

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Victor de Moraes Ribeiro

**AVALIAÇÃO DE MODIFICAÇÕES PÓS-SÍNTESE EM
ZEÓLITA ZSM-5 COMERCIAL APLICADA NA ESTERIFICAÇÃO DE
ÁCIDO OLEICO COM ACETATO DE METILA**

Santa Maria, RS
2019

Victor de Moraes Ribeiro

**AVALIAÇÃO DE MODIFICAÇÕES PÓS-SÍNTESE EM ZEÓLITA ZSM-5
COMERCIAL APLICADA NA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO COM
ACETATO DE METILA**

Dissertação apresentada ao Curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientadora: Prof^a Dra. Fernanda de Castilhos
Coorientadora: Prof^a Dra. Heveline Enzweiler

Santa Maria, RS
2019

Ribeiro, Victor de Moraes

Avaliação de modificações pós-síntese em zeólita ZSM-5 comercial aplicada na esterificação de ácido oleico com acetato de metila / Victor de Moraes Ribeiro.- 2019.

134 p.; 30 cm

Orientadora: Fernanda de Castilhos

Coorientadora: Heveline Enzweiler

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, RS, 2019

1. ZSM-5 2. Esterificação 3. Acetato de metila 4. Metil oleato 5. Metil elaidato I. de Castilhos, Fernanda II. Enzweiler, Heveline III. Título.

Victor de Moraes Ribeiro

**AVALIAÇÃO DE MODIFICAÇÕES PÓS-SÍNTESE EM ZEÓLITA ZSM-5
COMERCIAL APLICADA NA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO COM
ACETATO DE METILA**

Dissertação apresentada ao Curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Aprovado em 25 de novembro de 2019:



Fernanda de Castilhos, Dra. (UFSM)
(Presidente/Orientadora)



Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante, Dra. (UEM)
(Participação por videoconferência)



Luiz Jardel Visioli, Dr. (UFSM)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria e Osmar, por todo amor, suporte e apoio incondicionais a todo momento. É graças ao esforço e incentivo de vocês que tudo até hoje foi possível.

Às Professoras Fernanda e Heveline, por todos os ensinamentos e ajudas prestadas. É uma grande satisfação ter sido orientado por pessoas como vocês. Obrigado por sempre me apoiar e, acima de tudo, confiar em mim (até mais do que eu mesmo). A força e motivação que vocês sempre transmitiram foram fundamentais para a realização deste trabalho.

À Caroline, por todo amor, carinho, companheirismo e força que tem me ofertado. O teu apoio foi também essencial para a conclusão desta etapa. E obrigado por deixar tudo mais tranquilo e belo.

Aos colegas do laboratório pelos momentos e conhecimentos compartilhados e auxílios prestados. Um agradecimento especial ao Felipe pela disponibilidade e paciência em me orientar no início dos experimentos.

À UFSM e ao PPGEQ pela oportunidade.

Muito obrigado.

RESUMO

AVALIAÇÃO DE MODIFICAÇÕES PÓS-SÍNTESE EM ZEÓLITA ZSM-5 COMERCIAL APLICADA NA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO COM ACETATO DE METILA

AUTOR: Victor de Moraes Ribeiro
ORIENTADORA: Fernanda de Castilhos
COORIENTADORA: Heveline Enzweiler

