



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA - IQ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQ
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS - LMC

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA
PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

KARLLA MAYANNA CARRIJO DI FERREIRA

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
Co-orientador: Prof. Dr. Gesley Alex Veloso Martins

Brasília – DF

2012

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA - IQ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQ
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS – LMC

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA
PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade de Brasília, Área de concentração Físico-Química, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

KARLLA MAYANNA CARRIJO DI FERREIRA

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
Co-orientador: Prof. Dr. Gesley Alex Veloso Martins

Brasília - DF

2012

Folha de Aprovação

Dedicatória

Dedico este trabalho
... especialmente aos meus pais,
sem o apoio deles nada deste trabalho seria possível!

...ao meu irmão,
companheiro de todas as horas!

...ao meu amor,
por caminhar sempre ao meu lado!

Agradecimentos

À Deus,
...pela vida.

Aos meus pais, Ana Lúcia e Ferreira Junior,
....por estarem sempre presentes na minha vida e por acreditarem em mim.
Agradeço ainda pelo amor inabalável e infinito!

Ao meu irmão, Brunno,
...por todo companheirismo de irmãos, até mesmo pelas brigas.

Ao amor da minha vida, Henrique,
....pelo amor verdadeiro e sincero! Por me ensinar o que é o amor, como é amar e ser amada. Por estar sempre ao meu lado. Por me apoiar incondicionalmente e me fazer extremamente feliz. Agradeço por toda ajuda na realização do meu trabalho e nos meus estudos. Obrigada!

Ao meu avô, Adjaime Carrijo (Batuta),
...por me carregar nos braços desde pequeninha!

Aos meus tios, Adjaime, Antônio (Toninho), Adauto, Anísio, Ana (Aninha), Roseli, Ivan, Sandra, Sônia, Marilza, Paulo César (Binho), em especial às tias Ana Maria (Tata) e Alcione e ao tio Acir (Cirico),
....pela preocupação, carinho e consideração. Por transmitirem força em momentos bons e ruins da vida.

Aos meus primos, Luiz Henrique, Cláudia, Renata, Juliana, Rogério, Fernanda, Flávia, Fábio, Netto, Leonardo (Léo), Viviane (Vivi), Bianca, Maikel, em especial às primas Andressa e Cristina e ao primo Rodrigo,
...pelas horas de descontração e pela amizade!

Agradecimentos (Continuação)

À família do meu namorado, Adão, Laudemira e Vanessa,
...pela recepção e acolhimento.

Aos amigos queridos, Laryssa (La), Thais (Tatá), Julia (Ju), Isabella (Bella),
Bárbara, Andréa, Alex, Hugo Henrique, Geraldo, Laís (Lala), Isabela (Bebela),
Carolina Maria (Carol),
...por serem amigos desde o Galois para toda vida!

Aos meus amigos, Carla Caroline, Maria Grazielle, Ana Brito, Everaldo, Daphne,
Thayna,
...por serem amigos desde a graduação em Química (UnB) para toda vida!

Ao Melquizedeque (Melqui) e ao Hugo Ramalho,
...pelos ensinamentos durante a Iniciação Científica (IC), pela paciência e pela
amizade!

À Julia e à Paula,
...por serem/quase serem minhas alunas de Iniciação Científica (IC). Pela força
e toda ajuda na execução do trabalho.

Aos amigos e colegas do LMC, Maria Beatriz (Bia), Juliana (Ju), Ivan, David
(DVD), Eduardo, Arilson, Fernando, Vinícius, Leonardo (Léo), Fábio, Vianney,
Sara, Sarah, Hέλvia, Yuri, em especial aos grandes amigos Anderson (Andy),
Osvaldo (Miyagi), Guilherme (Gaúcho),
...pelos momentos de trabalho e de descontração. Obrigada por tudo galera!

Aos amigos e colegas ex LMC, Harumi, Moema, Myller, Cynara (Cy), Flávia,
Mariana (Mari), Hugo Leonardo (Spoletto), Felipe Albernaz (Fifo), Alexandre
Parisi, Cristiano, Flávio, Gustavo (Guga), Christian,
...que deixaram saudade!

Agradecimentos (Continuação)

Ao meu orientador, Paulo Suarez,

...pelos ensinamentos e amizade desde a Iniciação Científica iniciada em 2006 até os dias de hoje. Pelas oportunidades de crescimento pessoal e intelectual.

Ao Gesley ,

...pela coorientação;

e as suas alunas Haline, Lorena e Isma,

...por todo auxílio.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química (IQ), em especial à Betânia,

...pelas contribuições dadas ao trabalho.

Aos professores membros da banca examinadora, Simoni Meneghetti, Patrícia Moreira, Fabrício Machado,

...por aceitarem o convite.

Por fim, ao CNPq e à CAPES,

...pelas bolsas de auxílio à pesquisa concedidas.

Resumo

O biodiesel pode ser produzido pela transesterificação, também conhecida como alcoólise, de óleos e/ou gorduras vegetais ou animais, com emprego de álcoois de cadeias curtas, usualmente metanol e etanol, mediante a utilização de um catalisador ácido, básico ou enzimático, que pode ser homogêneo ou heterogêneo. Na maioria dos processos industriais, a reação de transesterificação é feita via catálise homogênea devido aos altos rendimentos apresentados por esses catalisadores, entretanto estes têm apresentado uma série de inconveniências, principalmente relacionadas com a formação de sabões e necessidade de várias etapas de purificação dos produtos. Visando eliminar e/ou minimizar esses problemas estão sendo desenvolvidos sistemas catalíticos alternativos em que catalisadores heterogêneos são empregados. Uma das alternativas propostas de catalisadores heterogêneos descritas na literatura são as zeólitas, as quais possuem propriedades únicas como alta cristalinidade, alta área superficial, acidez, capacidade de troca iônica, e seletividade de forma e tamanho. Entretanto, a presença de microporos na estrutura das zeólitas, muitas vezes impõe limitações de difusão devido ao acesso dificultado e transporte intracristalino lento de reagentes e produtos. A fim de minimizar as restrições impostas pela difusão nas zeólitas, a proposta deste trabalho foi sintetizar materiais com maior acessibilidade aos sítios ativos. Assim, foram preparados e utilizados como catalisadores materiais híbridos ZSM-5/SiO₂ com diferentes razões SiO₂/Al₂O₃, e além deles zeólitas ferrieritas calcinada e dessilicalizada. Para os materiais híbridos o maior rendimento obtido foi de 48 % em ésteres metílicos, e para as ferrieritas o melhor resultado foi de 4 %. Os resultados encontrados não foram satisfatórios, demonstrando que a baixa atividade catalítica das zeólitas nessa reação não esteja associado apenas à limitada difusibilidade e acessibilidade de moléculas volumosas aos sítios ativos.

Palavras-chave: biodiesel, catálise heterogênea, zeólitas, transesterificação.

Abstract

Biodiesel can be produced by transesterification, also known as alcoholysis, of oils and/or vegetable or animal fats with employment of alcohols of short chains, usually methanol and ethanol, through the use of an acid, basic or enzymatic catalyst, which can be homogeneous or heterogeneous. In most industrial processes, the transesterification reaction is carried out via homogeneous catalysis due to high incomes presented by these catalysts, however they have made a number of drawbacks, mainly related to the formation of soaps and the need for several steps of products purification. To eliminate and/or minimize problems of homogeneous catalysis, alternative catalytic systems are being developed in which heterogeneous catalysts are employed. One of the alternatives proposed for heterogeneous catalysts described in literature are zeolites, which possess unique properties such as high crystallinity, high surface area, acidity, ion exchange capacity and selectivity of shape and size. However, the presence of micropores in the zeolites structure often imposes diffusion limitations due to hindered and slow intracrystalline transport of reactants and products. In order to minimize the restrictions imposed by diffusion at the zeolites, the purpose of this study was to synthesize materials with greater accessibility to active sites. Thus, were prepared and used as catalysts ZSM-5/SiO₂ hybrid materials with different reasons SiO₂/Al₂O₃, and beyond them calcinated and desilicated ferrierites zeolites. To the hybrid materials the greater yield was 48% in methyl esters, and for ferrierites the best result was 4%. The results were not satisfactory, demonstrating that the low catalytic activity of zeolites in this reaction is not only associated with limited diffusibility and accessibility of bulky molecules to active sites.

Key Words: biodiesel, heterogeneous catalysis, zeolites, transesterification.

Índice

Lista de Abreviaturas e Acrônimos.....	xi
Lista de Tabelas.....	xii
Lista de Figuras.....	xiii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1 INTRODUÇÃO.....	2
1.2 OBJETIVOS.....	3
1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 O BIODIESEL.....	5
2.2 A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	5
2.2.1 A CATÁLISE DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	8
2.2.1.1 OS CATALISADORES HOMOGÊNEOS.....	8
2.2.1.2 OS CATALISADORES HETEROGÊNEOS.....	9
2.3 OS PROCESSOS CATALÍTICOS ALTERNATIVOS.....	13
2.4 OS MATERIAIS ZEOLÍTICOS.....	15
2.4.1 ZEÓLITA FERRIERITA.....	17
2.4.2 ZSM-5.....	19
2.4.3 MODIFICAÇÕES EM ZEÓLITAS.....	21
2.4.3.1 DESSILICALIZAÇÃO.....	21
2.4.3.2 MATERIAL HÍBRIDO ZSM-5/SiO ₂	22
2.4.3.3 TROCA IÔNICA.....	22
2.4.4 APLICAÇÕES ALTERNATIVAS.....	23
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1 REAGENTES.....	25
3.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	25
3.3 TESTES CATALÍTICOS.....	27
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	28
3.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	28

3.4.2 ADSORÇÃO/ DESSORÇÃO DE N ₂	28
3.4.3 TERMODESSORÇÃO DE AMÔNIA (TPD-NH ₃).....	29
3.4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA).....	29
3.4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	30
3.4.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (XRF).....	30
3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS REACIONAIS.....	30
3.5.1 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE OU HPLC).....	30
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	33
4.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	33
4.1.2 ADSORÇÃO/ DESSORÇÃO DE N ₂	35
4.1.3 TERMODESSORÇÃO DE AMÔNIA (TPD-NH ₃).....	39
4.1.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA).....	42
4.1.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	45
4.1.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (XRF).....	48
4.2 RESUMO DOS RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	49
4.3 TRANSESTERIFICAÇÃO.....	50
4.4 OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REACIONAL.....	57
4.5 RESUMO DOS RESULTADOS.....	60
CONCLUSÃO.....	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (High Performance Liquid Chromatography – HPLC)
DAG	Diácilglicerídeo
DTA	Análise Térmica Diferencial (Differential Thermal Analysis)
DRX	Difração de Raios X
FER	Ferrierita
IZA	International Zeolite Association
MAG	Monoácilglicerídeo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	Mordenite Framework Inverted
TAG	Triácilglicerídeo
TGA	Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis)
TPD	Dessorção por Temperatura Programada (Temperature Programmed Desorption)
XRF	Fluorescência de Raios X (X-Ray Fluorescence)
ZSM	Zeolite Socony Mobil

Lista de Tabelas

Tabela 1. Atividade catalítica do catalisador em suas diferentes massas (adaptado de Jiménez-López <i>et al.</i>). ¹⁰	14
Tabela 2. Propriedades estruturais dos catalisadores.	36
Tabela 3. Classificação dos materiais e tamanho médio dos poros (adaptado de Pereira, M. S. C. Tese de Doutorado, 2010 , Brasília, IQ/UnB.). ⁴⁵	37
Tabela 4. Razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dos materiais híbridos ZSM-5/ SiO_2 e das ferrieritas.....	49
Tabela 5. Transesterificação do óleo de soja, com catalisadores ^a do tipo material híbrido ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 59$).	51
Tabela 6. Transesterificação do óleo de soja, com catalisadores ^a do tipo material híbrido ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 65$).	52
Tabela 7. Transesterificação do óleo de soja, com catalisadores ^a do tipo material híbrido ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 71$).	53
Tabela 8. Transesterificação do óleo de soja, com catalisadores ^a do tipo material híbrido ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$).	54
Tabela 9. Transesterificação do óleo de soja, com catalisadores ^a do tipo material híbrido ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 105$).	55
Tabela 10. Transesterificação do óleo de soja, com catalisadores ^a do tipo material híbrido ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$).	56
Tabela 11. Transesterificação do óleo de soja, com catalisador ^a do tipo ferrierita dessilicalizada.	57
Tabela 12. Experimentos otimizados de transesterificação do óleo de soja, com diferentes catalisadores. ^a	59

Lista de Figuras

Figura 1. Reação de transesterificação (adaptado de Suarez <i>et al.</i>). ⁶	6
Figura 2. Mecanismo básico para a reação de transesterificação (adaptado de Suarez <i>et al.</i>). ⁶	7
Figura 3. Mecanismo ácido para a reação de transesterificação (adaptado de Suarez <i>et al.</i>). ⁶	7
Figura 4. Fenômenos de interação em catalisadores (adaptado de Cordeiro <i>et al.</i>). ¹	11
Figura 5. Mecanismo ácido da reação de transesterificação com a utilização de catalisadores heterogêneos (adaptado de Pereira, F. A. R. Dissertação de Mestrado, 2010 , João Pessoa, DQ/UFPB). ⁹	12
Figura 6. Mecanismo básico da reação de transesterificação com a utilização de catalisadores heterogêneos (adaptado de Pereira, F. A. R. Dissertação de Mestrado, 2010 , João Pessoa, DQ/UFPB). ⁹	13
Figura 7. Comparação dos diferentes catalisadores e temperaturas para produção de biodiesel (adaptado de Carrero <i>et al.</i>). ¹²	15
Figura 8. Estrutura da ferrierita nas direções [001] e [010]. As aberturas dos poros 10-MR e 8-MR estão coloridas em azul e rosa, respectivamente (retirado de Bonilla <i>et al.</i>). ¹⁶	18
Figura 9. Etapas da construção da zeólita ZSM-5; (a) Tetraedro T-O ₄ (T=Si, Al); (b) Complexo do tipo (5-1); (c) Unidade de Construção Secundária (UCS) e (d) UCS ligados em cadeia na zeólita ZSM-5 (retirado de Souza, M. J. B. Dissertação de Mestrado, 2001 , Natal, DEQ/UFRN). ³⁶	19
Figura 10. Estrutura da ZSM-5 (retirado de Souza, M. J. B. Dissertação de Mestrado, 2001 , Natal, DEQ/UFRN). ³⁶	20
Figura 11. Sistema de canais da ZSM-5 (retirado de Souza, M. J. B. Dissertação de Mestrado, 2001 , Natal, DEQ/UFRN). ³⁶	20
Figura 12. Rotas para modificação de zeólitas. Os itens marcados em rosa são os utilizados no presente trabalho (adaptado de Groen <i>et al.</i>). ²⁴	21
Figura 13. Esquema simplificado da síntese dos materiais híbridos ZSM-5/SiO ₂	26

Figura 14. Esquema simplificado da troca iônica nos materiais híbridos ZSM-5/SiO ₂	26
Figura 15. Esquema simplificado da síntese da ferrierita.	27
Figura 16. Esquema simplificado do processo de dessilicalização da ferrierita.	27
Figura 17. Aparato utilizado nos testes catalíticos. (A) Copinho de teflon; (B) Copinho inserido na autoclave de aço inox, posteriormente fechada; (C) Sistema completo: autoclave, banho de areia, chapa de aquecimento e agitação.	28
Figura 18. Cromatograma de CLAE para as reações de transesterificação do óleo de soja com metanol. O cromatograma apresenta baixo rendimento em biodiesel (produto da reação de transesterificação com catalisador híbrido ZSM-5/SiO ₂ , razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 105, tempo reacional = 2 h).....	31
Figura 19. Difratogramas dos materiais híbridos ZSM-5/SiO ₂	34
Figura 20. Difratogramas das ferrieritas. Os picos marcados com (*) apresentam correspondência com picos da ferrierita padrão estabelecida pela IZA (International Zeolite Association).....	35
Figura 21. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para os materiais híbridos ZSM-5/SiO ₂	38
Figura 22. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para as ferrieritas.	39
Figura 23. Perfis de TPD-NH ₃ para os materiais híbridos ZSM-5/SiO ₂	41
Figura 24. Perfis de TPD-NH ₃ para as ferrieritas.	42
Figura 25. Curvas de análise termogravimétrica (TGA) dos materiais híbridos recém sintetizados.....	42
Figura 26. Curva de análise termogravimétrica (TGA) da ferrierita recém sintetizada.....	43
Figura 27. Programa de patamares para calcinação das amostras.	44
Figura 28. Curvas de Análise Térmica Diferencial (DTA) de um dos materiais híbridos e da ferrierita.....	44
Figura 29. Micrografia de alguns dos materiais híbridos.....	46
Figura 30. Micrografia evidenciando duas fases distintas no mesmo material.	47
Figura 31. Micrografia da ferrierita dessilicalizada, em diferentes ampliações.	48

Capítulo 1: Introdução e Objetivos

1.1 Introdução

Com o esgotamento de reservas mundiais de petróleo e devido à crescente consciência do impacto ambiental do uso desta matéria-prima fóssil, a pesquisa e a utilização da oleoquímica têm sido desenvolvidas. Para se ter idéia, o uso de combustíveis fósseis é a causa mais notória do aumento da concentração de gases do efeito estufa na atmosfera.¹ Além da limitação das reservas de combustíveis fósseis e preocupação com a qualidade do meio ambiente, o aumento dos preços do petróleo corroboram para que combustíveis de fontes alternativas ganhem uma maior atenção. Como um desses combustíveis, o biodiesel é visto como um dos mais promissores devido à sua baixa emissão de gases que intensificam o aquecimento global, à sua melhor biodegradabilidade, menor toxicidade, maior lubricidade e ao seu melhor índice de cetano quando comparadas essas características às do diesel de petróleo. Além disso, o biodiesel pode ser usado com pequena, ou, ainda, nenhuma modificação dos motores para diesel comum, podendo-se destacar que os motores vêm apresentando boa eficiência quando utilizadas blends biodiesel/diesel comum.² O uso de biodiesel também proporciona uma menor emissão de monóxido de carbono, óxidos de enxofre, hidrocarbonetos não queimados e material particulado durante a queima (combustão).

O biodiesel pode ser produzido pela transesterificação, também conhecida como alcoólise, de óleos e gorduras, vegetais ou animais, com emprego de álcoois de cadeias curtas, usualmente metanol e etanol, mediante a utilização de um catalisador ácido, básico ou enzimático, que pode ser homogêneo ou heterogêneo. Na maioria dos processos industriais, a reação de transesterificação é feita via catálise homogênea, que impede o reuso do catalisador.³ Além disso, uma grande quantidade de águas residuais é gerada na lavagem do produto (biodiesel). Em uma das etapas finais da reação, o glicerol, que é um coproduto, se separa da mistura reacional, diminuindo, assim, a conversão por ser o catalisador solúvel no glicerol. Para superar as limitações citadas, uma maior quantidade de energia é requerida, tornando o processo pouco sustentável para a indústria. Para tanto, visando uma economia do

consumo de energia e de materiais (como o catalisador), estão sendo desenvolvidos catalisadores heterogêneos.^{1,2,4}

No presente trabalho foram sintetizados catalisadores heterogêneos com acessibilidade e acidez melhoradas, e estas propriedades foram testadas na reação de transesterificação.

