *et al.* Recent progress in the direct synthesis of hierarchical zeolites: synthetic strategies and characterization methods. **Mater. Chem. Front.**, v. 1, n. 11, p. 2195-2212, 2017.

LOKMAN, I. M.; RASHID, U.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Meso and macroporous sulfonated starch solid acid catalyst for esterification of palm fatty acid distillate. **Arabian**

Journal of Chemistry, v. 9, n. 2, p. 179-189, 2016.

LONG, Y.; MA, M.; SUN, Y.; JIANG, H. Synthesis , Ion-exchange, Structural Characterization and Adsorption of K, Na-FER Type Zeolite. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**. v. 37, p. 103-120, 2000.

LÓPEZ, D. E.; GOODWIN, J. G.; BRUCE, D. A.; LOTERO, E. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 295, n. 2, p. 97-105, 2005.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Quimica Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.

MADDIKERI, G. L.; PANDIT, A. B.; GOGATE, P. R. Adsorptive Removal of Saturated and Unsaturated Fatty Acids Using Ion-Exchange Resins. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 19, p. 6869-6876, 2012.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. **Fuel**, v. 87, n. 15-16, p. 3477-3480, 2008.

MARDHIAH, H. H.; ONG, H. C.; MASJUKI, H. H.; LIM, S.; LEE, H. V. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 1225-1236, 2017.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Quimica Nova**, v. 29, n. 2, p. 358-364, 2006.

McCARTHY, J.; THATCHER, J. Visualizing new political ecologies: A critical data studies analysis of the World Bank's renewable energy resource mapping initiative. **Geoforum**, March, 2017.

McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H.; BAERLOCHER, C. **Atlas of Zeolite Framework Types**. 6th edition, Elsevier, 2007.

MENG, T.; MAO, D.; GUO, Q.; LU, G. The effect of crystal sizes of HZSM-5 zeolites in ethanol conversion to propylene. **Catalysis Communications**, v. 21, n. 3, p. 52-57, 2012.

MILINA, M.; MITCHELL, S.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Prospectives for bio-oil upgrading via esterification over zeolite catalysts. **Catalysis Today**, v. 235, p. 176-183, 2014.

MIYAMOTO, T.; KATADA, N.; KIM, J.-H.; NIWA, M. Acidic Property of MFI-Type Gallosilicate Determined by Temperature-Programmed Desorption of Ammonia. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 35, p. 6738-6745, 1998.

MONTANARI, T.; FINOCCHIO, E.; BUSCA, G. Infrared Spectroscopy of Heterogeneous Catalysts: Acidity and Accessibility of Acid Sites of Faujasite-Type Solid Acids. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 4, p. 937-943, 2011.

GONZALES, A. M.; ARROYO, P. A. Influência da acidez na síntese do MTBE sobre zeólitas Beta modificadas. **Acta Scientiarum**, v. 23, n. 6, p. 1407-1414, 2001.

MUHAMMAD, Y.; MOHD, W.; WAN, A.; AZIZ, A. R. A. Applied Catalysis A: General Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. "**Applied Catalysis A, General**", v. 470, p. 140-161, 2014.

MURPHY, B.; DAVIS, M. E.; XU, B. The Effect of Adsorbed Molecule Gas-Phase Deprotonation Enthalpy on Ion Exchange in Sodium Exchanged Zeolites: An In Situ FTIR Investigation. **Topics in Catalysis**, v. 58, n. 7-9, p. 393-404, 2015.

NASCIMENTO, L. A. S.; TITO, L. M. Z.; ANGÉLICA, R. S.; *et al.* Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 495-503, 2011.

NEYMAN, K. M.; ILLAS, F. Theoretical aspects of heterogeneous catalysis: Applications of density functional methods. **Catalysis Today**, v. 105, n. 1 p. 2-16, 2005.

NGAOSUWAN, K.; GOODWIN, J. G.; PRASERTDHAM, P. A green sulfonated carbon-based catalyst derived from coffee residue for esterification. **Renewable Energy**, v. 86, p. 262-269, 2016.