As zeólitas são consideradas os catalisadores mais importantes da indústria devido a suas propriedades únicas. Dentre esses materiais, a ZSM-5 destaca-se por sua estabilidade e versatilidade, possuindo um amplo campo de aplicações. Usualmente empregada em processos relacionados à petroquímica, a ZSM-5 apresenta-se também como um catalisador em potencial de reações de esterificação, dentro do contexto da pesquisa de rotas alternativas para produção de biodiesel. Nesse cenário, a realização deste trabalho teve como objetivo promover diferentes tratamentos pós-síntese sobre zeólita ZSM-5 comercial com alta razão Si/Al, de modo a se avaliar a influência de tais tratamentos nas propriedades físico-químicas da zeólita e sobre sua atividade catalítica na reação de esterificação de ácido oleico com acetato de metila. Os tratamentos empregados foram os de troca iônica, dessilicalização, acidificação e impregnação de fase ativa (óxido de tungstênio) com agitação mecânica e com auxílio de ultrassom. Os catalisadores preparados tiveram suas propriedades estruturais, texturais, morfológicas e de acidez caracterizadas através das técnicas de difração de raios X (DRX), fisissorção de N₂ a 77 K, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e caracterização de propriedades de acidez por espectroscopia de infravermelho após adsorção de piridina líquida. As reações de esterificação foram realizadas a 240 °C, com razão molar 1:10 (ácido oleico:acetato de metila) e concentração de catalisador de 10% (m/m), em relação à massa de ácido oleico. Os tratamentos aplicados foram responsáveis por alterar as propriedades dos catalisadores, como se verificou pelos resultados das caracterizações. Além disso, as modificações pós-síntese influenciaram também os resultados das reações de esterificação, sendo responsáveis por diferentes rendimentos e distribuição dos isômeros *cis* e *trans* do éster metílico do ácido oleico (metil oleato e metil elaidato, respectivamente). O maior rendimento, igual a 66,71%, foi obtido com a zeólita submetida à troca iônica. Com esse catalisador, uma distribuição igualitária entre os dois produtos isômeros também foi observada. A partir da quantificação dos dois isômeros e da avaliação da cinética de formação de ambos, foi possível propor um mecanismo de reação baseado na isomerização do ácido oleico, convertendo-se em ácido eláidico, seguido da esterificação dos dois ácidos graxos para formação dos respectivos ésteres.

Palavras-chave: ZSM-5. Metil oleato. Metil elaidato. Óxido de tungstênio. Acidificação. Dessilicalização. Biodiesel.

ABSTRACT

EVALUATION OF POST-SYNTHESIS MODIFICATIONS IN COMMERCIAL ZSM-5 ZEOLITE APPLIED TO OLEIC ACID ESTERIFICATION WITH METHYL ACETATE

AUTHOR: Victor de Moraes Ribeiro

ADVISOR: Fernanda de Castilhos

COADVISOR: Heveline Enzweiler

Zeolites are considered the most important catalysts in industry due to their unique properties. Among these materials, ZSM-5 highlights because of its stability and versatility, presenting a wide range of applications. Usually employed in processes related to petrochemical industry, ZSM-5 is also a potential catalyst of esterification reactions, within the context of researching alternative routes for biodiesel production. In this scenario, the realization of present work had as objective to promote different post-synthesis treatments over commercial ZSM-5 zeolite with high Si/Al ratio, evaluating the influence of such treatments on zeolite physicochemical properties and on its catalytic activity in esterification reaction of oleic acid with methyl acetate. The treatments employed were ion exchange, desilication, acidification and active phase impregnation (tungsten oxide) via mechanical stirring and ultrasound-assisted. The prepared catalysts had their textural, morphological and acidity properties characterized through techniques of X ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electronic microscopy (SEM) and characterization of acidity properties via infrared spectroscopy after adsorption of liquid pyridine. Esterification reactions were carried out at 240 °C, molar ratio equal to 1:10 (oleic acid:methyl acetate) and 10% (m/m) of catalyst, in relation to mass of oleic acid. The treatments performed were responsible for changing catalysts properties, as it was verified by characterization results. Besides that, post-synthesis modifications have influenced results of esterification reactions, being responsible for different yields and distribution of *cis* and *trans* isomers of oleic acid methyl ester (methyl oleate and methyl elaidate, respectively). The highest yield, equal to 66.71%, was achieved with zeolite subjected to ion exchange. With this catalyst, an egalitarian distribution between both isomers products was observed. From quantification of the two isomers and evaluation of their formation kinetics, it was possible to propose a reaction mechanism based on oleic acid isomerization, which is converted into elaidic acid, followed by esterification of both fatty acids to form the correspondent esters.