1.2 Objetivos

- O objetivo deste trabalho é desenvolver um sistema alternativo que seja ativo para a reação de transesterificação de óleos e gorduras. Almeja-se a busca por sistemas catalíticos alternativos, mais eficientes e mais limpos que possam ser reutilizados, garantindo as viabilidades econômica e ambiental do processo e um melhor aproveitamento dos recursos naturais.

1.2.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar materiais híbridos ZSM-5/SiO₂ com diferentes razões SiO₂/Al₂O₃ e zeólitas ferrieritas calcinada e dessilicalizada, que apresentem maior acessibilidade para as moléculas volumosas dos triacilglicerídeos.
- Testar a atividade catalítica dos catalisadores heterogêneos, híbridos ZSM-5/SiO₂ e zeólitas ferrieritas, na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol, a fim de produzir biodiesel. Além disso, visa-se desenvolver catalisadores com potencial de substituição aos catalisadores homogêneos tão utilizados na indústria oleoquímica.

Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

2.1 O Biodiesel

Em 1893, o famoso inventor alemão Rudolph Diesel tornou público o motor a diesel ao publicar um artigo intitulado "A teoria e a construção de um motor térmico racional". Nesse artigo ele descrevia um revolucionário motor em que o ar seria comprimido por um pistão em uma pressão e temperatura muito altas seguida de uma injeção do combustível, conseguindo uma taxa maior de aproveitamento energético. Rudolph Diesel desenvolveu o motor original a diesel para funcionar com carvão em pó, tendo também testado para petróleo cru e óleos e gorduras, sendo, primeiramente testado com óleo de amendoim.⁵

A descoberta de várias reservas petrolíferas ocasionou a alta disponibilidade e o baixo preço do petróleo o que fez com que o uso de óleos e gorduras puros em motores com ciclo diesel ficasse restrito a situações emergenciais. Então, as tecnologias tanto dos motores quanto às do diesel de petróleo foram melhoradas, buscando-se maior eficiência, de forma que atualmente não mais é possível utilizar petróleo ou óleos vegetais *in natura* diretamente nos motores. O que se deve a propriedades físico-químicas, tais como viscosidade e densidade que não atendem às especificações destas tecnologias. Na primeira metade do século XX, foram feitos estudos, com reações de transesterificação e craqueamento, visando a obtenção de derivados de triacilglicerídeos com propriedades físico-químicas, tais como viscosidade e densidade, mais próximas às do diesel de petróleo que, assim, facilitassem sua mistura no combustível fóssil ou sua substituição total sem a necessidade de se alterar os motores. Com a reação de transesterificação ou alcoólise de óleos e gorduras, foi obtida uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, conhecida hoje como biodiesel.^{6,7}

2.2 A reação de transesterificação

Um grande número de pesquisas sobre reações de transesterificação, com diferentes catalisadores, pode ser encontrada na literatura e alguns artigos de revisão bem recentes estão disponíveis.^{1,2,4}

A reação de transesterificação (Figura 1) ocorre quando triacilglicerídeos e álcoois de cadeia curta reagem, na presença de um catalisador, para dar

origem a monoésteres de ácidos graxos e glicerina como subproduto. Como relatado no artigo de revisão de Suarez *et al.*,⁶ o processo é composto de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos como intermediários. A reversibilidade das reações exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento em monoéster. Sabe-se, ainda, que na presença de água é também verificado o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e álcoois. Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos.

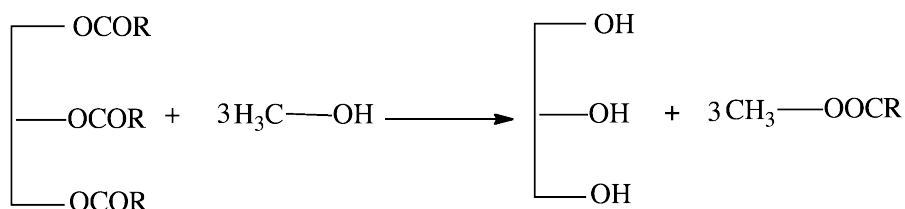


Figura 1. Reação de transesterificação (adaptado de Suarez *et al.*).⁶

Ainda segundo Suarez *et al.*,⁶ o mecanismo mais aceito para a transesterificação de triacilglicerídeos com monoálcoois em meio alcalino está ilustrado na Figura 2. A espécie ativa é um alcóxido, o qual é formado pela reação do monoálcool com a base, conforme a reação (2i). Então, a carbonila de um triacilglicerídeo sofre um ataque nucleofílico do alcóxido, conforme a reação (2ii), formando um intermediário tetraédrico. A partir de um rearranjo deste intermediário, formam-se o éster de monoálcool e o ânion, o qual, após a desprotonação do ácido conjugado da base formado na reação (2i), regenera a base de partida e produz um diacilglicerídeo (2iii). Reações similares irão ocorrer com os diacilglicerídeos formados, para dar origem aos monoacilglicerídeos, os quais, em processos similares, formarão finalmente a glicerina.

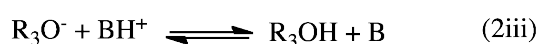
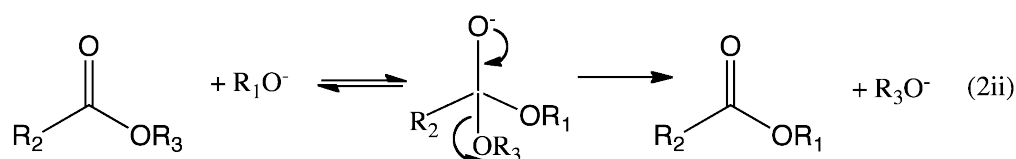
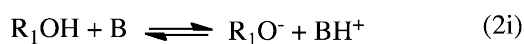


Figura 2. Mecanismo básico para a reação de transesterificação (adaptado de Suarez *et al.*).⁶

Já o mecanismo ácido para a reação de transesterificação de triacilglicerídeos com monoálcoois em meio ácido, de acordo com Suarez *et al.*⁶, é mostrado na Figura 3. A carbonila de um triacilglicerídeo sofre um ataque eletrofílico do H^+ , conforme a reação (3i), formando um carbocátion. A seguir, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula do monoálcool, formando um intermediário tetraédrico, conforme a reação (3ii). Então, ocorre a eliminação de um diacilglicerídeo e um éster graxo do monoálcool, juntamente com a regeneração da espécie H^+ . Por processos semelhantes serão formados os monoacilglicerídeos e a glicerina.

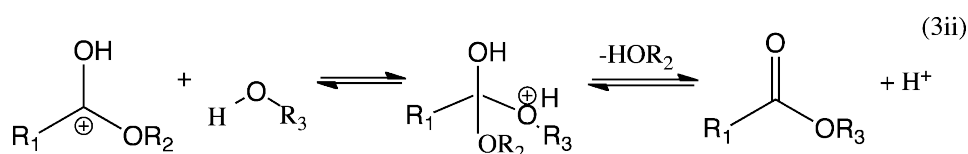
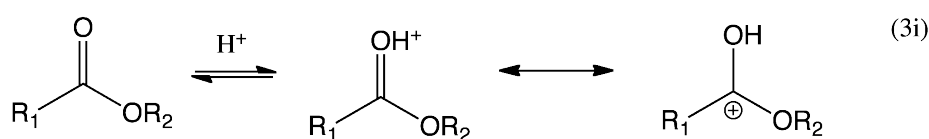


Figura 3. Mecanismo ácido para a reação de transesterificação (adaptado de Suarez *et al.*).⁶

2.2.1 A Catálise da Reação de Transesterificação

2.2.1.1 Os Catalisadores Homogêneos

Segundo Cordeiro *et al.*,¹ o biodiesel na indústria é em grande parte produzido por catálise alcalina em meio homogêneo, utilizando alcóxidos metálicos como catalisadores e variando-se o tipo de óleo ou gordura, de acordo com a região. Entretanto, para que este processo seja tecnicamente viável, o óleo deve conter baixo teor de ácidos graxos livres, pois ocorre a formação de sabões, que além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acabam gerando emulsões que dificultam a separação dos produtos. Outro requisito importante é que o material graxo possua baixo teor de umidade. Isto porque a água desloca o equilíbrio químico em favor da hidrólise do alcóxido, produzindo o álcool correspondente e o hidróxido do metal utilizado como contra íon do alcóxido. Além disso, a presença de água pode induzir a hidrólise dos monoésteres produzidos, aumentando assim a possibilidade da formação de emulsões e de uma consequente redução no rendimento do processo.

Quando bases como o NaOH ou KOH são utilizadas na alcoólise, o íon alcóxido é produzido *in situ* para então promover o ataque nucleofílico à carbonila do acilglicerol. Ainda, no caso desses catalisadores, que são os mais empregados industrialmente, a espécie formada juntamente com o alcóxido é a água, que levará a reações secundárias de hidrólise e saponificação. Por esta razão, melhores rendimentos são sempre encontrados quando são usados alcóxidos de sódio ou potássio diretamente.⁶ Embora o processo com os catalisadores básicos citados proporcione altos rendimentos de ésteres metálicos sob condições reacionais brandas e, ainda, curtos tempos de reação (por volta de 1 h), as etapas subsequentes de purificação são bastante onerosas. O que se deve a emulsões provocadas pelos sabões, além da glicerina obtida como coproduto no processo apresentar um alto teor de contaminação com sais, acilgliceróis, sabões, entre outros. Tal fato exige a realização de várias etapas de purificação, o que aumenta o custo da produção de biodiesel, e não só isso, mas provoca problemas de ordem ambiental.

A catálise ácida pode ser uma estratégia interessante para a utilização de materiais lipídicos que apresentem elevada acidez. Geralmente os catalisadores mais empregados são H_2SO_4 e HCl . Desta forma, os ácidos graxos livres presentes são transformados em biodiesel por esterificação e em uma segunda etapa os triacilgliceróis remanescentes podem ser transesterificados via catálise alcalina convencional. A transesterificação e esterificação simultâneas em meio ácido, também são possíveis, porém a cinética de transesterificação ácida é consideravelmente mais lenta em relação à catálise alcalina tradicional. E, além disso, catalisadores ácidos inorgânicos necessitam do uso de materiais e recipientes resistentes à corrosão.

As enzimas são outros tipos importantes de catalisadores homogêneos por possuírem elevada seletividade. No entanto, o que inviabiliza o uso das mesmas para produção de biodiesel no âmbito industrial é o alto custo destes catalisadores quando comparado ao dos utilizados nas catálises básicas e ácidas.⁴

Os processos supercríticos⁸ proporcionam vantagens como melhora de solubilidade entre as fases, superação da limitação na transferência de massa, alta taxa de reação, fácil separação e purificação dos produtos. Além disso, a reação pode ser realizada na presença de ácidos graxos livres e de umidade. Entretanto, a produção em larga escala, como na indústria, é limitada devido ao alto custo do processo que implica necessidade de alta temperatura e pressão, e também elevada razão molar metanol/óleo.⁴

2.2.1.2 Os Catalisadores Heterogêneos

O desenvolvimento e o uso de catalisadores heterogêneos tem como intuito eliminar os problemas associados à catálise homogênea citados anteriormente. Tendo como ponto de partida o fato de que os catalisadores sólidos são mais facilmente recuperados, estes podem ser reutilizados, o que seria uma ação bastante benéfica em termos de sustentabilidade ambiental. Pela possibilidade de se minimizar a utilização de solventes orgânicos e reagentes, gerando, assim, uma menor quantidade de resíduos. A reutilização também proporcionaria uma redução de custos e uma maior viabilidade

econômica para a indústria. Diversas novas classes de catalisadores sólidos em potencial para síntese de biodiesel têm sido desenvolvidas.

É importante destacar, porém, que vários requisitos são desejáveis para que materiais sólidos apresentem potencial para uso como catalisadores heterogêneos: alta área superficial por unidade de volume, elevada seletividade para síntese das moléculas de interesse, possibilidade de várias reutilizações antes da desativação, possibilidade de regeneração do catalisador após desativação, reprodutibilidade dos procedimentos de síntese do catalisador, alta estabilidade térmica e elevadas resistência mecânica e ao desgaste por fricção.¹

Segundo Cordeiro *et al.*,¹ a atividade catalítica de sólidos com sítios básicos de Brønsted-Lowry é explicada pela interação entre o álcool usado como agente de transesterificação e a superfície do sólido catalítico, de maneira que os alcóxidos são gerados na superfície através da troca de cátions com o hidrogênio do álcool empregado na reação (Figura 4a). Nos sólidos básicos de Brønsted-Lowry, que possuem em sua superfície um grupamento amônio quaternário (QN^+OH^-), também há a formação de alcóxidos, mediante a adsorção de álcool na superfície do catalisador (Figura 4b). Já os catalisadores ácidos de Brønsted-Lowry, homogêneos ou heterogêneos, são capazes de protonar o grupamento carbonila dos materiais graxos, levando à formação de carbocátions (Figura 4c), conforme citado anteriormente.

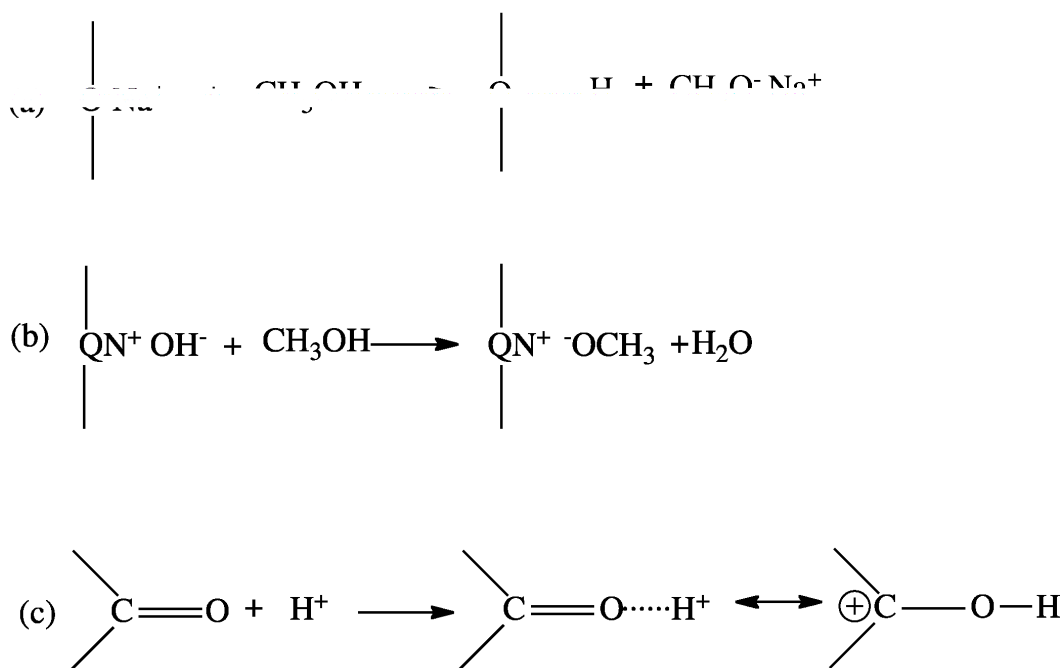


Figura 4. Fenômenos de interação em catalisadores (adaptado de Cordeiro *et al.*).¹

No mecanismo ácido (Figura 5) da reação de transesterificação de triacilglicerídeos com a utilização de catalisadores heterogêneos, inicialmente ocorre a adsorção no sítio ácido (A) pela molécula graxa (éster 1), o que ativa a carbonila deste, deixando-a susceptível ao ataque nucleofílico pelo álcool (álcool 1). Dessa interação, gera-se um intermediário tetraédrico, que devido ao efeito do prototropismo intermolecular (rearranjo intermolecular de hidrogênio), libera-se o grupo glicérico (álcool 2). Por fim, tem-se a dessorção do monoalquil éster formado (éster 2) e a regeneração do catalisador.⁹

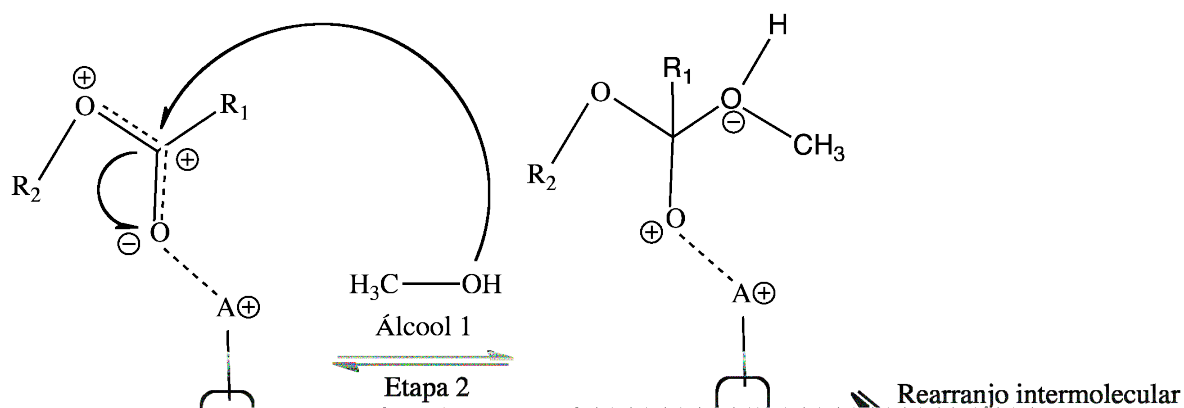


Figura 5. Mecanismo ácido da reação de transesterificação com a utilização de catalisadores heterogêneos (adaptado de Pereira, F. A. R. Dissertação de Mestrado, 2010, João Pessoa, DQ/UFPB).⁹

No mecanismo básico heterogêneo (Figura 6), a primeira etapa se dá pela geração do alcóxido por adsorção do álcool (álcool 1) no sítio básico (B), onde

num segundo momento este ataca nucleofilicamente a carbonila da molécula graxa (éster 1), gerando o intermediário tetraédrico, que devido a sua instabilidade, libera o grupo éster (éster 2), restando a etapa de dessorção do grupo glicerínico (álcool 2) regenerando o catalisador.⁹

Figura 6. Mecanismo básico da reação de transesterificação com a utilização de catalisadores heterogêneos (adaptado de Pereira, F. A. R. Dissertação de Mestrado, 2010, João Pessoa, DQ/UFPB).⁹

2.3 Os Processos Catalíticos Alternativos

O trabalho de Jiménez-López *et al.*¹⁰ apresenta resultados da transesterificação do óleo de girassol com metanol na presença de catalisadores de WO₃ suportado em Zr-MCM-41. A atividade catalítica desse catalisador foi testada com 5, 10, 15, 20, 25 % de catalisador em relação à massa de óleo, a razão molar de metanol/óleo usada foi igual a 12, temperatura

de 200 °C, tempo de 7 h e agitação de 600 rpm. Os resultados do trabalho podem ser conferidos na Tabela 1. Destacando-se que o catalisador 15-WO₃ manteve atividade em sua reutilização por 3 ciclos.