NIWA, M.; KATADA, N. Measurements of acidic property of zeolites by temperature programmed desorption of ammonia. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 1, n. 2, p. 215-226, 1997.

NOIROJ, K.; INTARAPONG, P.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S. A comparative study of KOH / Al₂O₃ and KOH / NaY catalysts for biodiesel

production via transesterification from palm oil. **Renewable Energy**, v. 34, n. 4, p. 1145-1150, 2009.

NOTARI, B.; in **Innovation in Zeolites Materials Science**, Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 37 Elsevier 413p., 1988.

OKUHARA, T. Water-Tolerant Solid Acid Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3641-3666, 2002.

OLIVEIRA, F. C.; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 168-179, 2017.

PARK, S.; BILIGETU, T.; WANG, Y.; *et al.* Acidic and catalytic properties of ZSM-5 zeolites with different Al distributions. **Catalysis Today**, v. 6 p. 1-7, 2017.

PRINSEN, P.; LUQUE, R.; GONZÁLEZ-ARELLANO, C. Zeolite catalyzed palmitic acid esterification. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 262, p. 133-139, 2018.

QUINTERO, M.; PÉREZ, M.; MELÉNDEZ, H. Síntesis y caracterización de la zeolita Beta. **Avances en Química**, v. 7, n. 3, p. 223-226, 2012.

RAMESH, S.; PRAKASH, B. S. J.; BHAT, Y. S. Enhancing Brønsted acid site activity of ion exchanged montmorillonite by microwave irradiation for ester synthesis. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 1-2, p. 159-163, 2010.

RAMIREZ, J.; BUSCA, G.; KENNEDY, P. J. F.; *et al.* An FTIR study of the accessibility of the protonic sites of H-mordenites. **Phys. Chem. Chem. Phys.** v. 4, p. 4575-4583, 2002.

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, L.; HERMES, F.; BERTMER, M.; *et al.* The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH₃-TPD and ²⁷Al-MAS-NMR spectroscopy. **Applied Catalysis A: General**, v. 328, n. 2, p. 174-182, 2007.

SAMANTA, S.; SRIVASTAVA, R. A novel method to introduce acidic and basic bi-functional sites in graphitic carbon nitride for sustainable catalysis: cycloaddition, esterification, and transesterification reactions. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 1, n. 6, p. 1390-1404, 2017.

SANDOVAL-DÍAZ, L. E.; GONZÁLEZ-AMAYA, J. A.; TRUJILLO, C. A. General aspects of zeolite acidity characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 215, p. 229-243, 2015.

SARAVANAN, K.; TYAGI, B.; SHUKLA, R. S.; BAJAJ, H. C. Esterification of palmitic acid with methanol over template-assisted mesoporous sulfated zirconia solid acid catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 172-173, p. 108-115, 2015.

SASIDHARAN, M.; KUMAR, R. Transesterification over various zeolites under liquid-phase conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 210, n. 1-2, p. 93-98, 2004.

SAWIN J., SEYBOTH K., W. F. **Renewables 2017 Global Status Report**. 2017.

SCARLAT, N.; DALLEMAND, J.-F.; MONFORTI-FERRARIO, F.; BANJA, M.; MOTOLA, V. Renewable energy policy framework and bioenergy contribution in the European Union - An overview from National Renewable Energy Action Plans and Progress Reports. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 969-985, 2015.

SCHAMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 1^o ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SCHWIEGER, W.; MACHOKE, A. G.; WEISSENBERGER, T.; *et al.* Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. **Chem. Soc. Rev.**, v. 45, n. 12, p. 3305-3566, 2016.

SEO, Y.; HONG, W. H. Kinetics of Esterification of Lactic Acid with Methanol in the Presence of Cation Exchange Resin Using a Pseudo-Homogeneous Model. **JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN**, v. 33, n. 1, p. 128-133, 2000.

SEO, Y.; KIM, S. M. Estimation of greenhouse gas emissions from road traffic: A case study in Korea. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 77-87, 2013.

SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M. Hierarchical zeolites: materials with improved accessibility and enhanced catalytic activity. **Catalysis**. v. 23, p. 253-283, 2011.

SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; PIZARRO, P. Synthesis strategies in the search

for hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 4004-4035, 2013.

SHU, Q.; YANG, B.; YUAN, H.; QING, S.; ZHU, G. Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 12, p. 2159-2165, 2007.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. **SOLID STATE CHEMISTRY: An Introduction**. 2005. SPIVEY, J. J.; DOOLEY, K. M. The Catalysis of Biodiesel Synthesis. In: J. J. Spivey; K. M. Dooley (Orgs.); **Catalysis: Volume 19**. v. 19, p.41-83, 2006.

SRIVASTAVA, R.; SARMAH, B.; SATPATI, B. Nanocrystalline ZSM-5 based bi-functional catalyst for two step and three step tandem reactions. **RSC Advances**, v. 5, n. 33, p. 25998-26006, 2015.

SUN, K.; LU, J.; MA, L.; *et al.* A comparative study on the catalytic performance of different types of zeolites for biodiesel production. **Fuel**, v. 158, p. 848-854, 2015.

SUN, L.-B.; LIU, X.-Q.; ZHOU, H.-C. Design and fabrication of mesoporous heterogeneous basic catalysts. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 15, p. 5092-5147, 2015.

TALHA, N. S.; SULAIMAN, S. Overview of catalysts in biodiesel production. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 11, n. 1, 2016.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS J. B.. **Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites**. 5^o ed. 2001.

TREMBLAY, A. Y.; CAO, P.; DUBÉ, M. A. Biodiesel production using ultralow catalyst concentrations. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2748-2755, 2008.

TRIANAFILLIDIS, C. S.; VLESSIDIS, A. G.; EVMIRIDIS, N. P. Effect of the degree and type of the dealumination method on the structural, compositional and acidic characteristics of H-ZSM-5 zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 47, p. 369-388, 2001.

TRIANAFYLLIDIS, K. S.; NALBANDIAN, L.; TRIKALITIS, P. N.; *et al.* Structural, compositional and acidic characteristics of nanosized amorphous or partially crystalline ZSM-5 zeolite-based materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 75, n. 1-2, p. 89-100, 2004.

TROMBETTA, M.; BUSCA, G.; STORARO, L.; *et al.* Surface acidity modifications induced by thermal treatments and acid leaching on microcrystalline H-BEA zeolite. A FTIR, XRD and MAS-NMR study. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 2, n. 15, p. 3529-3537, 2000.

TROMBETTA, M.; BUSCA, G. On the Characterization of the External Acid Sites of Ferrierite and Other Zeolites : A Reply to Pieterse *et al.* **Journal of Catalysis**, v. 187, p. 521-523, 1999.

VEILLETTE, M.; GIROIR-FENDLER, A.; FAUCHEUX, N.; HEITZ, M. Esterification of free fatty acids with methanol to biodiesel using heterogeneous catalysts: From model acid oil to microalgae lipids. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 101-109, 2017.

VENKATESHA, N. J.; BHAT, Y. S.; JAI PRAKASH, B. S. Dealuminated BEA zeolite for selective synthesis of five-membered cyclic acetal from glycerol under ambient conditions. **RSC Advances**, v. 6, n. 23, p. 18824-18833, 2016.

VERBOEKEND, D.; NUTTENS, N.; LOCUS, R.; *et al.* Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions. **Chem. Soc. Rev.**, v. 45, n. 12, p. 3331-3352, 2015.

VERMEIREN, W.; GILSON, J. P. Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 9, p. 1131-1161, 2009.

VIEIRA, S. S.; MAGRIOTIS, Z. M.; RIBEIRO, M. F.; *et al.* Use of HZSM-5 modified with citric acid as acid heterogeneous catalyst for biodiesel production via esterification of oleic acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 201, p. 160-168, 2015.

VIEIRA, S. S.; MAGRIOTIS, Z. M.; SANTOS, N. A. V; *et al.* Bioresource Technology Biodiesel production by free fatty acid esterification using lanthanum (La³⁺) and HZSM-5 based catalysts. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 248-255, 2013.