Keywords: ZSM-5. Methyl oleate. Methyl elaidate. Tungsten oxide. Acidification. Desilication. Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Perfil das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil, em dezembro de 2018.....	20
Figura 2 - Reação global de transesterificação.....	22
Figura 3 - Mecanismo da transesterificação em meio (a) básico e (b) ácido	23
Figura 4 - Reações de saponificação e hidrólise na presença de catalisador homogêneo básico	24
Figura 5 - Reação de interesterificação em suas três etapas.....	26
Figura 6 - Reação de esterificação entre ácido graxo e álcool	30
Figura 7 - Mecanismo da esterificação em meio ácido	30
Figura 8 - Reação de esterificação entre ácido graxo e acetato de metila.....	31
Figura 9 - Esterificação do ácido oleico com (a) acetato de metila e (b) metanol	33
Figura 10 - Isômeros do éster metílico do ácido oleico: metil oleato (<i>cis</i>) e metil elaidato (<i>trans</i>)	33
Figura 11 - Sítios ácidos de (a) Brønsted e (b) Lewis	36
Figura 12 - Estruturas da zeólita ZSM-5: (a) estrutura poliédrica; (b) sistema de canais	37
Figura 13 - Etapas da troca iônica: (a) troca de Na^+ por NH_4^+ ; (b) decomposição do íon com liberação de NH_3 e geração do sítio ácido de Brønsted.....	43
Figura 14 - Formação de mesoporos em zeólitas com diferentes razões Si/Al.....	46
Figura 15 - Representação esquemática dos tratamentos pós-síntese aplicados à zeólita original e as respectivas amostras preparadas	56
Figura 16 - Difractogramas de raios X das amostras	65
Figura 17 - Distribuição de poros de algumas amostras.....	73
Figura 18 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 dos oito catalisadores	74
Figura 19 - Espectros de FTIR dos oito catalisadores	79
Figura 20 - Espectros de FTIR das oito amostras, após saturação com piridina líquida para identificação dos sítios ácidos	81
Figura 21 - Micrografias obtidas para as oito amostras (a) Z-O; (b) Z-W5-M; (c) Z-W10-M; (d) Z-W10-U; (e) Z-W5-Ac; (f) HZ; (g) HZ-D1; (h) HZ-D2.....	84
Figura 22 - Ampliações de 50000x das micrografias das amostras dessilicalizadas (a) HZ-D1 e (b) HZ-D2	87
Figura 23 - Espectros de energia dispersiva (EDS) das amostras impregnadas (a) Z-W5-M; (b) Z-W10-M; (c) Z-W10-U; (d) Z-W5-Ac	88
Figura 24 - Mapeamento elementar das amostras impregnadas (a) Z-W5-M; (b) Z-W10-M; (c) Z-W10-U; (d) Z-W5-Ac	89
Figura 25 - Rendimentos da reação de esterificação em quatro temperaturas, utilizando a zeólita original (1:10 ácido oleico:acetato de metila, 10% catalisador (m/m)).....	90
Figura 26 - Curva de rendimento da reação sem catalisador (240 °C, 1:10 ácido oleico:acetato de metila).....	91
Figura 27 - Rendimentos das oito reações com os catalisadores preparados (240 °C, 1:10 ácido oleico:acetato de metila, 10% catalisador (m/m)).....	92
Figura 28 - Cromatogramas das amostras retiradas ao final das reações (t = 6 h) utilizando os catalisadores (a) Z-O e (b) HZ-D2	99
Figura 29 - Frações mássicas dos produtos (isômeros) em cada reação	100
Figura 30 - Perfil temporal das frações mássicas dos isômeros metil oleato e metil elaidato, para todos os catalisadores	101
Figura 31 - Correlação entre área específica dos catalisadores e frações mássicas dos isômeros em cada reação.....	103