Tabela 1. Atividade catalítica do catalisador em suas diferentes massas (adaptado de Jiménez-López *et al.*).¹⁰

Catalisador	Conversão do óleo (%)
5-WO ₃	64,1
10-WO ₃	66,5
15-WO ₃	97,6
20-WO ₃	97,0
25-WO ₃	87,6

No artigo publicado por Suppes e colaboradores,¹¹ é descrita a transesterificação do óleo de soja com metanol, na presença de catalisadores do tipo zeólitas faujasitas NaX, ETS-10, NaX e ETS-10 modificadas pela inserção de cátions básicos (como K⁺ e Cs⁺) e óxido de cálcio. A melhor atividade foi encontrada efetuando a alcoólise durante 24 h a 125 °C, obtendo-se um rendimento de 90%, realizando tratamento térmico no catalisador a 500 °C antes da reação. O catalisador foi reutilizado sem perda de atividade.

Com relatos de Carrero *et al.*,¹² recentemente um grande interesse tem surgido na síntese de materiais zeolíticos com acessibilidade aos sítios catalíticos melhorada. Visando uma adequada atividade catalítica, zeólitas nanocristalinas que contêm uma porosidade bimodal, micro e mesoporos, e alta área superficial externa, onde os sítios ativos podem catalisar reações envolvendo moléculas volumosas como os triacilglicerídeos têm sido utilizadas. A síntese dessas nanozeólitas é baseada na incorporação de silano no gel de síntese de forma a impedir o crescimento de cristais da zeólita, e dessa forma, estabilizar as partículas zeolíticas em tamanhos ultra pequenos. Carrero *et al.*,¹² utilizou zeólitas convencionais microcristalinas, ZSM-5 e Beta, e zeólitas hierárquicas, h-ZSM-5 e h-Beta, como catalisadores ácidos, aplicados na reação de transesterificação do óleo de *Nannochloropsis gaditana*, que é uma espécie de microalga, para produção de biodiesel. Os ensaios catalíticos foram

feitos em uma autoclave com capacidade de 0,1 L, equipada com um controlador de temperatura e um medidor de pressão. A agitação foi mantida em 1000 rpm. As reações foram conduzidas por 4 h, nas temperaturas de 85, 100, 115 °C. A caracterização dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi feito por Cromatografia em Camada Delgada (CCD). Os rendimentos são apresentados na Figura 7.

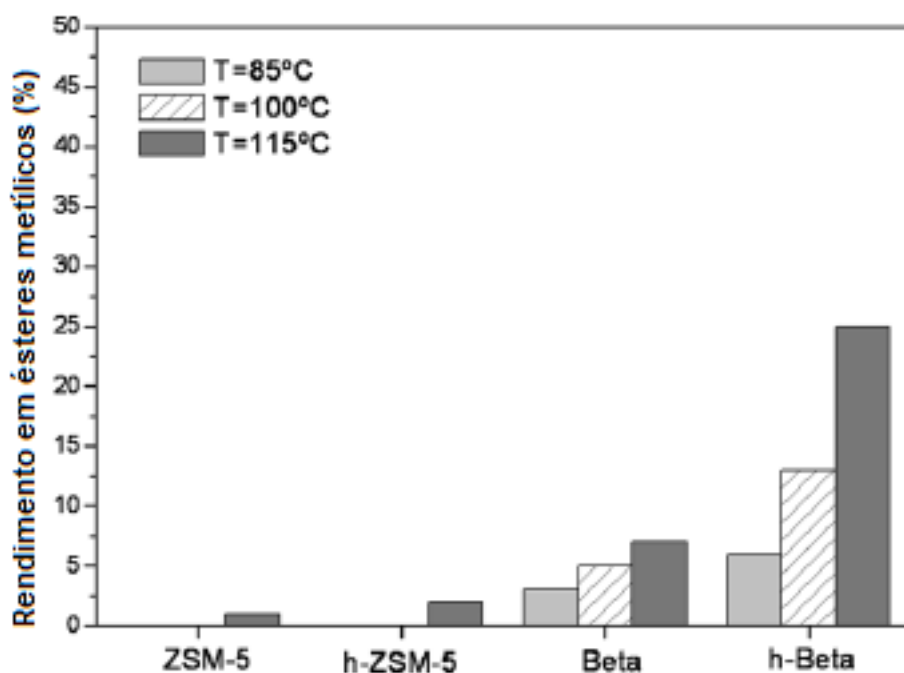


Figura 7. Comparação dos diferentes catalisadores e temperaturas para produção de biodiesel (adaptado de Carrero *et al.*).¹²

2.4 Os Materiais Zeolíticos

As zeólitas são uma classe de aluminossilicatos, materiais cristalinos microporosos, amplamente utilizados como catalisadores heterogêneos e adsorventes, em uma variedade de campos, como refino de petróleo, petroquímica e química fina. As vastas aplicações industriais e comerciais desses materiais se devem a uma ampla gama de propriedades únicas, como cristalinidade, alta área superficial, acidez, capacidade de troca iônica, e seletividade de forma. A maioria dessas propriedades surgem da rede intracristalina das zeólitas que possui microporos geralmente na faixa de 0,25-1 nm.¹³

A utilidade das zeólitas pode ser associada às suas estruturas, em que sistemas de poros são formados regularmente em dimensão molecular, fazendo com que reagentes e produtos possam ser “compatíveis” com a zeólita, com base no tamanho e na forma dos mesmos. A estrutura é estendida por todo o sólido, em que redes cristalinas são periodicamente construídas pelo compartilhamento de canto dos tetraedros MO_4 com a ligação $M=Si$, opcionalmente substituído com Al ou outros heteroátomos. Cada átomo possui um sítio T com quatro diferentes vizinhos ligados pelo compartilhamento do átomo de O, TO_4 .¹⁴

Por outro lado, as zeólitas por serem microporosas apresentam desvantagens em relação a acessibilidade dos seus sítios ativos quando utilizadas em aplicações que envolvam compostos de grande porte. Os compostos volumosos não conseguem acessar, em muitos casos, a área da superfície interna das zeólitas, o que restringe o uso desses catalisadores em processos químicos importantes. As zeólitas podem, ainda, originar limitações de difusão, relacionadas com o transporte intracristalino dos reagentes, para alcançar os sítios ativos, e de produtos, para afastarem-se desses sítios. Além disso, na maioria das reações, a formação de coque, durante a reação, aumenta essas limitações, pois os depósitos de coque bloqueiam os microporos das zeólitas, causando uma rápida queda na atividade catalítica.¹⁵

A difusão intracristalina dentro de um microporo da zeólita, em uma determinada temperatura e pressão, não pode ser aumentada sem que se mude a arquitetura interna dos poros, o que limita a utilização eficaz dos sítios ácidos por moléculas volumosas. Como consequência, a melhora no transporte e na difusibilidade de moléculas, principalmente volumosas, em cristais microporosos vem despertando o interesse de vários pesquisadores.^{13,15-30}

2.4.1 Zeólita Ferrierita

A ferrierita (ZSM-35) é uma zeólita de ocorrência natural, rica em sílica e foi descoberta na natureza por Graham em 1918, no Lago Kamloops, Canadá.³¹ A fórmula estrutural da ferrierita é $\text{Na}_5[\text{Al}_5\text{Si}_{31}\text{O}_{72}]\cdot w\text{H}_2\text{O}$, onde w é igual a 18. A zeólita ferrierita é conhecida tanto como um mineral, como um material sintético. A ferrierita natural pertence ao grupo de minerais da mordenita e pode ser encontrada, embora raramente, como pequenas incrustações cristalinas em rochas vulcânicas, ou como extensos depósitos sedimentares.³²

A ferrierita (cuja topologia é FER) é uma zeólita que é produzida comercialmente, e exibe notável desempenho catalítico, na forma original ou modificada, em uma variedade de reações ácidas e redox: isomerização de n -alcenos para *iso*-alcenos, craqueamento de n -parafinas, desparafinação de óleo lubrificante e destilados médios por hidrocrackeamento seletivo de cadeia longa de parafinas, hidroisomerização de alcanos, isomerização de m -xileno, α -pineno e diclorobenzenos, trimerização de *iso*-buteno, metanol para olefinas, epoxidação do estireno, desidrogenação oxidativa de propano, redução de NO_x , e decomposição de N_2O .¹⁶

A ferrierita teve a estrutura do seu cristal natural determinada por Vaughan como um grupo espacial ortorrômbico *Immm*.³³ Além disso, é uma zeólita de poro médio, contendo um sistema de rede bidimensional com canais de anéis 10 membros (10 MR - 0,42 x 0,54 nm) na direção do plano [001], interligados por canais laterais de 8 membros (8 MR - 0,35 x 0,48 nm) na direção do plano [010] (Figura 8). A intersecção dos canais de 8-MR com os canais de 6-MR na direção c faz com que sejam formadas cavidades esféricas (gaiola FER).¹⁶

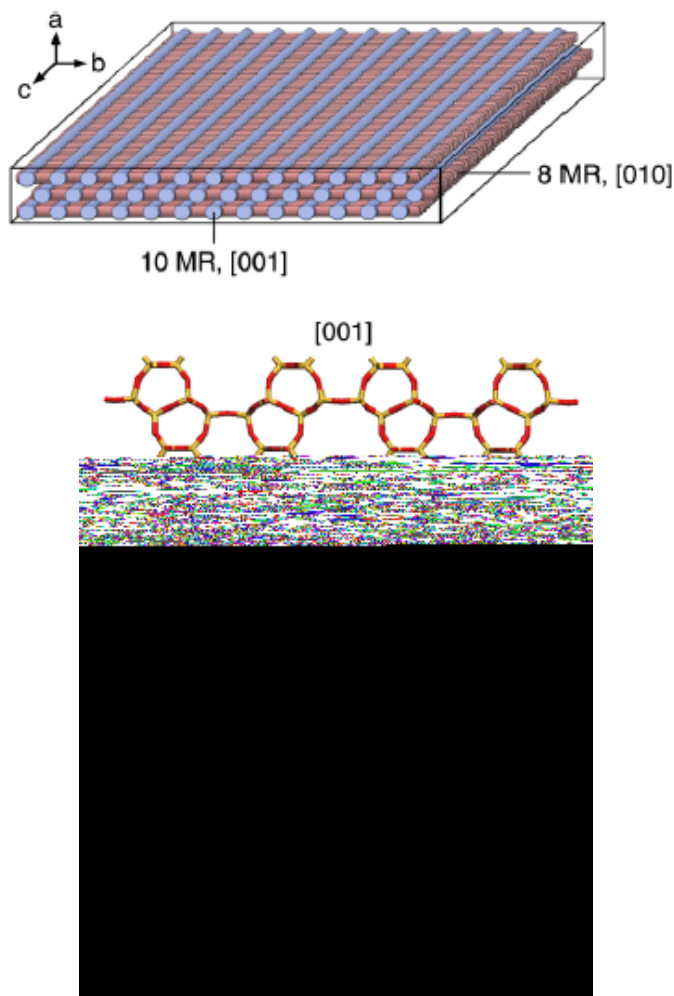


Figura 8. Estrutura da ferrierita nas direções [001] e [010]. As aberturas dos poros 10-MR e 8-MR estão coloridas em azul e rosa, respectivamente (retirado de Bonilla *et al.*).¹⁶

Nos anos 1990, os trabalhadores da Shell descobriram que a zeólita ferrierita apresenta altas seletividade e estabilidade quando utilizada em reações como as acima citadas. Desde então, pesquisadores têm realizado estudos em uma tentativa de explicar as razões para as notáveis propriedades catalíticas dessa zeólita. Elas podem ser atribuídas à estrutura microporosa, e, além disso, a vários fatores, sendo um deles o número e a localização de sítios ácidos de Brønsted.

A aplicação industrial das ferrieritas é possível devido à excelente estabilidade em tratamentos térmicos e químicos destas. Por outro lado, a dimensão reduzida dos seus poros em relação ao tamanho de substratos típicos pode ser um fator restritivo para explorar o potencial desses tipos de materiais em algumas reações, bem como para expandir sua aplicação em novos processos.¹⁶

2.4.2 ZSM-5

A zeólita ZSM-5 (ZSM = Zeolite Socony Mobil; 5 = tipo de estrutura) consiste num aluminossilicato do grupo pentasil, e foi sintetizada pela primeira vez por Argauer e Landolt, pesquisadores da Mobil, em 1972.³⁴ Pertence à família de zeólitas com estrutura do tipo MFI (Mordenite Framework Inverted), e apresenta um alto percentual de silício (relação Si/Al compreendida entre 15 e infinito).³⁵ É uma zeólita de poro médio ($\sim 6 \text{ \AA}$) com canais tridimensionais definidos por anéis de 10 membros. Devido a sua estrutura de canal, estabilidade térmica, acidez, e sua propriedade de seletividade de forma, a ZSM-5 tem sido usada como adsorvente e catalisador. Essas zeólitas são aplicadas no processamento petroquímico, na produção de química fina, e separação de líquido e gás.³⁴ A Unidade de Construção Secundária (UCS) formadora da estrutura da zeólita ZSM-5 é do tipo 5-1 (Figura 9).³⁶

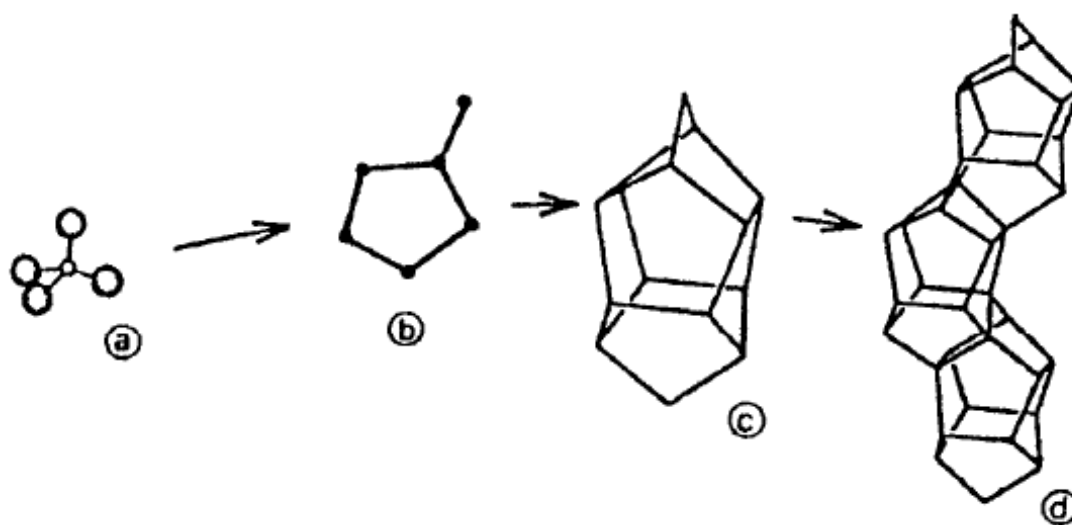


Figura 9. Etapas da construção da zeólita ZSM-5; (a) Tetraedro TO_4 ($T=Si, Al$); (b) Complexo do tipo (5-1); (c) Unidade de Construção Secundária (UCS) e (d) UCS ligados em cadeia na zeólita ZSM-5 (retirado de Souza, M. J. B. Dissertação de Mestrado, 2001, Natal, DEQ/UFRN.).³⁶

A estrutura fundamental da zeólita ZSM-5 (Figura 10) contém dois sistemas de canais com intersecção perpendicular, um sinusoidal paralelo ao plano (0 0 1), com aberturas de poros circulares com dimensões livres de $0,54 \text{ nm} \times 0,56 \text{ nm}$, e outro reto e paralelo ao plano (0 1 0), tendo uma forma elíptica com dimensões de $0,51 \text{ nm} \times 0,54 \text{ nm}$. O tamanho do canal de intersecção é de $0,8 \text{ nm}$.³⁷

A composição química da cela unitária da ZSM-5 é expressa como por $\text{Na}_x(\text{Al}_x\text{Si}_{96-x}\text{O}_{196}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Com $x < 27$, usualmente cerca de 3. A estrutura da ZSM-5 apresenta simetria ortorrômbica que consiste em uma configuração de tetraedros (Figura 11) ligados através de 4, 5 e 6 membros, com sistema de canais específicos, e anéis de 10 membros, que controlam o tamanho dos poros.³⁶

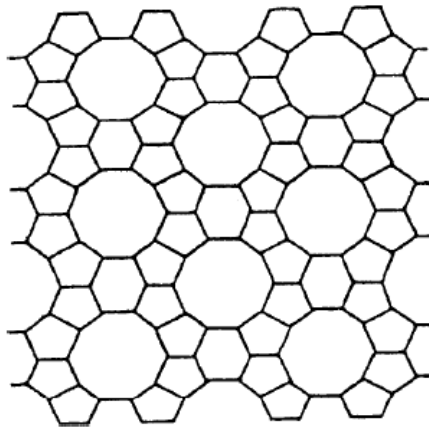


Figura 10. Estrutura da ZSM-5 (retirado de Souza, M. J. B. Dissertação de Mestrado, 2001, Natal, DEQ/UFRN.).³⁶

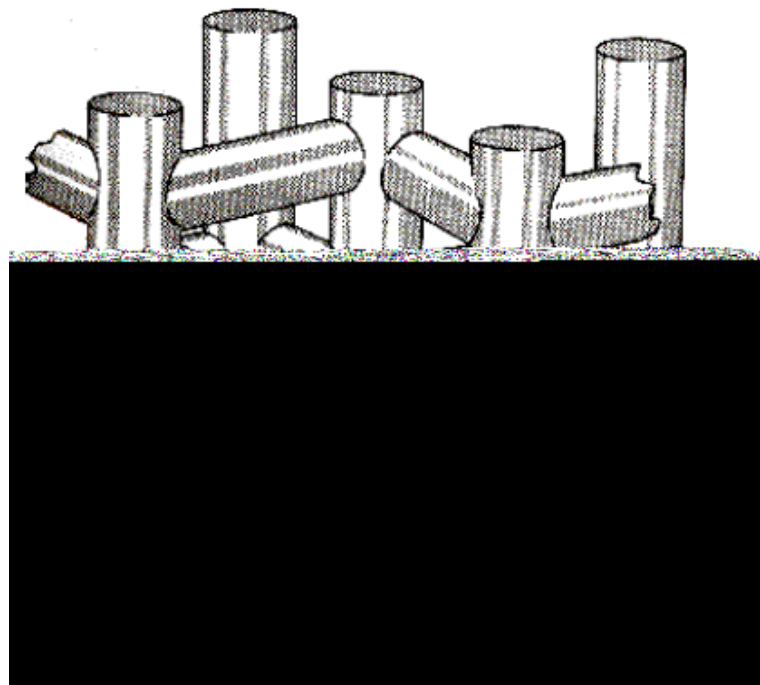


Figura 11. Sistema de canais da ZSM-5 (retirado de Souza, M. J. B. Dissertação de Mestrado, 2001, Natal, DEQ/UFRN.).³⁶

2.4.3 Modificações em Zeólitas

Para um dado material zeolítico, as estratégias elementares para melhorar a difusão são reduzir o comprimento dos canais de microporos ou aumentar o diâmetro dos poros. Em zeólitas, isto pode ser feito diminuindo o tamanho do cristal ou através da introdução de um sistema (meso) adicional dentro de um poro individual do cristal da zeólita. Algumas estratégias para minimizar a limitada difusibilidade são (Figura 12): delaminação, síntese de nanocristais de zeólitas, síntese de materiais híbridos (cristais de zeólitas crescidos na superfície de um material mesoporoso) e, ainda, formação de mesoporos em zeólitas.¹⁶