VORLESUNG. **Silicatchemie 8. Gerüst(Tecto)-Silicate, 8.9. Zeolithe**. Disponível em: <http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate_8_9.html>. Acesso em: 12 Jan 2018.

WANG, J.; ZHONG, Z.; DING, K.; *et al.* Successive desilication and dealumination of HZSM-5 in catalytic conversion of waste cooking oil to produce aromatics. **Energy**

Conversion and Management, v. 147, p. 100-107, 2017.

WANG, Y.-Y.; CHEN, B.-H. High-silica zeolite beta as a heterogeneous catalyst in transesterification of triolein for biodiesel production. **Catalysis Today**, v. 287, p. 335-343, 2016.

WANG, Y.-Y.; DANG, T. H.; CHEN, B.-H.; LEE, D.-J. Transesterification of Triolein to Biodiesel Using Sodium-Loaded Catalysts Prepared from Zeolites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 30, p. 9959-9965, 2012.

WEC. World Energy Resources 2016: **World Energy Council Report**, v. 1, 1028p., 2016.

WEI, Y.; HE, Y.; ZHANG, D.; *et al.* Study of Mn incorporation into SAPO framework: Synthesis, characterization and catalysis in chloromethane conversion to light olefins. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, n. 1-3 p. 188-197, 2006.

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

WOOLERY, G. L.; KUEHL, G. H.; TIMKEN, H. C.; CHESTER, A. W.; VARTULI, J. C. **On the nature of framework Brønsted and Lewis acid sites in ZSM-5. Zeolites. v. 19, n. 4, p. 288-296, 1997.**

WU, H.; ZHANG, J.; WEI, Q.; ZHENG, J.; ZHANG, J. Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 109, p. 13-18, 2013.

XIA, Y.; MOKAYA, R. Are mesoporous silicas and aluminosilicas assembled from zeolite seeds inherently hydrothermally stable? Comparative evaluation of MCM-48 materials assembled from zeolite seeds. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 3427-3435, 2004.

XIE, W.; WANG, T. Biodiesel production from soybean oil transesterification using tin oxide-supported WO₃ catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 109, p. 150-155, 2013.

XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure**. Singapore: John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2007.

XUE, T.; WANG, Y. M.; HE, M.-Y. Facile synthesis of nano-sized NH₄-ZSM-5 zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 156, p. 29–35, 2012.

YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON NG, K. Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 353, n. 2, p. 203-212, 2009.

ZANATTA, E. R.; DAL POZZO, D. M.; ARROYO, P. A. Caracterização da acidez de sólido catalítico Al-SBA-15 por método alternativo de adsorção de molécula prova em fase líquida. **Acta Iguazu**. v. 6, n. 5, p. 35-46, 2017.

ZEOLYST, International. **Standard zeolite powders**. Disponível em: <<http://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders.html>>. Acesso em 15 Nov. 2017.

ZHANG, Q.; MING, W.; MA, J.; *et al.* De novo assembly of a mesoporous beta zeolite with intracrystalline channels and its catalytic performance for biodiesel production. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 23, p. 8712-8718, 2014.

ZHENG, J.; ZENG, Q.; YI, Y.; *et al.* The hierarchical effects of zeolite composites in catalysis. **Catalysis Today**, v. 168, n. 1, p. 124-132, 2011.

ZHOU, Y.; NIU, S.; LI, J. Activity of the carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from bamboo in esterification of oleic acid with ethanol. **Energy Conversion and Management**, v. 114, p. 188-196, 2016.