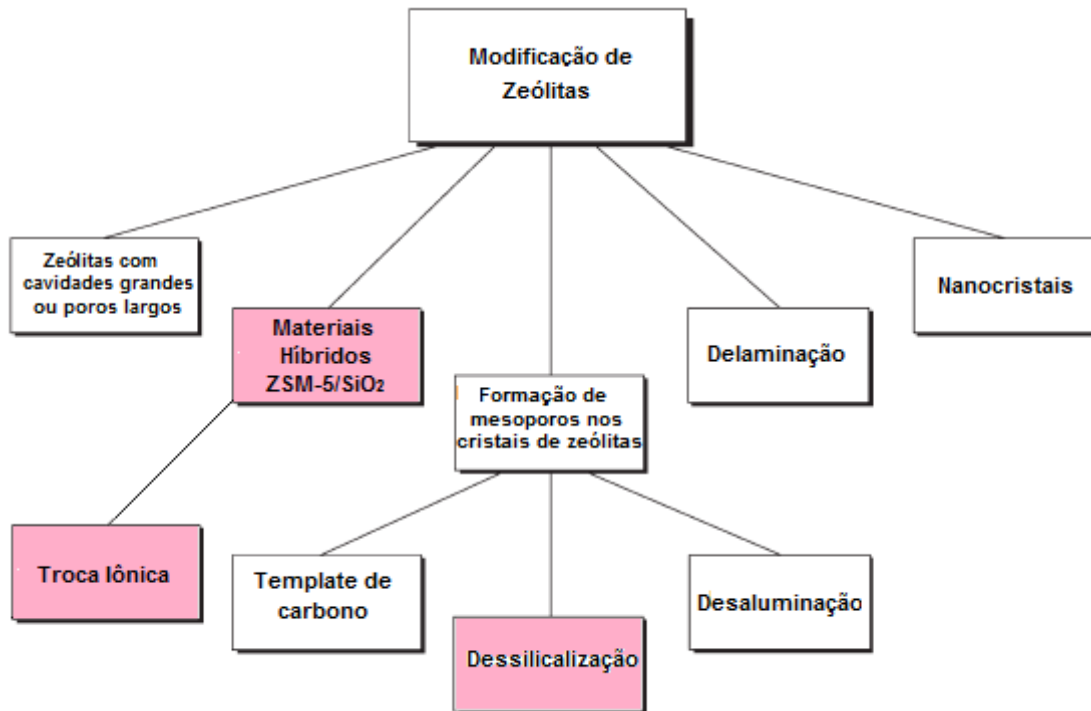


Figura 12. Rotas para modificação de zeólitas. Os itens marcados em rosa são os utilizados no presente trabalho (adaptado de Groen *et al.*).²⁴

2.4.3.1 Dessilicalização

Zeólitas hierárquicas são sintetizadas a fim de realizar o acoplamento dos microporos da rede nativa com uma rede de mesoporos de natureza inter ou intracristalina. As zeólitas resultantes atraem cada vez mais atenção, visto

que apresentam melhora na atividade, seletividade e/ou estabilidade em uma variedade de reações catalisadas. A extração seletiva de silício em meio alcalino (geralmente NaOH), a dessilicalização, é vastamente utilizada como tratamento pós-síntese para criar mesoporosidade em zeólitas. Além da formação de mesoporos, a dessilicalização também tem impacto sobre a composição e especiação de sítio ácido, ou seja, propriedades-chave que estão intimamente relacionadas com o desempenho catalítico.²⁵

2.4.3.2 Material Híbrido ZSM-5/SiO₂

Caso a zeólita ZSM-5 seja sintetizada *in-situ* na superfície de microesferas de sílica gel, moléculas volumosas poderiam acessar facilmente o componente ativo. Devido às propriedades distintas da sílica gel, como porosidade, boa resistência a ácidos, alta resistência ao calor, elevada resistência abrasiva, e uma baixa acidez superficial, a sílica em gel tem atraído grande atenção como suporte de catalisador.³⁸ Assim, com a formação de materiais híbridos de ZSM-5/SiO₂ os cristais da zeólita são crescidos na superfície da sílica gel, fazendo com que os sítios catalíticos tenham uma maior exposição.³⁹

2.4.3.3 Troca Iônica

As estruturas dos aluminossilicatos possuem carga negativa por causa do desbalanceamento entre os números de oxidação dos átomos T, o que pode ser explicado pela valência dos átomos de alumínio e silício presentes na estrutura, em que são trivalente e tetravalente, respectivamente. Como as cargas negativas remanescentes são compensadas por cátions trocáveis, é possível introduzir espécies catiônicas de metais alcalinos por um simples processo de troca iônica. A troca iônica pode ser completa ou parcial. Zeólitas adsorvem preferencialmente determinados cátions de acordo com o tamanho do poro e com o caráter hidrofílico específico.⁴⁰

O tratamento de troca iônica da zeólita com NaOH é uma técnica simples, e eficaz para modificar a estrutura porosa da zeólita, aumentando sua

mesoporosidade, e para moderar a força ácida.⁴¹

2.4.4 Aplicações Alternativas

O estudo do desempenho catalítico de zeólitas modificadas é feito em inúmeras reações, a seguir algumas delas serão exemplificadas. Bonilla *et al.*¹⁶ propõem a modificação da zeólita ferrierita utilizando a dessilicalização, a fim de gerar porosidade e melhorar a efetividade do catalisador na pirólise do polietileno. Ni *et al.*¹⁸ demonstram como sintetizar uma zeólita ZSM-5 hierárquica e nanocristalina, e investigaram a sua atividade catalítica por meio da reação de MTH (Methanol-to-Hidrocarbons). Já nas pesquisas de Li *et al.*¹⁹, foi utilizado um compósito das zeólitas ZSM-5/ZSM-11 com alumina como ligante, nas reações de isomerização e aromatização do 1-hexeno. No artigo de Nam *et al.*²⁰, o compósito multiporoso de ZSM-5/MCM-41, com sílica extraída da casca de arroz, foi aplicado na reação de craqueamento da borra de óleo vegetal. Nos trabalhos de Sommer *et al.*²⁹, a zeólita H-SSZ-13 dessilicalizada foi testada na reação MTO (Methanol-to-Olefins). Gayubo *et al.*⁴¹ produziram seletivamente olefinas a partir do bioetanol aplicando como catalisador a zeólita HZSM-5 tratada com NaOH (troca iônica).

Capítulo 3: Materiais e Métodos

3.1 Reagentes

Todos os reagentes, utilizados na reação de transesterificação e nas análises espectroscópicas, foram obtidos de fontes comerciais, sendo da VETEC Química Fina LTDA: o metanol P.A., e os solventes com grau UV-espectroscópico para análises cromatográficas (tolueno 99,5 %, hexano 97,0 %, 2- propanol 99,5 % e metanol 99,0 %). O óleo de soja refinado era da marca Liza.

Os reagentes usados na síntese e na dessilicalização da ferrierita também são de fontes comerciais, sendo da SIGMA-ALDRICH: a sílica coloidal Ludox 50%, o aluminato de sódio e o nitrato de amônio. Já o etileno diamina e o hidróxido de sódio são da VETEC Química Fina LTDA.

Os reagentes utilizados na síntese e na troca iônica dos materiais híbridos ZSM-5/SiO₂, também de fontes comerciais, foram: aluminato de sódio e *n*-butilamina, da SIGMA-ALDRICH; sílica gel da Carvalhaes; hidróxido de sódio da VETEC Química Fina LTDA.

3.2 Síntese dos Catalisadores

Os materiais híbridos de ZSM-5/SiO₂ com diferentes razões SiO₂/Al₂O₃ e os trocados ionicamente e as zeólitas ferrieritas somente calcinada e dessilicalizada, foram preparados pela orientação de métodos previamente descritos na literatura.^{16,38,41,42}

Na síntese dos materiais híbridos ZSM-5/SiO₂ (Figura 13), inicialmente sílica gel foi suspensa em uma solução aquosa de aluminato de sódio, e em seguida essa suspensão foi mantida em uma estufa a 50 °C para secagem e impregnação da fonte de alumínio. Em uma autoclave de aço inox revestida de teflon foi adicionada uma quantidade apropriada de água, e em seguida foram adicionados o sólido impregnado com aluminato de sódio, o hidróxido de sódio e por último o direcionador *n*-butilamina. Esta suspensão foi levemente homogeneizada com uma espátula e em seguida a autoclave permaneceu sob aquecimento em uma estufa a 175 °C por 42 h. Por fim, o produto da reação foi lavado até atingir a neutralidade e em seguida foi calcinado em atmosfera de

oxigênio a 650 °C por 8 h. Foi feita ainda com alguns desses materiais híbridos uma troca iônica com KOH, descrita na Figura 14.

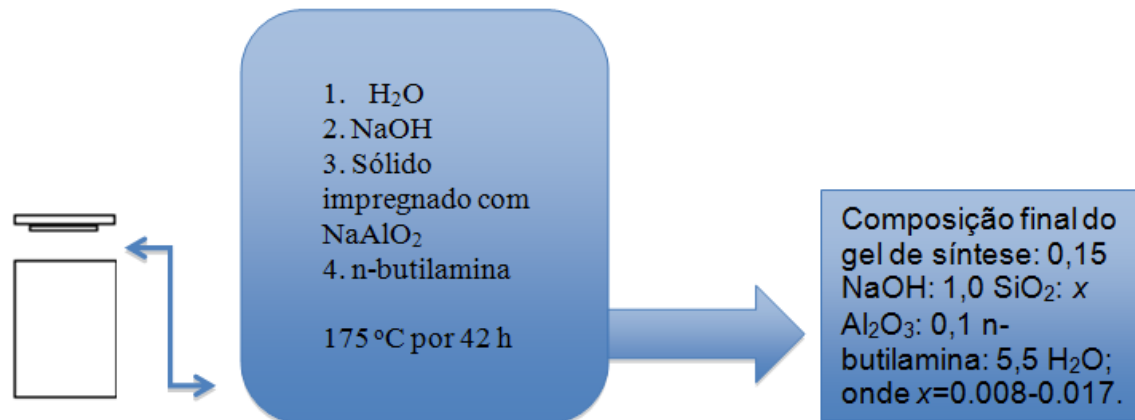


Figura 13. Esquema simplificado da síntese dos materiais híbridos ZSM-5/SiO₂.

Troca Iônica

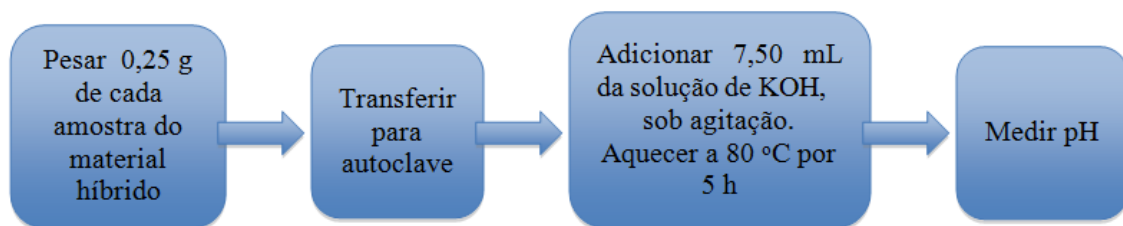


Figura 14. Esquema simplificado da troca iônica nos materiais híbridos ZSM-5/SiO₂.

Na síntese da ferrierita (Figura 15), foi utilizado etilenodiamina como direcionador de estrutura, sílica Ludox como fonte de silício e aluminato de sódio. O hidróxido de sódio foi utilizado com agente mineralizante na suspensão aquosa. Após adição e homogeneização dos reagentes obteve-se um gel que passou por tratamento hidrotérmico a 117 °C por 10 dias. O sólido obtido foi lavado e seco. O processo de dessilicalização (Figura 16) foi realizado submetendo o material previamente calcinado a um tratamento alcalino com uma solução de NaOH 0.5 mol L⁻¹ a 80 °C por 3 h. A forma protônica do material foi obtida pela troca iônica com solução de NH₄NO₃ a 0.1 mol L⁻¹, seguido de calcinação a 550 °C por 5 h.

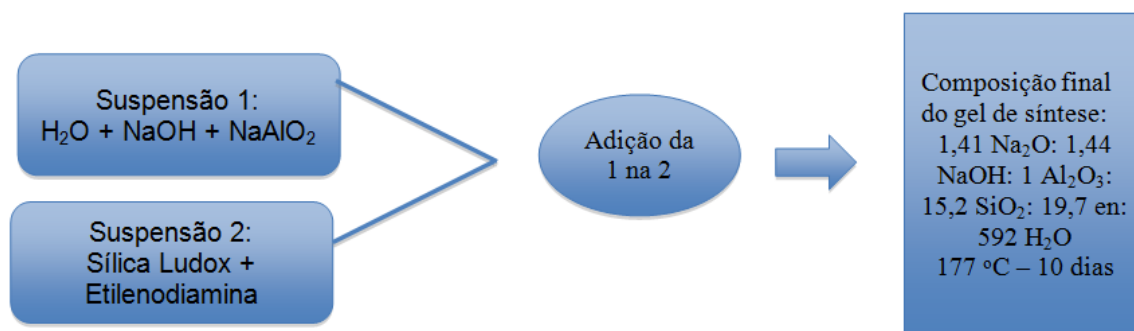


Figura 15. Esquema simplificado da síntese da ferrierita.

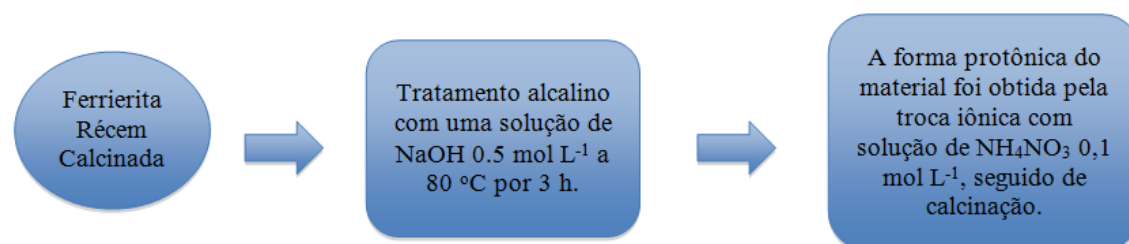


Figura 16. Esquema simplificado do processo de dessilicalização da ferrierita.

3.3 Testes Catalíticos

As reações de transesterificação foram conduzidas em duas autoclaves de aço inox, com recipiente interno de teflon com volume útil de 39 mL (mas utilizou-se por segurança apenas 70 % desse volume), com agitação magnética, na temperatura de 180 °C (temperatura do banho) e 120 °C dentro da autoclave, durante o tempo desejado (2, 4 e 6 h). O óleo de soja foi transesterificado na presença de metanol e de diferentes catalisadores. Nas reações as massas de reagentes utilizadas foram 0,1 g de catalisador, 10 g de óleo de soja e 3,66 g de metanol, sendo a razão molar óleo/metanol de 1:10. A Figura 17 representa simplificada a montagem experimental empregada na realização dos testes catalíticos.

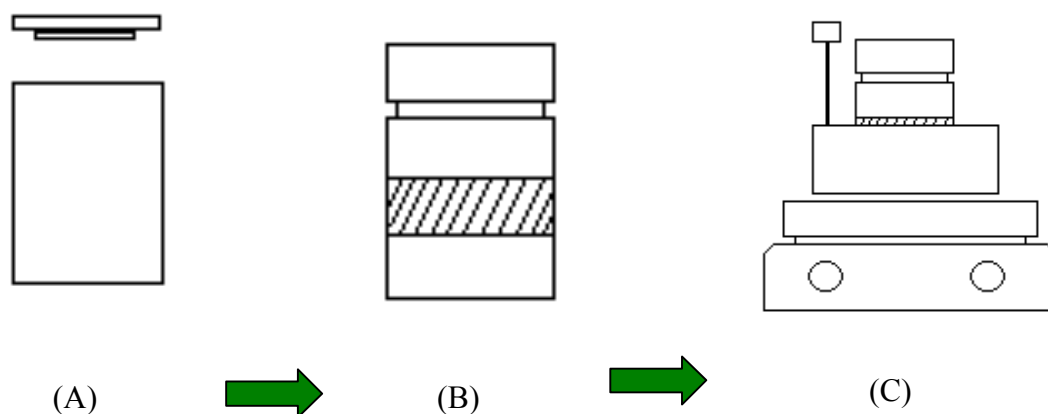


Figura 17. Aparato utilizado nos testes catalíticos. (A) Recipiente de teflon; (B) Recipiente de teflon inserido na autoclave de aço inox, posteriormente fechada; (C) Sistema completo: autoclave, banho de areia, chapa de aquecimento e agitação.

3.4 Caracterização dos Catalisadores

3.4.1 Difração de Raios X (DRX)

Os diferentes catalisadores foram caracterizados por difração de Raios X, com a finalidade de determinar as fases formadas. Foi utilizado um difratômetro de Raios X Bruker D8 FOCUS, equipado com uma fonte de radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e filtro de Ni a 40 kV e 20 mA. Os valores de difração, em todos os experimentos, foram medidos entre $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, com incremento (step) de $0,05^\circ (2\theta)$ e velocidade angular de $0,5^\circ(2\theta)/\text{min}$.

3.4.2 Adsorção/Dessorção de N₂

As análises de adsorção/dessorção de N₂ foram feitas em um equipamento da Quantachrome (modelo NOVA 2200). Aplicando-se o método BJH (Barrett, Joyner e Halenda) às isotermas foi calculada a distribuição média do tamanho dos poros. As isotermas foram traçadas através de 40 pontos, sendo 20 de adsorção e 20 de dessorção. Já a área específica foi calculada pelo método matemático BET (Brunauer, Emmett e Teller) de cinco pontos.

Uma massa de aproximadamente 0,1 g de catalisador foi usada para

adsorção de N₂. Antes de iniciar a análise, os catalisadores foram submetidos a um tratamento térmico (secagem) com uma rampa que quando atingida a temperatura de 80 °C ficava estável por 1 h, temperatura de 120 °C mais 1 h, temperatura de 250 °C por 2 h. Em resumo, a secagem dos catalisadores foi efetuada por um total de 4 h, com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

3.4.3 Termodessorção de Amônia (TPD-NH₃)

A partir do método de dessorção por temperatura programada de amônia foram determinadas as propriedades ácidas dos catalisadores. Para a ocorrência dessas análises foi utilizado o equipamento CHEMBET-3000 (American Quantachrome Company).

Uma massa de aproximadamente 0,1 g de catalisador foi usada para adsorção de NH₃. Antes de iniciar a análise, os catalisadores foram ativados termicamente a temperatura de 100 °C por 1 h com fluxo de hélio puro (80 mL min⁻¹), e em seguida a amostra foi saturada com amônia a temperatura de 100 °C por 2 h com fluxo contínuo de amônia pura (80 mL min⁻¹). Após a saturação da amostra, foi feita a análise de TPD em uma rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹ na faixa de 100 a 700 °C sob fluxo de hélio (25 mL min⁻¹).

3.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Nesse estudo foram realizadas termoanálises a fim de determinar a melhor temperatura de calcinação dos catalisadores. Foram realizadas as análises termogravimétrica, TGA (Thermogravimetric Analysis), e térmica diferencial, DTA (Differential Thermal Analysis), em um equipamento Shimadzu DTG-60H empregando-se o método de termogravimetria derivada, DTG (Derivative Thermogravimetric). O analisador térmico utilizado foi o TA-60WS, e as análises de TGA e de DTA foram executadas de forma simultânea. As curvas de TG e DTA foram obtidas com razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, operando em atmosfera de ar sintético (20 mL min⁻¹), na faixa de temperatura ambiente até 800 °C e usando aproximadamente 15 mg de catalisador em

cadinho de alumina.

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica capaz de fornecer uma análise superficial, informações sobre a morfologia e tamanho das partículas. Para obtenção desses dados e de imagens de alta ampliação e resolução, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Jeol 840A, com filamento capilar de tungstênio e mediante a aplicação de uma diferença de potencial com variação de 0,2 a 40 kV.

3.4.6 Fluorescência de Raios X (XRF)

A fim de se calcular as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dos catalisadores foram feitas análises de Fluorescência de Raios X. O equipamento utilizado foi o EDX-720 da Shimadzu. Em todas as análises foi empregada atmosfera de vácuo, colimador de Raios X de 10 mm, e ausência de spin.

3.5 Caracterização dos Produtos Reacionais

3.5.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC ou CLAE)

Os produtos reacionais foram analisados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC, em inglês ou CLAE, em português) em um cromatógrafo CTO-20A da Shimadzu com detector UV-Vis em $\lambda = 205 \text{ nm}$, equipado com coluna Shim-Pack VP-ODS (C-18, 250 mm, 4,6 mm de diâmetro interno). O volume de injeção de 10 μL de amostra e um fluxo de 1 mL min^{-1} . A temperatura da coluna foi mantida em 40 °C. As amostras foram dissolvidas em uma solução de 2-propanol/hexano (5:4, v:v) e injetadas diretamente na coluna, sem prévia purificação, com a ajuda de uma seringa. Após a injeção, um gradiente binário de 20 min foi empregado: 100 % de metanol e 0 % de 2-propanol/hexano (5:4, v:v) em 0 min; 50 % de metanol e 50 % de 2-propanol/hexano (5:4, v:v) em 10 min, mantidos isocraticamente até 20 min. Na

Figura 18 pode ser visualizado um cromatograma característico da análise de CLAE dos produtos da transesterificação do óleo de soja.

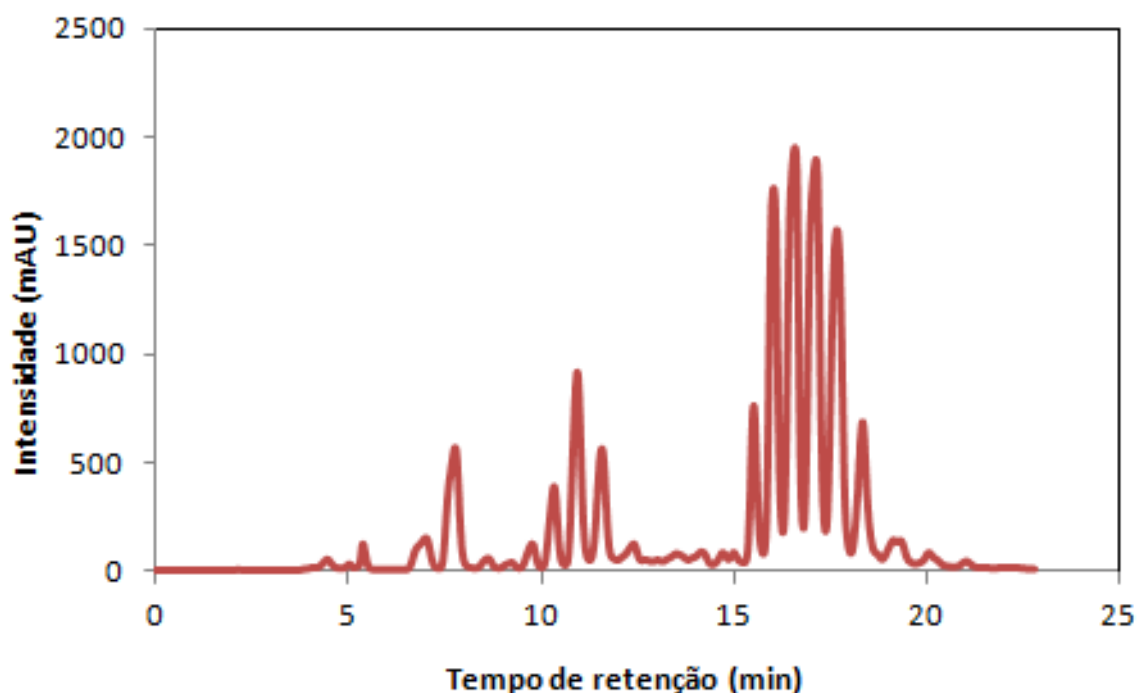


Figura 18. Cromatograma de CLAE para as reações de transesterificação do óleo de soja com metanol. O cromatograma apresenta baixo rendimento em biodiesel (produto da reação de transesterificação com catalisador híbrido ZSM-5/SiO₂, razão SiO₂/Al₂O₃ = 105, tempo reacional = 2 h).

Por meio da visualização do cromatograma foi feita a identificação dos ácidos graxos, monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos. Além disso, a quantificação de cada um desses componentes foi determinada pela comparação das áreas dos picos de cada um deles, individualmente, com a soma total das áreas.

Capítulo 4: Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos Catalisadores

Com o intuito de verificar a composição, acidez, propriedades texturais e estruturais dos catalisadores dos tipos materiais híbridos ZSM-5/SiO₂ e ferrieritas calcinada e dessilicalizada, bem como seus comportamentos mediante o aumento de temperatura, foram feitas análises de adsorção/dessorção de N₂, Termodesorção de amônia (TPD-NH₃), Difração de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Fluorescência de Raios X (XRF).

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de Raios X foi utilizada para verificar a compatibilidade dos materiais sintetizados, com os padrões estabelecidos pela IZA (International Zeolite Association). Os padrões empregados foram a ZSM-5 calcinada, para os materiais híbridos, e a ferrierita sódica para as ferrieritas.

Os difratogramas de Raios X de todos os materiais híbridos (Figura 19) mostraram picos característicos da estrutura da ZSM-5, e que também foi mantida após a troca iônica dos materiais.

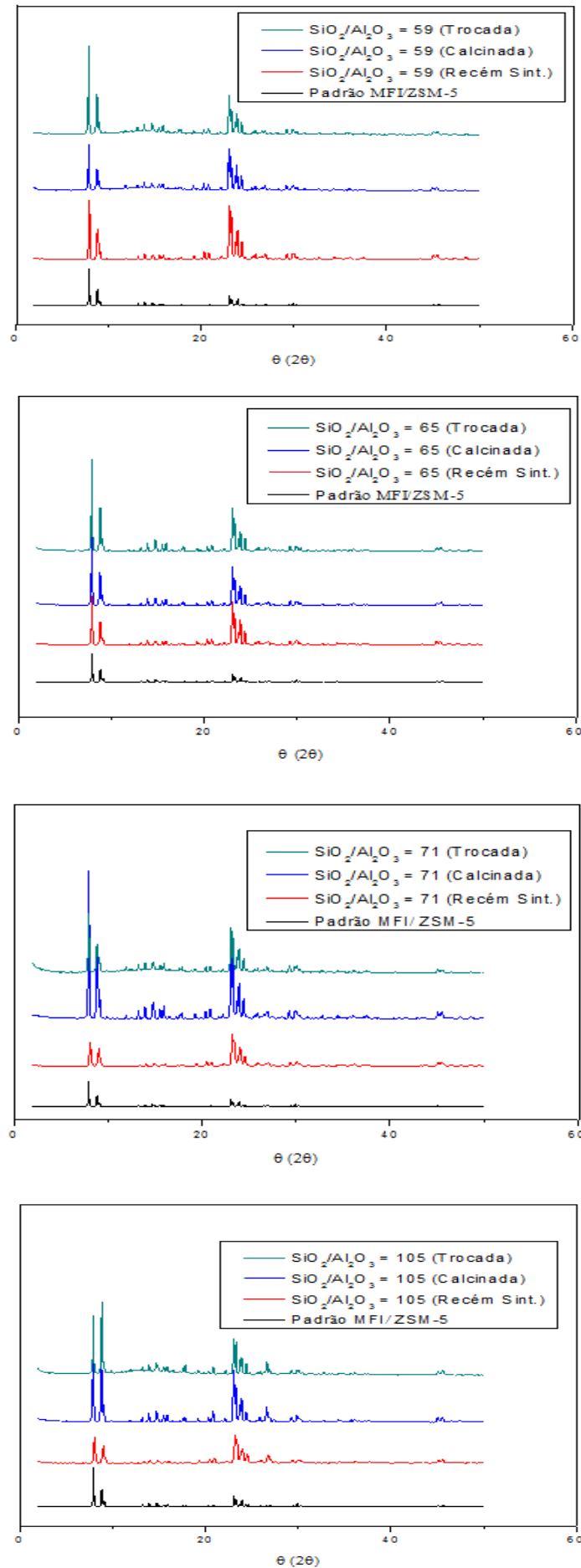


Figura 19. Difratogramas dos materiais híbridos ZSM-5/SiO₂.

Os difratogramas de Raios X das ferrieritas (Figura 20) mostraram picos característicos da estrutura da ferrierita de composição $[\text{Si}_{30,24}\text{Al}_{5,76}\text{O}_{72}]$, de acordo com Vaughan.⁴³ A estrutura com picos característicos foi mantida após o tratamento alcalino para dessilicalização do material. Os difratogramas obtidos para as ferrieritas sintetizadas também são comparáveis a outros difratogramas com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentes na literatura.^{16,44} Os picos marcados nos difratogramas (Figura 20) com (*) correspondem aos picos $2\theta = 9,23$, $2\theta = 22,21$ e $2\theta = 25,54$ da ferrierita de composição $[\text{Si}_{30,24}\text{Al}_{5,76}\text{O}_{72}]$ utilizada como padrão.

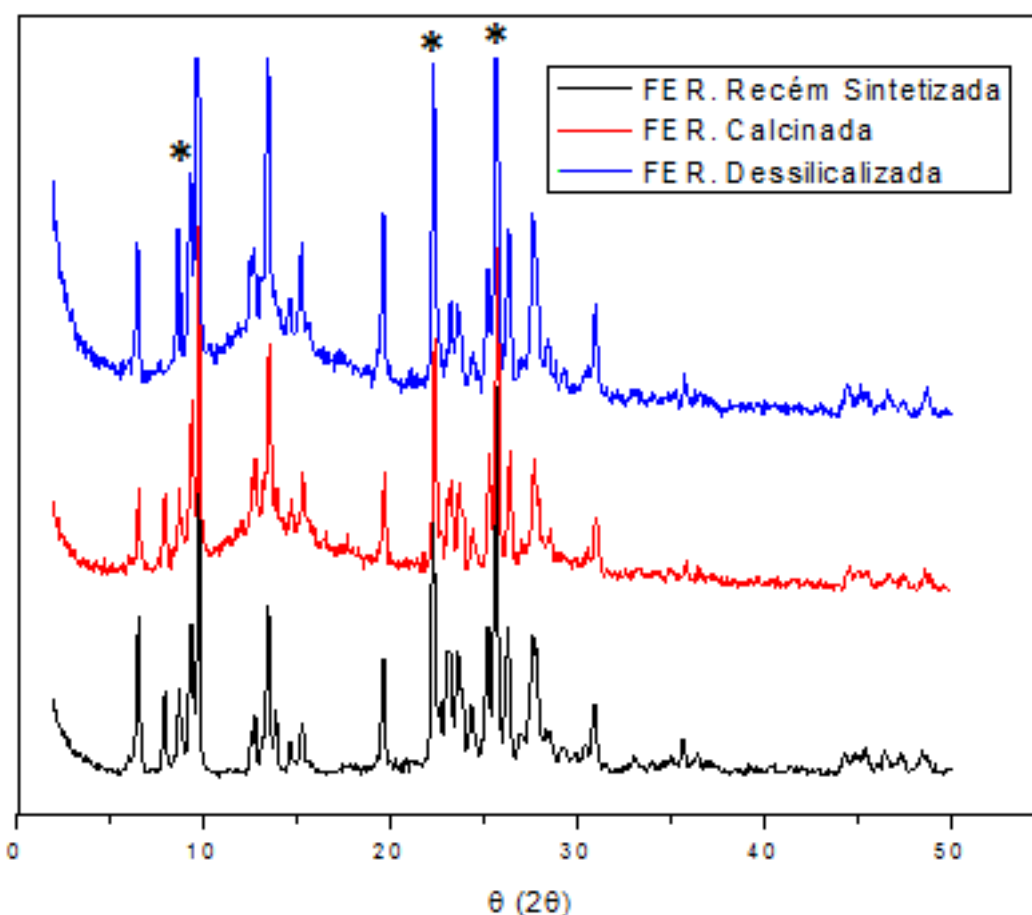


Figura 20. Difratogramas das ferrieritas. Os picos marcados com (*) apresentam correspondência com picos da ferrierita padrão estabelecida pela IZA (International Zeolite Association).

4.1.2 Adsorção/dessorção de N_2

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 foram obtidas com o propósito de estudar as propriedades texturais dos catalisadores aplicados na

reação de transesterificação do óleo de soja. As áreas superficiais BET dos catalisadores analisados são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades estruturais dos catalisadores.

Catalisador	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Raio Médio de Poros (Å)	Volume Total de Poros (cc g ⁻¹)
Material Híbrido ZSM-5/SiO ₂ ^a SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 59	286	16,80	0,028
Material Híbrido ZSM-5/SiO ₂ ^b SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 59	313	19,04	0,010
Material Híbrido ZSM-5/SiO ₂ ^a SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 65	323	16,83	0,023
Material Híbrido ZSM-5/SiO ₂ ^b SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 65	348	16,79	0,029
Material Híbrido ZSM-5/SiO ₂ ^b SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 71	311	16,88	0,074
Material Híbrido ZSM-5/SiO ₂ ^a SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 90	330	16,74	0,011
Material Híbrido ZSM-5/SiO ₂ ^b SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 105	275	18,90	0,026
Material Híbrido ZSM-5/SiO ₂ ^b SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 200	272	16,76	0,020
Ferrierita Calcinada	360	21,03	0,033
Ferrierita dossilicalizada	355	19,79	0,034

^aCatalisadores somente calcinados. ^bCatalisadores calcinados e trocados ionicamente com KOH.

As medidas de área superficial dos materiais híbridos ZSM-5/SiO₂ (Tabela 2) revelam que grandes áreas superficiais foram obtidas, o que é considerado um resultado interessante pelo fato da possibilidade de exposição dos sítios ácidos de Brønsted, facilitando a chegada de moléculas volumosas aos sítios ativos.

A área superficial total da ferrierita dessilicalizada foi um pouco inferior à da ferrierita calcinada, podendo indicar uma pequena perda estrutural (Tabela 2).

Os materiais híbridos apresentaram isotermas dos Tipos I (Figura 21 – isotermas a, b, c, d, f, h) e IV (Figura 21 – isotermas e, g), sendo as isotermas do tipo I características de sólidos microporosos com superfície externa relativamente pequena. Já as isotermas do Tipo IV, apresentam histerese, que é causada por um processo de adsorção de condensação capilar, onde as curvas de adsorção e dessorção não se sobrepõem, indicando a presença de mesoporos na estrutura textural do catalisador;⁴⁵ e quanto menor a sua inclinação mais homogênea é a distribuição de tamanho de poros.⁴⁵

As ferrieritas tanto a calcinada como a dessilicalizada apresentaram isotermas do Tipo IV (Figura 22). Pode ser observada a presença de histerese nas isotermas das ferrieritas, indicando um sistema de poros micro-mesoestruturados.

O raio médio de poros dos catalisadores do tipo material híbrido ZSM-5/SiO₂ variou de 17 e 19 Å (Tabela 2), já o raio médio de poros das ferrieritas foi de 20 e 21 Å (Tabela 2), enquadrando-se na categoria de materiais mesoporosos (Tabela 3).

Tabela 3. Classificação dos materiais e tamanho médio de poros (adaptado de Pereira, M. S. C. Tese de Doutorado, 2010, Brasília, IQ/UnB.).⁴⁵

Material	Diâmetro (Å)
Microporoso	0 – 20
Mesoporoso	20 – 500
Macroporoso	> 500

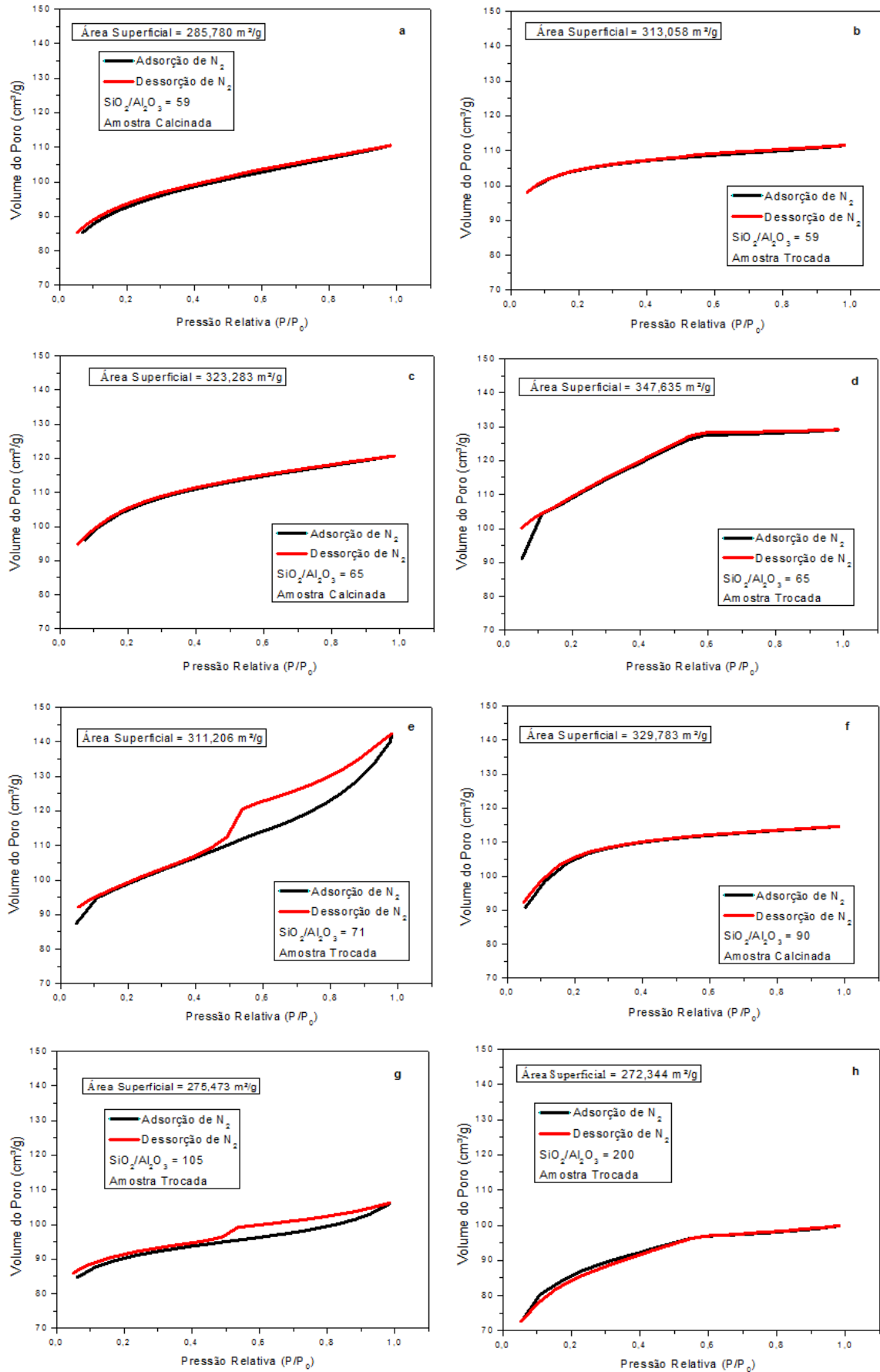


Figura 21. Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ para os materiais híbridos ZSM-5/SiO₂.