APÊNDICE A – Informações complementares

Tabela A1 - Parâmetros Experimentais Utilizados para a Avaliação da Atividade Catalítica das Zeólitas e Relação de Experimentos Realizados. (continua)

Item	Tipo de zeólita	Ácido Graxo	Álcool	Quantidade de zeólita (%)	Razão molar ácido graxo:Álcool	Temperatura (°C)
1	H-Y	Octanóico	Metanol	10	1:3	78
	H-Y	Octanóico	Metanol	10	1:3	78
	H-Y	Octanóico	Metanol	10	1:3	78
2	H-Y	Octanóico	Metanol	10	1:3	60
3	H-Y	Octanóico	Metanol	10	1:3	50
4	Não Cat.	Octanóico	Metanol	10	1:3	78
5	Não Cat.	Octanóico	Metanol	10	1:3	60
6	Não Cat.	Octanóico	Metanol	10	1:3	50
7	H-Y	Oleico	Metanol	10	1:3	78
	H-Y	Oleico	Metanol	10	1:3	78
	H-Y	Oleico	Metanol	10	1:3	78
8	H-Y	Oleico	Metanol	10	1:3	60
9	H-Y	Oleico	Metanol	10	1:3	50
10	Não Cat.	Oleico	Metanol	10	1:3	78
11	Não Cat.	Oleico	Metanol	10	1:3	60
12	Não Cat.	Oleico	Metanol	10	1:3	50
13	H-Y	Octanóico	Metanol	20	1:3	78
14	H-Y	Octanóico	Metanol	15	1:3	78
15	H-Y	Octanóico	Metanol	5	1:3	78
16	H-Y	Oleico	Metanol	15	1:3	78
18	H-Y	Oleico	Metanol	5	1:3	78
19	H-Y	Oleico	Metanol	10	1:6	78
20	H-Y	Oleico	Metanol	10	1:2	78
21	H-Y	Octanóico	Metanol	10	1:6	78
22	H-Y	Octanóico	Metanol	10	1:2	78
23	H-Beta	Octanóico	Metanol	10	1:6	78
24	H-Beta	Octanóico	Metanol	10	1:3	78
	H-Beta	Octanóico	Metanol	10	1:3	78
	H-Beta	Octanóico	Metanol	10	1:2	78
26	H-ZSM5	Octanóico	Metanol	10	1:6	78
27	H-ZSM5	Octanóico	Metanol	10	1:3	78
28	H-ZSM5	Octanóico	Metanol	10	1:2	78
29	H-Mordenita	Oleico	Metanol	10	1:3	78
	H-Mordenita	Oleico	Metanol	10	1:3	78
	H-Ferrierita	Oleico	Metanol	10	1:3	78
30	H-Ferrierita	Oleico	Metanol	10	1:3	78
	H-Ferrierita	Oleico	Metanol	10	1:3	78
31	H-Beta	Oleico	Metanol	10	1:3	78
	H-Beta	Oleico	Metanol	10	1:3	78
32	H-ZSM5	Oleico	Metanol	10	1:3	78
	H-ZSM5	Oleico	Metanol	10	1:3	78
33	H-Mordenita	Octanóico	Metanol	10	1:3	78
	H-Mordenita	Octanóico	Metanol	10	1:3	78

Tabela A1 - Parâmetros Experimentais Utilizados para a Avaliação da Atividade Catalítica das Zeólitas e Relação de Experimentos Realizados. (conclusão)

Item	Tipo de zeólita	Ácido Graxo	Álcool	Quantidade de zeólita (%)	Razão molar ácido graxo:Álcool	Temperatura (°C)
34	H-Mordenita	Octanóico	Metanol	10	1:2	78
35	H-Ferrierita	Octanóico	Metanol	10	1:3	78
	H-Ferrierita	Octanóico	Metanol	10	1:3	78
36	H-Y	Octanóico	Etanol	10	1:3	78
37	H-Y	Octanóico	Propanol	10	1:3	78
38	Não Cat.	Octanóico	Etanol	10	1:3	78
39	Não Cat.	Octanóico	Propanol	10	1:3	78
40	H-Y	Octanóico	Etanol	10	1:3	60
41	H-Y	Octanóico	Propanol	10	1:3	60
42	H-ZSM5	Octanóico	Etanol	10	1:3	78
43	H-Beta	Octanóico	Etanol	10	1:3	78

Fonte: Autoria própria.