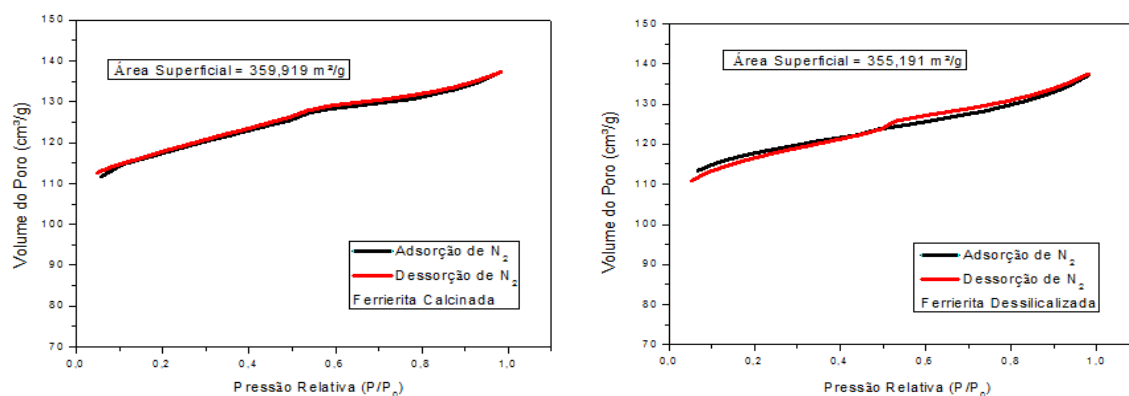


Figura 22. Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 para as ferrieritas.

A distribuição média do tamanho dos poros calculada a partir do método BJH às isothermas, ao ser aplicado aos materiais híbridos ZSM-5/SiO₂, não necessariamente traz os melhores resultados, devido à distribuição não homogênea de poros desse material. Devido a essa peculiaridade apresentada o método BJH não foi utilizado para esse grupo de catalisadores, somente para os catalisadores do tipo ferrierita.

4.1.3 Termodessorção de NH₃ (TPD-NH₃)

A técnica de análise de termodessorção de amônia foi feita com a finalidade de se verificar a acidez dos catalisadores sólidos estudados. A utilização da molécula de amônia nessa técnica se explica pela sua forte basicidade e pelo seu pequeno tamanho molecular, permitindo, assim, a detecção de sítios ácidos, mesmo os localizados em estreitos poros dos sólidos. Na análise de TPD-NH₃ a quantidade de amônia dessorvida é proporcional ao número de sítios ácidos dos sólidos.

No espectro de TPD-NH₃, a região abaixo de 400 °C é considerada de baixa temperatura, e acima deste valor é estabelecida como região de alta temperatura. Os picos encontrados em regiões abaixo de 400 °C, regiões de baixa temperatura, são indicadores de catalisadores com sítios ácidos fracos (sítios ácidos de Brønsted ou de Lewis fracos); já os picos situados acima de 400 °C, regiões de altas temperaturas, indicam a presença de sítios ácidos fortes (sítios ácidos de Lewis).⁴⁵

Os espectros de TPD-NH₃, tanto dos materiais híbridos (Figura 23) como das

ferrieritas (Figura 24), apresentaram perfis similares, mostrando a existência de picos em região de baixa temperatura indicando que esses catalisadores possuem sítios ácidos fracos, e picos em região de alta temperatura comprovando a existência de sítios ácidos fortes, sendo predominante a existência de sítios ácidos fracos, o que pode ser observado pela intensidade do sinal da região de baixa temperatura (Figuras 23 e 24). Além disso, pode-se destacar uma diminuição na intensidade do sinal nas curvas de termodesorção dos materiais híbridos trocados ionicamente (Figura 23), o que pode ser atribuído ao tratamento alcalino que diminui a quantidade de sítios ácidos, principalmente os fracos. Já para a ferrierita dessilicalizada, em comparação à ferrierita somente calcinada, houve um aumento na intensidade dos sinais na curva de termodesorção, o que pode ser explicado pela forma protônica do material dessilicalizado.

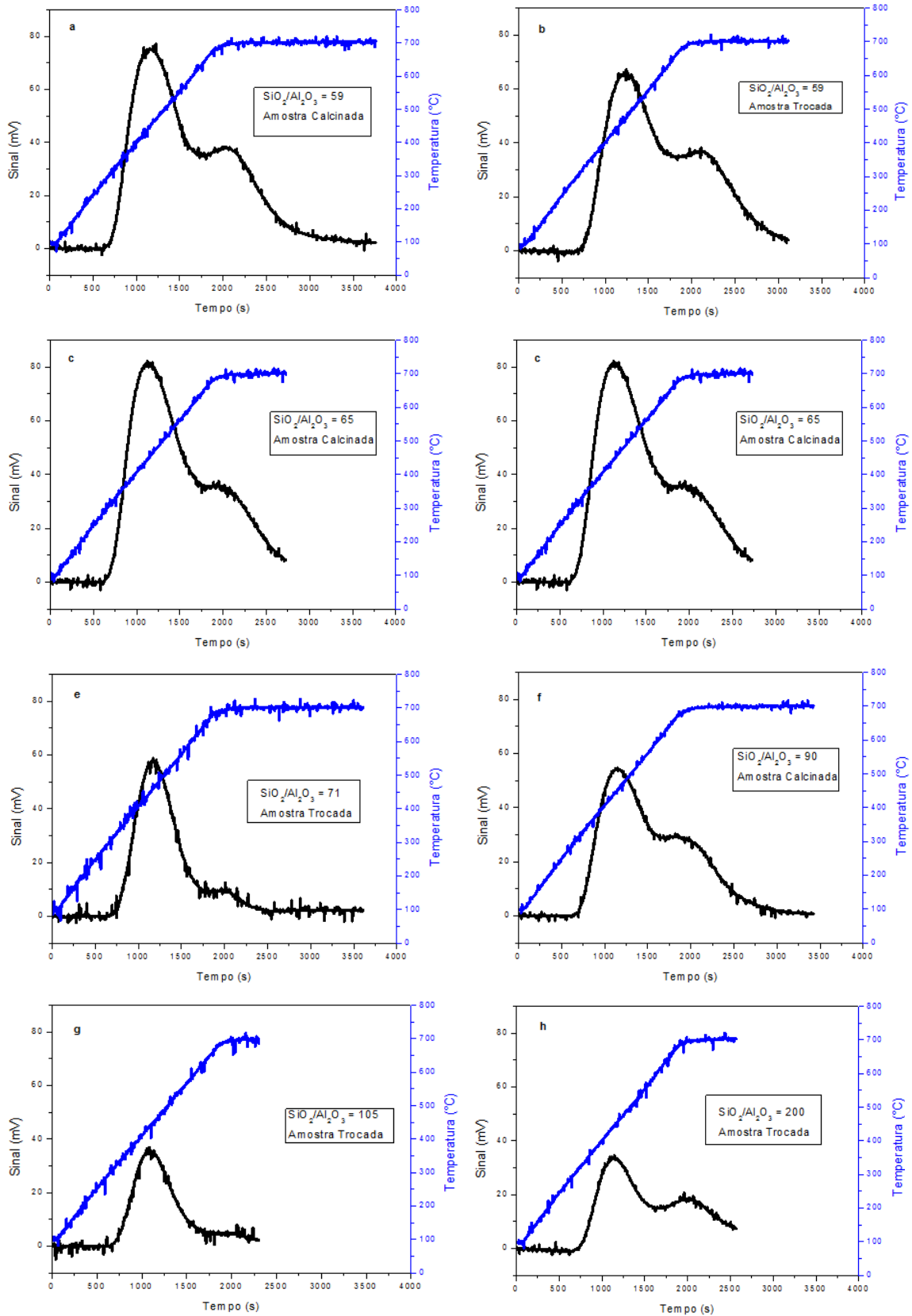


Figura 23. Perfis de TPD-NH₃ para os materiais híbridos ZSM-5/SiO₂.

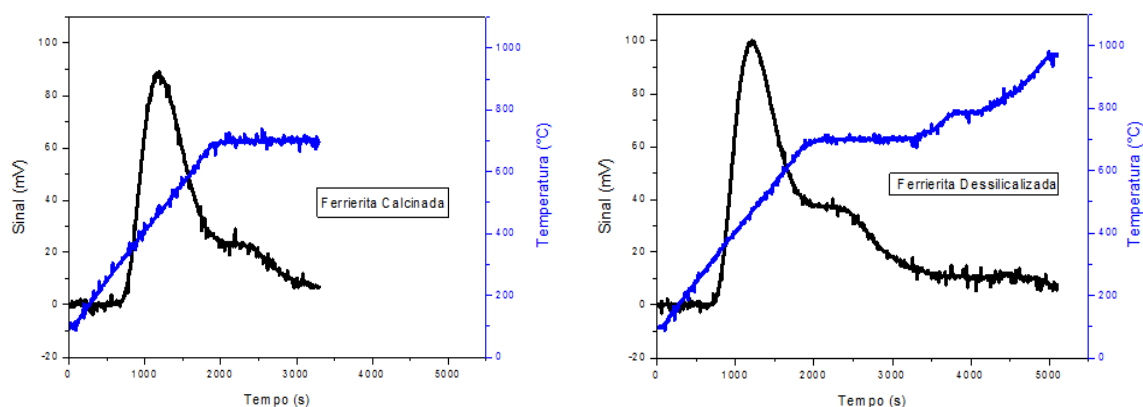


Figura 24. Perfis de TPD-NH₃ para as ferrieritas.

4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As análises termogravimétricas e térmicas dos materiais híbridos e das ferrieritas foram feitas apenas para estabelecer qual seria a melhor temperatura de calcinação dos materiais.

O objetivo ao se recorrer a estas técnicas, foi a especificação de uma temperatura confiável para que a maioria dos compostos orgânicos, utilizados e formados durante a síntese, fossem eliminados da estrutura dos catalisadores, desbloqueando os poros e sítios ativos.

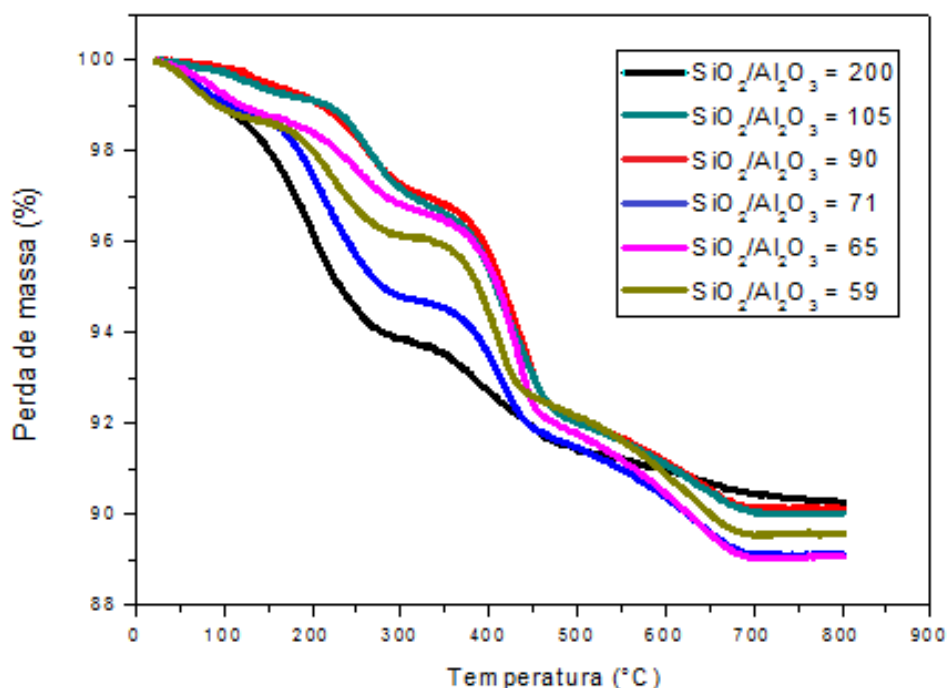


Figura 25. Curvas de análise termogravimétrica (TGA) dos materiais híbridos recém sintetizados.

A análise termogravimétrica, dos materiais híbridos recém sintetizados (Figura 25), realizada sob atmosfera de ar sintético mostra uma perda de massa inicial que se deve a água adsorvida e que acontece em dois estágios. O primeiro, com perda de massa de cerca de 1,3 %, corresponde às moléculas de água adsorvidas no material amorfo, a sílica no caso; o segundo, com perda de massa de cerca de 3,7 %, corresponde às moléculas de água adsorvidas no interior dos microporos da ZSM-5. A perda de massa do material orgânico também apresenta duas fases. A primeira provavelmente representa o material orgânico ocluído na estrutura externa dos cristais de ZSM-5, e a segunda ilustra o material orgânico ocluído no interior dos poros intracristalino da ZSM-5, que são de mais difícil acesso, resultando em uma perda de massa também mais dificultada. A perda de massa total de material orgânico é aproximadamente de 6,0 %, e se localiza entre 286 a 800 °C.

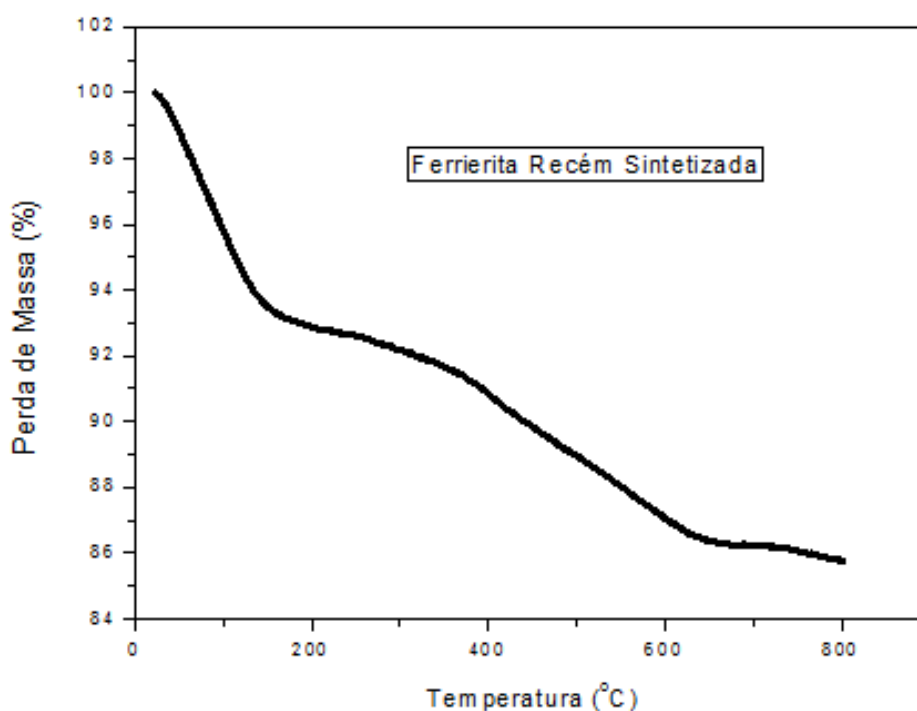


Figura 26. Curva de análise termogravimétrica (TGA) da ferrierita recém sintetizada.

A análise termogravimétrica, da ferrierita recém sintetizada (Figura 26), realizada sob atmosfera de ar sintético mostra uma perda de massa de cerca de 6,7 % que se deve a água adsorvida. A segunda perda de massa, devido à queima das moléculas de etilenodiamina ocluídas no interior das cavidades, foi de cerca de 7,0 %, e se localiza aproximadamente entre 163 a 678 °C. Por

último, ocorre a condensação parcial de OH terminal dos grupos silanóis gerando H_2O .⁴⁶ Essa condensação ocorre em temperaturas acima de $680\text{ }^\circ\text{C}$ e corresponde a uma perda de massa de cerca de 0,5%.

Com os dados e informações das análises termogravimétricas, dos materiais híbridos (Figura 25) e da ferrierita recém sintetizados (Figura 26), foi construído o programa de calcinação das amostras (Figura 27).

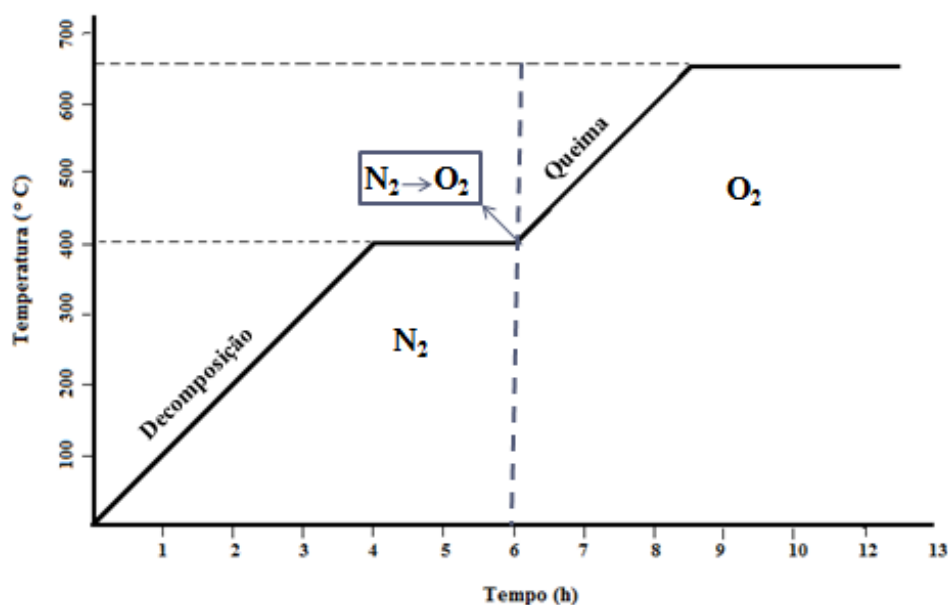


Figura 27. Programa de patamares para calcinação das amostras.

Os perfis das curvas de Análise Térmica Diferencial (DTA), dos materiais híbridos (representados pela curva do material híbrido de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 71) e da ferrierita podem ser vistos na Figura 28.

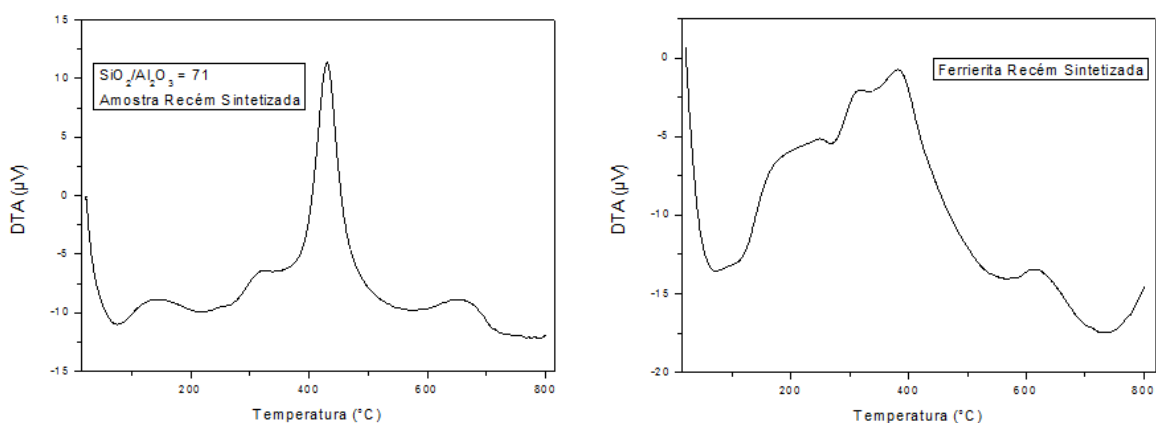


Figura 28. Curvas de Análise Térmica Diferencial (DTA) de um dos materiais híbridos e da ferrierita.

As curvas de Análise Térmica Diferencial (DTA), tanto dos materiais híbridos quanto das ferrieritas, apresentam picos endotérmicos e exotérmicos

que confirmam as perdas de água, as condensações dos grupos OH dentre outros fenômenos apresentados nas curvas termogravimétricas (Figuras 25 e 26).

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi feita com o intuito de visualização de imagens ampliadas e detalhadas da estrutura dos materiais híbridos e das ferrieritas.

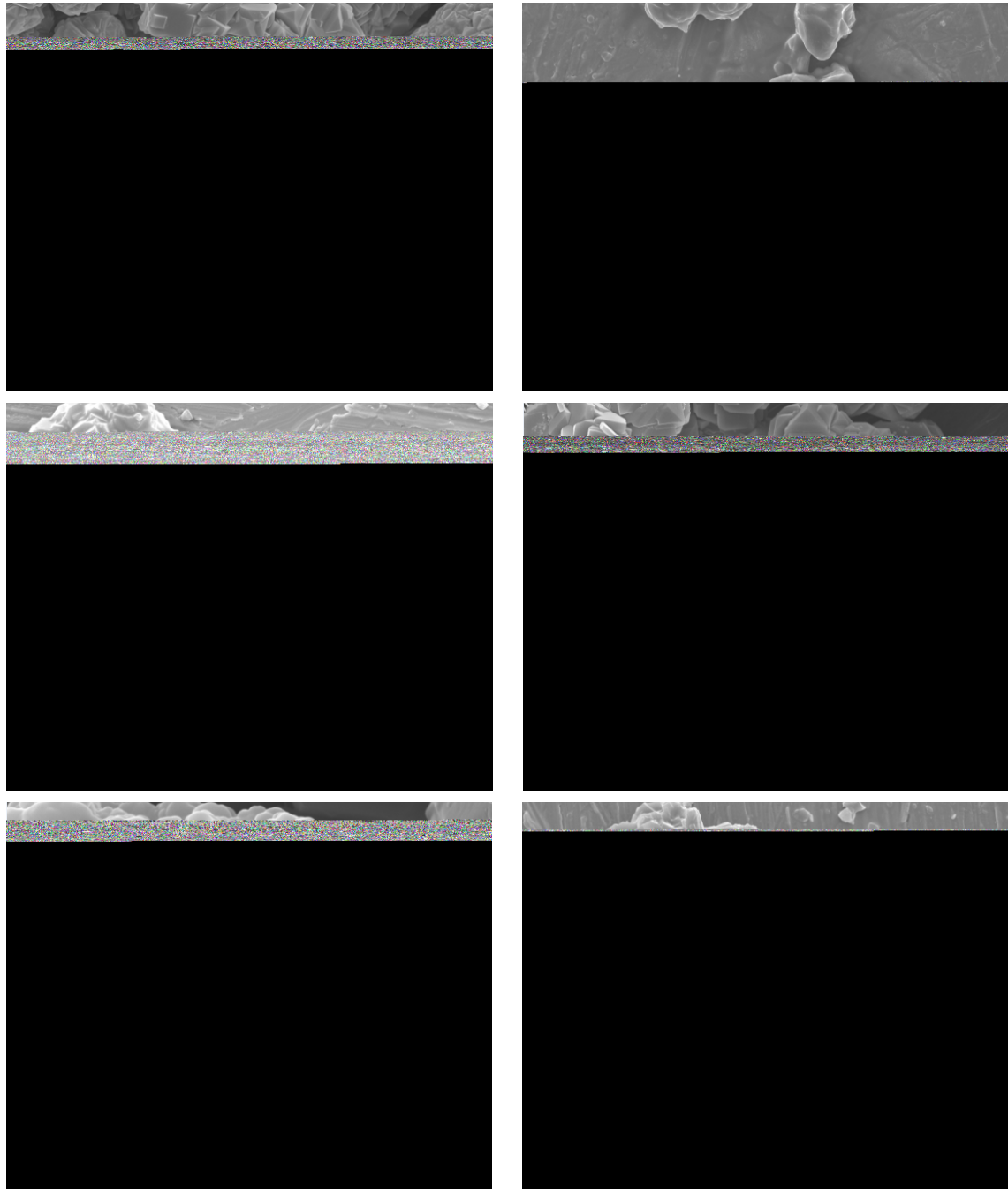


Figura 29. Micrografia de alguns dos materiais híbridos.

A micrografia eletrônica de varredura dos materiais híbridos (Figura 29) revela um aglomerado de partículas, e ainda, a presença de duas fases de materiais distintos (Figura 30). Na Figura 30, pode ser observada a presença de cristais morfologicamente bem estruturados (seta) que são estruturas de ZSM-5 crescidas na matriz de sílica gel. E outra fase rica em sílica gel (círculo).

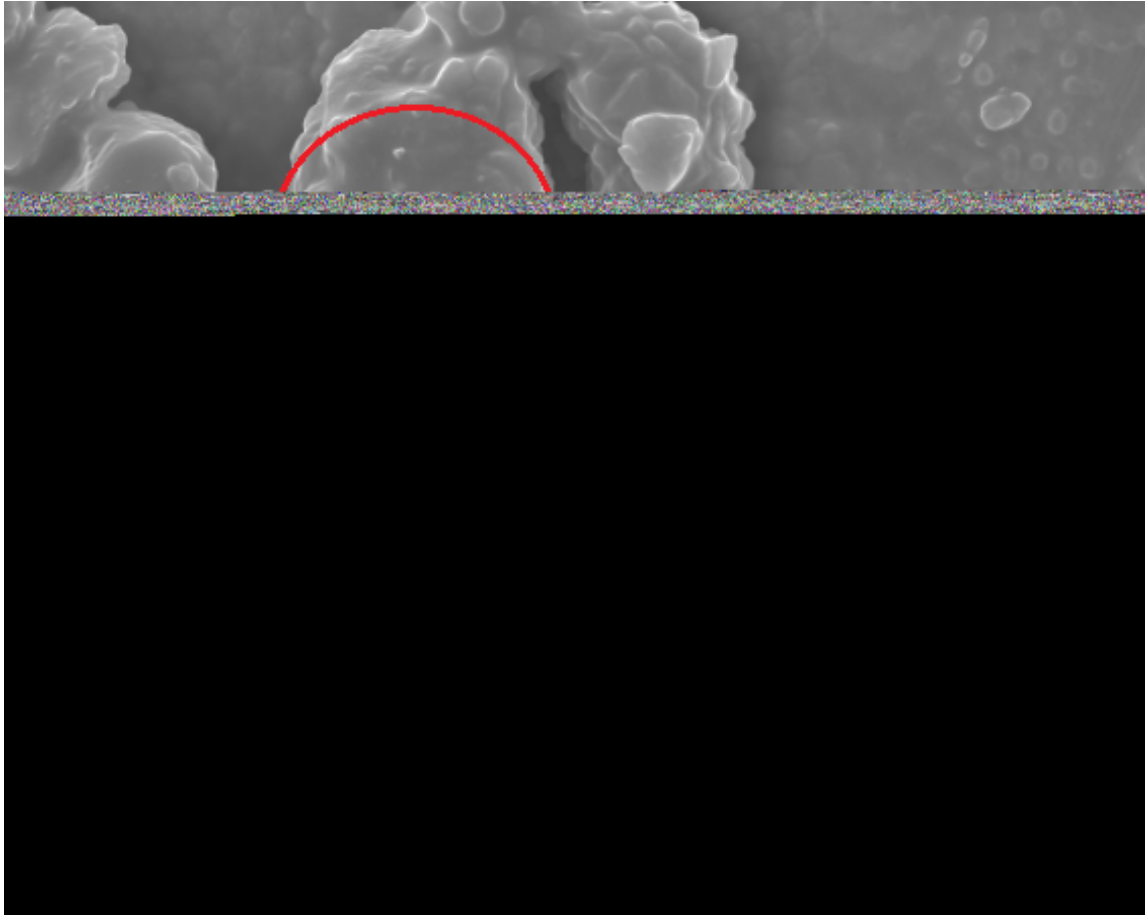


Figura 30. Micrografia evidenciando duas fases distintas no mesmo material (material híbrido de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 59).

Já a micrografia das ferrieritas (Figura 31) mostra uma relativa homogeneidade do material em uma análise superficial, na morfologia e no tamanho das partículas.



Figura 31. Micrografia da ferrierita dessilicalizada, em diferentes ampliações.

4.1.6 Fluorescência de Raios X (XRF)

A análise de fluorescência de Raio X foi realizada a fim de comparar as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtidas por meio desta técnica, com as razões calculadas a partir das quantidades usadas nos géis de síntese.

Para os materiais híbridos, a análise quantitativa de fluorescência mostrou que as razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calculadas através dos dados dos géis de síntese e dos dados determinados por estas análises são bem diferentes. As razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ determinadas pelo XRF estão entre 35 e 60, enquanto as calculadas nos géis apresentam valores entre 59 e 125, podendo indicar que houve uma dissolução parcial de sílica gel durante a síntese e que esta posteriormente, não foi incorporada pelo produto da reação.

Devido ao problema encontrado e à não homogeneidade do material, a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ designada para representar os materiais híbridos no presente

trabalho foi a calculada através das quantidades empregadas no gel de síntese. Para as ferrieritas calcinada e dessilicalizada, os resultados da composição química da amostra obtidos por XRF mostraram uma pequena diferença em relação aos calculados pela composição química do gel de partida. Verificou-se que a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ do material obtido foi de 16,6 e 14,2, respectivamente e o da composição do gel foi de 15,2. Essa diferença pode ser relacionada ao fato de que nem todo alumínio inserido no gel de síntese foi incorporado na estrutura final da ferrierita formada. Além disso, é importante destacar que a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da ferrierita dessilicalizada é menor que da ferrierita calcinada justamente pelo processo de dessilicalização, onde uma maior quantidade de silício é perdida em relação à quantidade de alumínio.

Em resumo os resultados apresentados pela técnica de XRF e os calculados pela composição do gel de síntese dos materiais estão em destaque na Tabela 4.

Tabela 4. Razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dos materiais híbridos ZSM-5/ SiO_2 e das ferrieritas.

Material	XRF ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)	Gel de Síntese ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)
Materiais Híbridos ZSM-5/ SiO_2	35 – 60	59 – 125
Ferrierita Calcinada	16,6	15,2
Ferrierita Dessilicalizada	14,2	15,2

4.2 Resumo dos Resultados de Caracterização dos Catalisadores

É válido e importante destacar que com a formação dos materiais híbridos de ZSM-5/ SiO_2 , os cristais da zeólita foram crescidos na superfície da sílica gel, alcançando-se, assim, o objetivo de expor os sítios catalíticos de superfície externa. Além disso, o tratamento de troca iônica dos materiais híbridos ZSM-5/ SiO_2 foi eficaz para moderar a força ácida. Por fim, a extração seletiva de silício em meio alcalino, a dessilicalização, aplicada à ferrierita foi uma técnica eficiente na criação de mesoporos na estrutura da zeólita. Essas

constatações podem ser verificadas pelos resultados fornecidos pelas análises utilizadas na caracterização dos catalisadores dos tipos materiais híbridos ZSM-5/SiO₂ e ferrieritas.

4.3 Transesterificação

Primeiramente, foi feito um estudo exploratório usando os catalisadores sintetizados (materiais híbridos ZSM-5/SiO₂ e ferrieritas) na metanólise do óleo de soja sob as mesmas condições reacionais (descritas no tópico 3.3). Sem a adição de catalisador (Tabelas 5 a 11 – Reação 1) foi observada a formação de uma pequena porcentagem de produto devido a alta temperatura reacional (de 120 °), que explica a possibilidade de ocorrência da reação de transesterificação e formação do produto desejado. Como pode ser observado, as atividades catalíticas na reação de transesterificação dos materiais híbridos (Tabelas 5 a 10) e das ferrieritas (Tabela 11) testadas não foram, de forma geral muito efetivas, principalmente às do segundo grupo. Deve-se salientar que o tratamento alcalino para síntese da ferrierita dessilicalizada não proporcionou uma melhora na atividade catalítica, quando comparada à da ferrierita somente calcinada (Tabela 10). As melhores atividades foram obtidas para os materiais híbridos trocados ionicamente com razões SiO₂/Al₂O₃ iguais a 71, 90, 105 (Tabela 7 - Reação 5, Tabela 8 – Reação 7 e Tabela 9 – Reação 6, respectivamente), sendo importante destacar que os materiais híbridos calcinados e trocados ionicamente possuem atividade catalítica relativamente superior aos materiais híbridos somente calcinados. Os melhores rendimentos obtidos com os catalisadores de razões SiO₂/Al₂O₃ iguais a 71, 90, 105 podem ser atribuídos a uma menor quantidade de alumínio na estrutura que faz com que a acidez seja relativamente menor que a dos catalisadores com razões SiO₂/Al₂O₃ iguais a 59 e 65, e maior que a do catalisador com razão SiO₂/Al₂O₃ igual a 200. Estes resultados indicam que a acidez média relativa desses catalisadores proporciona uma melhor atividade catalítica na reação de transesterificação.

Tabela 5. Transesterificação do óleo de soja, com catalisadores^a do tipo material híbrido ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 59$).

Reação	Catalisador	AG e MAG (%) ^b	DAG (%) ^b	TAG (%) ^b	Biodiesel (%) ^{b,c}
1 ^f	-	1	14	81	< 5
2 ^d	Material Híbrido Calcinado $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 59	Traços ^g	8	90	< 5
3 ^e	Material Híbrido Calcinado $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 59	1	19	74	7
4 ^f	Material Híbrido Calcinado $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 59	3	23	60	15
5 ^d	Material Híbrido Troc. Ion. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 59	Traços ^g	7	92	< 5
6 ^e	Material Híbrido Troc. Ion. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 59	2	13	77	8
7 ^f	Material Híbrido Tro. Ion. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 59	1	18	75	7

^a10 g de óleo de soja, 3,66 g de MeOH, 0,100 g de catalisador, razão molar óleo/metanol = 1:10.

^bdeterminado por HPLC. ^cbiodiesel = metil éster. ^d2 h de reação. ^e4 h de reação. ^f6 h de reação. ^g< 0,5 %.

Tabela 6. Transesterificação do óleo de soja, com catalisadores^a do tipo material híbrido ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 65$).

Reação	Catalisador	AG e MAG (%) ^b	DAG (%) ^b	TAG (%) ^b	Biodiesel (%) ^{b,c}
1 ^f	-	1	14	81	< 5
2 ^d	Material Híbrido Calcinado $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 65	Traços ^g	8	90	< 5
3 ^e	Material Híbrido Calcinado $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 65	1	13	82	< 5
4 ^f	Material Híbrido Calcinado $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 65	2	25	59	14
5 ^d	Material Híbrido Troc. Ion. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 65	Traços ^g	9	88	< 5
6 ^e	Material Híbrido Troc. Ion. $\text{SiO}_2/\text{ZSM-5}^a$ 65	1	17	78	< 5
7 ^f	Material Híbrido Troc. Ion. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 65	1	14	80	< 5

^a10 g de óleo de soja, 3,66 g de MeOH, 0,100 g de catalisador, razão molar óleo/metanol = 1:10.

^bdeterminado por HPLC. ^cbiodiesel = metil éster. ^d2 h de reação. ^e4 h de reação. ^f6 h de reação. ^g< 0,5 %.

Tabela 7. Transesterificação do óleo de soja, com catalisadores^a do tipo material híbrido ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 71$).

Reação	Catalisador	AG e MAG (%) ^b	DAG (%) ^b	TAG (%) ^b	Biodiesel (%) ^{b,c}
1 ^f	-	1	14	81	< 5
2 ^e	Material Híbrido Calcinado $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 71	1	18	76	6
3 ^f	Material Híbrido Calcinado $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 71	2	18	71	9
4 ^d	Material Híbrido Troc. Ion. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 71	1	11	84	< 5
5 ^e	Material Híbrido Troc. Ion. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 71	3	20	60	16
6 ^f	Material Híbrido Troc. Ion. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 71	2	20	67	13

^a10 g de óleo de soja, 3,66 g de MeOH, 0,100 g de catalisador, razão molar óleo/metanol = 1:10.

^bdeterminado por HPLC. ^cbiodiesel = metil éster. ^d2 h de reação. ^e4 h de reação. ^f6 h de reação.

Tabela 8. Transesterificação do óleo de soja, com catalisadores^a do tipo material híbrido ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$).

Reação	Catalisador	AG e MAG (%) ^b	DAG (%) ^b	TAG (%) ^b	Biodiesel (%) ^{b,c}
1 ^f	-	1	14	81	< 5
2 ^d	Material Híbrido Calcinado $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 90	1	9	90	< 5
3 ^e	Material Híbrido Calcinado $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 90	1	9	87	< 5
4 ^f	Material Híbrido Calcinado $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 90	1	19	72	8
5 ^d	Material Híbrido Troc. Ion. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 90	1	16	77	< 5
6 ^e	Material Híbrido Troc. Ion. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 90	3	24	56	17
7 ^f	Material Híbrido Troc. Ion. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 90	4	23	55	18

^a10 g de óleo de soja, 3,66 g de MeOH, 0,100 g de catalisador, razão molar óleo/metanol = 1:10.

^bdeterminado por HPLC. ^cbiodiesel = metil éster. ^d2 h de reação. ^e4 h de reação. ^f6 h de reação.

Tabela 9. Transesterificação do óleo de soja, com catalisadores^a do tipo material híbrido ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 105$).