As representações esquemáticas obtidas junto aos softwares Mercury 3.1 e ChemSketch 12.0 para moléculas de ácido graxo podem ser visualizadas na Figura A1, juntamente com as dimensões e efeitos estéricos formados.

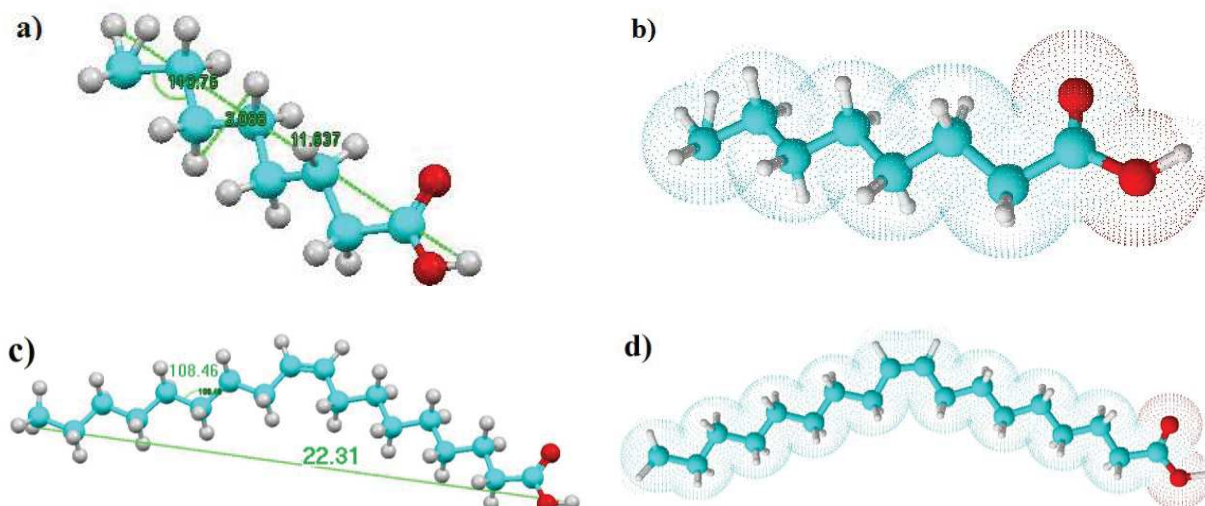
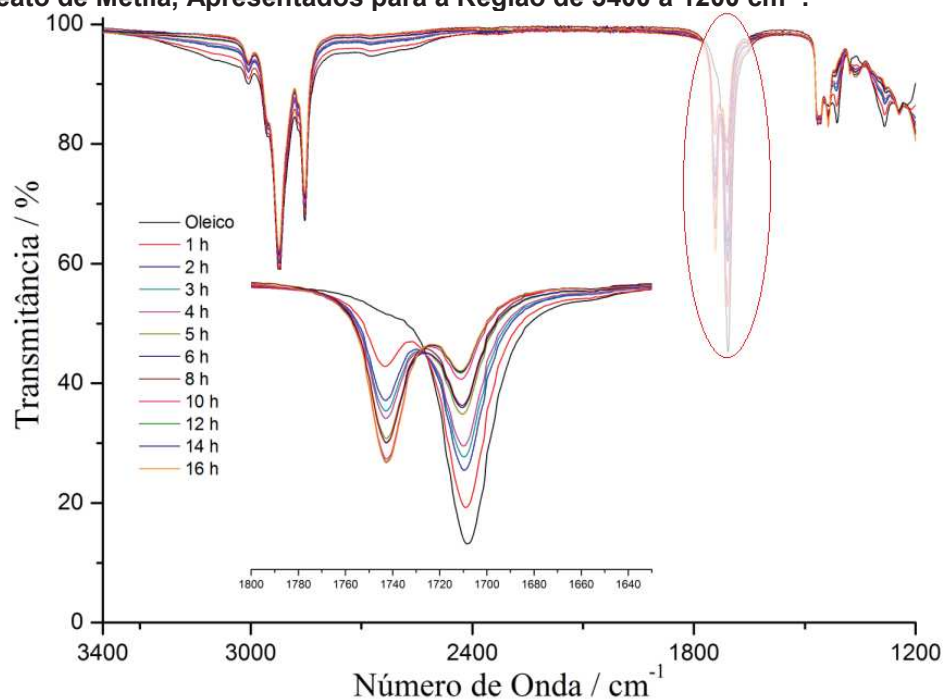