Reação	Catalisador	AG e MAG (%) ^b	DAG (%) ^b	TAG (%) ^b	Biodiesel (%) ^{b,c}
1 ^f	-	1	14	81	< 5
2 ^d	Material Híbrido Calcinado $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 105$	1	8	90	< 5
3 ^e	Material Híbrido Calcinado $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 105$	1	11	84	< 5
4 ^f	Material Híbrido Calcinado $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 105$	1	13	79	6
5 ^d	Material Híbrido Troc. Ion. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 105$	1	18	73	7
6 ^e	Material Híbrido Troc. Ion. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 105$	3	25	55	16
7 ^f	Material Híbrido Troc. Ion. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 105$	2	20	64	13

^a10 g de óleo de soja, 3,66 g de MeOH, 0,100 g de catalisador, razão molar óleo/metanol = 1:10.

^bdeterminado por HPLC. ^cbiodiesel = metil éster. ^d2 h de reação. ^e4 h de reação. ^f6 h de reação.

Tabela 10. Transesterificação do óleo de soja, com catalisadores^a do tipo material híbrido ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$).

Reação	Catalisador	AG e MAG (%) ^b	DAG (%) ^b	TAG (%) ^b	Biodiesel (%) ^{b,c}
1 ^f	-	1	14	81	< 5
2 ^e	Material Híbrido Calcinado $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$	1	13	83	< 5
3 ^f	Material Híbrido Calcinado $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$	1	24	64	10
4 ^d	Material Híbrido Troc. Ion. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$	3	3	89	< 5
5 ^e	Material Híbrido Troc. Ion. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$	7	4	78	11
6 ^f	Material Híbrido Troc. Ion. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$	7	2	79	12

^a10 g de óleo de soja, 3,66 g de MeOH, 0,100 g de catalisador, razão molar óleo/metanol = 1:10.

^bdeterminado por HPLC. ^cbiodiesel = metil éster. ^d2 h de reação. ^e4 h de reação. ^f6 h de reação.

Tabela 11. Transesterificação do óleo de soja, com catalisador^a do tipo ferrierita dessilicalizada.

Reação	Catalisador	AG e MAG (%) ^b	DAG (%) ^b	TAG (%) ^b	Biodiesel (%) ^{b,c}
1 ^f	-	1	14	81	< 5
2 ^d	Ferrierita Dessilicalizada	1	8	89	< 5
3 ^e	Ferrierita Dessilicalizada	1	11	85	< 5
4 ^f	Ferrierita Dessilicalizada	1	10	87	< 5

^a10 g de óleo de soja, 3,66 g de MeOH, 0,100 g de catalisador, razão molar óleo/metanol = 1:10.

^bdeterminado por HPLC. ^cbiodiesel = metil éster. ^d2 h de reação. ^e4 h de reação. ^f6 h de reação.

4.4 Otimização do Sistema Reacional

Mesmo com a exposição dos sítios ativos, no caso dos materiais híbridos, e com a criação de um sistema micro mesoporoso, no caso da ferrierita dessilicalizada, não foi possível a obtenção de resultados que apresentassem altos rendimentos em relação à quantidade de ésteres metílicos produzidos, através da reação de transesterificação.

Assim, a partir dos dados obtidos e listados nas Tabelas 7, 8, 9 e 11, as condições das reações de transesterificação do óleo de soja, que mostraram melhor rendimento, foram otimizadas pela retirada de água do meio reacional que pode ocasionar a obstrução dos poros das zeólitas. Foi retirada água do álcool (metanol), do óleo de soja e do catalisador. O metanol foi seco mediante aplicação de peneiras moleculares e o frasco era mantido sob atmosfera de nitrogênio. Enquanto isso, o óleo de soja foi seco, em balão Schlenk, sob pressão reduzida e armazenado, também, sob atmosfera de N₂. Por fim, o catalisador passou por procedimento de secagem semelhante ao do óleo, a diferença se encontra em uma rampa de aquecimento, com temperatura máxima de 80 °C, aplicada ao catalisador enquanto esse se encontrava em pressão reduzida.

Adotados todos esses procedimentos padronizados de secagem foram obtidos os resultados listados na Tabela 12. Muito notório o relativo e

interessante desempenho catalítico do catalisador híbrido de ZSM-5/SiO₂ com razão SiO₂/Al₂O₃ igual a 71 e trocado ionicamente (Tabela 12 – Reações 2 e 3).

Tabela 12. Experimentos otimizados de transesterificação do óleo de soja, com diferentes catalisadores.^a

Reação	Catalisador	AG e MAG (%) ^b	DAG (%) ^b	TAG (%) ^b	Biodiesel (%) ^{b,c}
1 ^f	-	1	14	81	< 5
2 ^e	Material Híbrido Troc. Ion. SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 71	11	20	24	45
3 ^f	Material Híbrido Troc. Ion. SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 71	12	18	22	48
4 ^e	Material Híbrido Calcinado SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 90	2	21	67	11
5 ^e	Material Híbrido Troc. Ion. SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 90	4	23	52	20
6 ^e	Material Híbrido Troc. Ion. SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 105	2	19	64	15
7 ^d	Ferrierita Calcificada	1	10	86	< 5
8 ^e	Ferrierita Calcificada	1	10	86	< 5
9 ^f	Ferrierita Calcificada	1	12	84	< 5
10 ^e	Ferrierita Dessilicalizada	1	9	88	< 5

^a10 g de óleo de soja, 3,66 g de MeOH, 0,100 g de cat., óleo/metanol = 1:10, meio reacional sem presença de água. ^bdeterminado por HPLC. ^cbiodiesel = metil éster. ^d2 h de reação. ^e4 h de reação. ^f6 h de reação.

Observando os dados da Tabela 12 e comparando-os com os números apresentados nas Tabelas 8, 9 e 11 se pode observar que a atividade catalítica de alguns catalisadores aplicados a sistemas reacionais com ou sem água foi notoriamente semelhante (Tabela 12 – Reações 5, 6 e 10). Mostrando assim que a retirada de água não favoreceu a promoção e a efetividade da reação de transesterificação, o que pode também ser observado pelas reações com utilização da ferrierita apenas calcinada (Tabela 12 – Reações 7, 8 e 9) que foram feitas somente sem a presença de água.

Entretanto vale destacar que a retirada de água do sistema reacional fez com que a atividade catalítica de alguns catalisadores apresentasse uma melhora (Tabela 12 – Reações 2, 3 e 4), podendo mostrar a obstrução dos poros causada pela presença de água.

4.5 Resumo dos Resultados

Observando os resultados apresentados nas Tabelas de 5 a 12, o que pode ser visto, de forma geral, é que mesmo expondo os sítios (no caso dos materiais híbridos), ou formando mesoporos (no caso da ferrierita dessilicalizada) e/ou deixando o ambiente mais isento de água não houve uma melhora significativa na atividade catalítica desses catalisadores na reação de transesterificação.

Portanto, o procedimento de crescimento de ZSM-5 na superfície da sílica gel promoveu um aumento da disponibilidade de sítios de superfície externa. Paralelamente, o tratamento do material híbrido ZSM-5/SiO₂ com KOH foi eficaz para moderar a força ácida favorecendo a reação de transesterificação que tem o biodiesel como principal produto.

O processo de dessilicalização da ferrierita não resultou em surpreendentes rendimentos para a reação de transesterificação, pelo contrário esse catalisador apresentou um desempenho bastante baixo.

Conclusão

A notável diferença nos rendimentos de alguns dos materiais híbridos somente calcinados e dos respectivos materiais híbridos trocados ionicamente se deve justamente ao tratamento dos catalisadores do segundo grupo com uma solução de KOH. O tratamento alcalino provoca uma ligeira diminuição da acidez total e uma sensível redução da força ácida dos sítios, o que é eficaz para aumentar a atividade. Em trabalhos anteriores do nosso e de diversos outros grupos de pesquisa, foi constatado que catalisadores muito ácidos levam a uma coordenação irreversível de ácidos graxos e seus derivados, o que inibe a saída dos produtos formados e a regeneração dos sítios catalíticos.⁴⁷

O processo de dessilicalização, com a formação de mesoporos, se mostra um processo de modificação de zeólitas bem interessante para melhorar a acessibilidade dos triacilglicerídeos na reação de transesterificação. Lembrando que devido ao diâmetro cinético dos triacilglicerídeos que é de 20 e 40 Å (2 e 4 nm)⁵⁵, se faz necessária a presença de mesoporos (com diâmetro na faixa de 20 – 500 Å) na estrutura.

A atividade catalítica relativamente baixa, de uma forma geral, tanto dos materiais híbridos como da ferrierita dessilicalizada indicam, possivelmente, a existência de outros fatores que devem ser considerados quando zeólitas são usadas na reação de transesterificação. Na literatura são indicados dois principais problemas das zeólitas. O primeiro seria a presença de água no meio reacional, o que obstrui os poros. O segundo que ao utilizar moléculas volumosas a difusibilidade é dificultada e, portanto, limita a acessibilidade aos sítios catalíticos. No entanto, no presente trabalho os materiais híbridos proporcionaram um aumento da disponibilidade de sítios catalíticos na superfície externa, e a ferrierita dessilicalizada permitiu uma maior acessibilidade devido ao seu sistema de poros micro-mesoestruturados. Além disso, foi retirada água do sistema reacional, e mesmo assim a reação de transesterificação não ocorreu de forma efetiva (falando-se em altos rendimentos). Esses resultados podem ser atribuídos à coordenação irreversível do álcool nos sítios catalíticos dos catalisadores utilizados. Coordenação essa que impossibilita a entrada dos triacilglicerídeos nos sítios catalíticos, e a interação desses com o álcool impedindo que a reação de transesterificação ocorresse com grande sucesso.

Referências Bibliográficas

1. Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P.; *Quim. Nova*, **2011**, vol. 34, pp. 477-486.
2. Semwal, S.; Arora, A. K.; Badoni, R. P., Tuli, D. K.; *Bioresour. Technol.* **2011**, vol. 102, pp. 2151-2161.
3. Taufiq-Yap, Y. H.; Lee, H. V.; Hussein, M. Z.; Yunus, R.; *Biomass Bioener.* **2011**, vol. 35, pp. 827-834.
4. Sharma, Y. C.; Singh, B.; Korstad, J.; *Fuel*, **2011**, vol. 90, pp. 1309-1324.
5. Demirbas, A.; *Prog. Ener. Combust. Sci.* **2005**, vol. 31, pp. 466-487.
6. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; *Quim. Nova*, **2007**, vol. 30, pp. 667-676.
7. Alves, M. B.; *Alcoólise de Óleo Vegetal em Sistema Multifásico Utilizando Catalisadores Ancorados no Líquido Iônico BMInCl₄*, **2007**, UnB.
8. Galia, A.; Scialdone, O.; Tortorici, E.; *J. Supercrit. Fluids*, **2011**, vol. 56, pp. 186-193.
9. Pereira, F. A. R. Dissertação de Mestrado, **2010**, João Pessoa, DQ/UFPB.
10. Jiménez-López, A.; Jiménez-Morales, I.; Santamaría-González, J.; Maireles-Torres, P.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, vol. 335, pp. 205-209.
11. Suppes, G. J.; Dasari, M. A.; Daskocil, E. J.; Mankidy, P. J.; Goff, M. J.; *Appl. Catal., A*, **2004**, vol. 257, pp. 213-223.
12. Carrero, A.; Vicente, G.; Rodríguez, R.; Linares, M.; Peso, G. L.; *Catal. Today*. **2011**, vol. 167, pp. 148-153.
13. Verboekend, D.; Chabaneix, A. M.; Thomas, K.; Gilson, J.-P.; Pérez-Ramírez, J.; *CrystEngComm*, **2011**, vol. 13, pp. 3408-3416.
14. Roth, W. J.; Dorset, D. L.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**, vol. 142, pp. 32-36.
15. Serrano, D. P.; García, R. A.; Vicente, G.; Linares, M.; Procházková, D.; Cejka, J.; *J. Catal.*, **2011**, vol. 279, pp. 366-380.
16. Bonilla, A.; Baudouin, D.; Pérez-Ramírez, J.; *J. Catal.*, **2009**, vol. 265, pp. 170-180.
17. Gil, B.; Mokrzycki, L.; Sulikowski, B.; Olejniczak, Z.; Walas, S.; *Catal. Today*, **2010**, vol. 152, pp. 24-32.
18. Ni, Y.; Sun, A.; Wu, X.; Hai, G.; Hu, J.; Li, T.; Li, G.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, vol. 361, pp. 521-526.
19. Li, X.; Wang, C.; Liu, S.; Xin, W.; Wang, Y.; Xie, S.; Xu, L.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2011**, vol. 336, pp. 34-41.
20. Nam, L. T. H.; Vinh, T. Q.; Loan, N. T. T.; Tho, V. D. S.; Yang, X.-Y.; Su, B.-L.; *Fuel*, **2011**, vol. 90, pp. 1069-1075.
21. Zheng, J.; Zeng, Q.; Yi, Y.; Wang, Y.; Ma, J.; Qin, B.; Zhang, X.; Sun, W.; Li, R.; *Catal. Today*, **2011**, vol. 168, pp. 124-132.
22. González, M. D.; Cesteros, Y.; Salagre, P.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**, vol. 144, pp. 162-170.
23. Wu, W.; Guo, W.; Xiao, W.; Luo, M.; *Chem. Eng. Sci.*, **2011**, vol. 66, pp. 4722-4732.
24. Groen, J. C.; Moulijn, J. A.; Pérez-Ramírez, J.; *J. Mater. Chem.*, **2006**, vol. 16, pp. 2121-2131.
25. Verboekend, D.; Caicedo-Realpe, R.; Bonilla, A.; Santiago, M.; Pérez-Ramírez, J.; *Chem. Mater.*, **2010**, vol. 22, pp. 4679-4689.

26. Hua, Z. L.; Zhou, J.; Shi, J. L.; Chem. Commun., **2011**, vol. 47, pp. 10536–10547.
27. Holm, M. S.; Taarning, E.; Egeblad, K.; Christensen, C. H.; Catal. Today, **2011**, vol. 168, pp. 3–16.
28. Rahimi, N.; Karimzadeh, R.; Appl. Catal., A, **2011**, vol. 398, pp. 1–17.
29. Sommer, L.; Mores, D.; Svelle, S.; Stöcker, M.; Weckhuysen, B. M.; Olsbye, U.; Microporous Mesoporous Mater., **2010**, vol. 132, pp. 384–394.
30. Khitev, Y. P.; Kolyagin, Y. G.; Ivanova, I. I.; Ponomareva, O. A.; Thibault-Starzyk, F.; Gilson, J.-P.; Fernandez, C.; Fajula, F.; Microporous Mesoporous Mater., **2011**, vol. 146, pp. 201–207.
31. Rakoczy, R. A. Traa, Y.; Kortunov, P.; Vasenkov, S.; Kärger, J.; Weitkamp, J.; Microporous Mesoporous Mater., **2007**, vol. 104, pp. 179–184.
32. Branco, M. P. C.; *Cristalização da Zeólita Ferrierita sem direcionador Orgânico, Variando-se a Alcalinidade e o Teor de Sementes*, **2011**, UFAL.
33. Yokomori, Y.; Wachsmuth, J.; Nishi, K.; Microporous Mesoporous Mater., **2001**, vol. 50, pp. 137–143.
34. Sang, S.; Chang, F.; Liu, Z.; He, C.; He, Y.; Xu, L.; Catal. Today, **2004**, vol. 93–95, pp. 729–734.
35. Mignoni, M. L.; Detoni, C.; Pergher, S. B. C.; Quim. Nova, **2007**, vol. 30, pp. 45-48.
36. Souza, M. J. B.; *Beneficiamento da Fração C5+ do Pólo de Guamaré A partir de reações de Craqueamento Catalítico Sobre Zeólitas Ácidas*, **2001**, UFRN.
37. Kumar, N.; Nieminen, V.; Demirkan, K.; Salmi, T.; Murzin, D. Y.; Laine, E.; Appl. Catal., A, **2002**, vol. 235, pp. 113–123.
38. Hui, F.; Yan-hong, C.; Chun-yi, L.; Hong-hong, S.; J. Fuel Chem. Technol., **2008**, vol. 36, pp. 144–150.
39. Ferreira, K. M. C.; Alvim, H. G. O.; Martins, G. A. V.; Suarez, P. A. Z. *Avaliação de Catalisadores Heterogêneos para Produção de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos*, **2011**, SBQ.
40. Luna, F. J.; Schuchardt, U.; Quim. Nova, **2001**, vol. 24, pp. 885-892.
41. Gayubo, A. G.; Alonso, A.; Valle, B.; Aguayo, A. T.; Bilbao, J.; Appl. Catal., B, **2010**, vol. 97, pp. 299–306.
42. Jacobs, P. A.; Martens, J. A.; Stud. Surf. Sci. Catal., **1987**, vol. 33, pp. 217.
43. Vaughan, P. A. Acta Crystallogr., **1966**, vol. 21, pp. 983-990.
44. Kim, T. J.; Ahn, W. S.; Hong, S. B.; Microporous Mater., **1996**, vol. 7, pp. 35-40.
45. Pereira, M. S. C.; *Caracterização de Catalisadores Usados na Oleoquímica*, **2010**, UnB.
46. Lima, J. D. F.; *Obtenção de Sílicas Mesoporosas SBA-15 e SBA-16 com Poros Grandes*, **2010**, UFC.
47. Macedo, C. C. S.; Abreu, F. R.; Tavares, A. P.; Alves, M. B.; Zara, L. F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; J. Braz. Chem. Soc., **2006**, vol. 17, pp. 1291-1296.
48. Yu, J. T.; Dehkhoda, A. M.; Ellis, N.; Energy Fuels, **2011**, vol. 25, pp. 337-344.
49. Patil, P.; Gude, V. G.; Pinappu, S.; Deng, S.; Chem. Eng. J., **2011**, vol. 168, pp. 1296-1300.
50. Ilgen, O.; Fuel Process. Technol. **2011**, vol. 92, pp. 452-455.

51. Balasubramanian, R. K.; Obbard, J.P.; *Bioresour. Technol.* **2011**, vol. 102, pp. 1942-1946.
52. Qiu, F.; Li, Y.; Yang, D.; Li, X.; Sun, P.; *Bioresour. Technol.* **2011**, vol. 102, pp. 4150-4156.
53. Yu, X.; Wen, Z.; Li, H.; Tu, S.; Yan, J.; *Fuel*, **2011**, vol. 90, pp. 1868-1874.
54. Jin, L.; Zhang, Y.; Dombrowski, J. P.; Chen, C.; Pravatas, A.; Xu, L.; Perkins, C.; Suib, S. L.; *Appl. Catal., B*, **2011**, vol. 103, pp. 200-205.
55. Yang, R.; Su, M.; Zhang, J.; Jin, F.; Zha, C.; Li, M.; Hao, X.; *Bioresour. Technol.* **2011**, vol. 102, pp. 2665-2671.
56. López, D. E.; Goodwin Jr., J. G.; Bruce, D. A.; Furuta, S.; *Appl. Catal., A*, **2008**, vol. 339, pp. 76-83.
57. Boey, P.; Maniam, G. P.; Hamid, S. A.; *Chem. Eng. J.*, **2011**, vol. 168, pp. 15-22.