Figura A1 - Moléculas dos Ácidos Graxos. a) Molécula de Ácido Octanóico (Mercury 3.1). b) Molécula do Ácido Octanóico com Representação dos Efeitos Estéricos (ChemSketch 12.0). c) Molécula de Ácido Oleico (Mercury 3.1). d) Molécula de Ácido Oleico com os Efeitos Estéricos (ChemSketch 12.0).

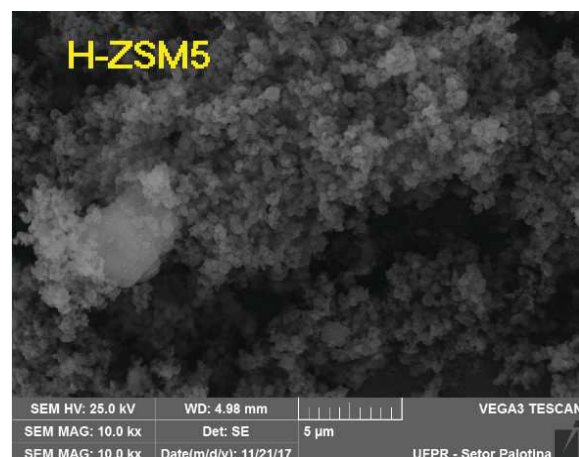
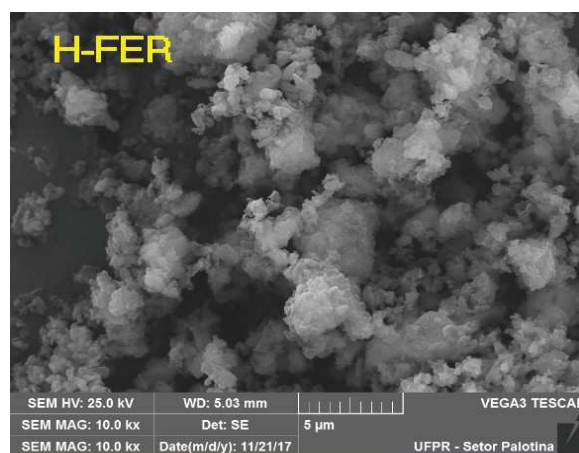
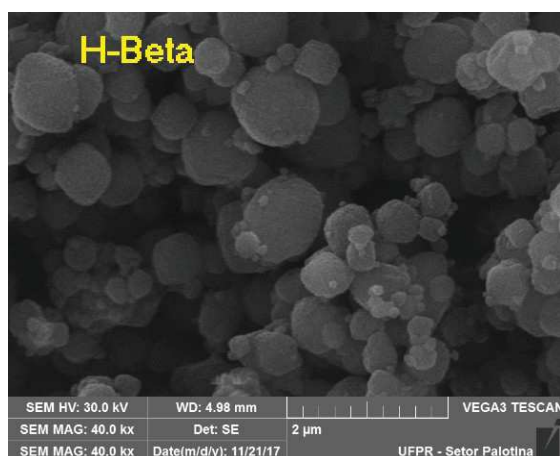
Os espectros FTIR-ATR do ácido oleico com oleato de metila obtidos a partir da esterificação a 78 °C e razão molar de 1:3 e 10% de zeólita H-Y, são apresentados na Figura A2. As micrografias para as zeólitas são apresentadas na Figura A3.

Figura A2 - Espectros no Infravermelho Obtidos para o Ácido Oleico com Oleato de Metila, Apresentados para a Região de 3400 a 1200 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

Figura A3 - Micrografias das Zeólitas H-Beta, H-FER, H-MOR e H-ZSM5.



Fonte: Autoria própria.