Figura 32 - Correlação entre volume de mesoporos dos catalisadores e as frações mássicas dos isômeros em cada reação	103
Figura 33 - Molécula do ácido eláídico	105
Figura 34 - Perfil temporal dos isômeros na reação sem catalisador	106
Figura 35 - Possível mecanismo envolvido na formação dos isômeros metil oleato e metil elaidato	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reação de interesterificação estudada em diferentes condições (comparativo).....	27
Tabela 2 - Catalisadores heterogêneos aplicados na esterificação de ácido oleico (comparativo).....	31
Tabela 3 - Zeólita ZSM-5 aplicada em reações de transesterificação e esterificação (comparativo).....	38
Tabela 4 - WO ₃ como fase ativa sobre diferentes suportes e aplicado em reações de transesterificação e esterificação (comparativo).....	41
Tabela 5 - Nomenclatura das amostras utilizadas e seus respectivos tratamentos	56
Tabela 6 - Frações de ácidos graxos presentes no ácido oleico, obtidas pela caracterização do reagente.....	63
Tabela 7 - Cristalinidade relativa e tamanho médio dos cristalitos calculados para as zeólitas	69
Tabela 8 - Propriedades dos catalisadores determinadas a partir da fisissorção de N ₂	71
Tabela 9 - Relação entre propriedades texturais dos catalisadores e frações mássicas dos isômeros.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AcM	Acetato de metila
AGL	Ácido graxo livre
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CEN	<i>Comité Européen de Normalisation</i>
CR	Cristalinidade relativa
DACG	Diacetilglicerídeos
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EEAG	Éster etílico de ácido graxo
EMAG	Éster metílico de ácido graxo
FAME	<i>Fatty acid methyl ester</i> (éster metílico de ácido graxo)
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier
HZ	Zeólita preparada via troca iônica
HZ-D1	Zeólita preparada via dessilicalização (uma única vez)
HZ-D2	Zeólita preparada via dessilicalização (duas vezes)
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IZA	<i>International Zeolite Association</i>
MADG	Monoacetildiglicerídeo
ME	Metil elaidato
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Metil oleato
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
PROÁLCOOL	Programa Nacional do Alcool
PROBIODIESEL	Programa de Desenvolvimento Tecnológico de Combustíveis Alternativos
PROÓLEO	Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos
TA	Triacetina
t_c	Tamanho médio de cristalito
TG	Triglicerídeo
TPD	Dessorção a temperatura programada
Z-O	Zeólita original / Zeólita de partida
Z-W5-Ac	Zeólita preparada via impregnação mecânica e acidificação (contendo 5% de WO_3)
Z-W5-M	Zeólita preparada via impregnação mecânica (contendo 5% WO_3)
Z-W10-M	Zeólita preparada via impregnação mecânica (contendo 10% WO_3)
Z-W10-U	Zeólita preparada via impregnação com ultrassom (contendo 10% WO_3)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Objetivo	16
1.1.1 Objetivos específicos.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Biodiesel	17
2.2 TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO	19
2.2.1 Matérias-primas.....	19
2.2.2 Transesterificação e Interesterificação	21
2.2.3 Esterificação	29
2.3 Zeólitas e a zeólita ZSM-5.....	33
2.4 Tratamentos pós-síntese em zeólitas.....	39
2.4.1 Impregnação de fase ativa, acidificação e troca iônica	39
2.4.2 Dessilicalização	44
2.5 Conclusão sobre o “estado da arte”	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1 Materiais	52
3.2 Caracterização do ácido oleico	52
3.3 Preparo e Tratamento dos catalisadores.....	53
3.3.1 Calcinação	53
3.3.2 Síntese do ácido tungústico ($WO_3 \cdot 2H_2O$).....	53
3.3.3 Impregnação mecânica.....	54
3.3.4 Impregnação por ultrassom	54
3.3.5 Impregnação mecânica de fase ativa e acidificação	54
3.3.6 Troca iônica.....	55
3.3.7 Dessilicalização	55
3.4 Caracterização dos catalisadores	56
3.4.1 Difração de raios X (DRX)	56
3.4.2 Fisissorção de N_2	57
3.4.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	58
3.4.4 Adsorção de piridina em fase líquida (FTIR – Py) – Caracterização de propriedades de acidez.....	58
3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59
3.5 Reações de esterificação	59
3.6 Quantificação de produtos	61

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1 Caracterização do ácido oleico	63
4.2 Caracterização dos catalisadores	63
4.2.1 Difração de raios X	64
4.2.2 Fisissorção de N ₂	71
4.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR	78
4.2.4 Adsorção de piridina em fase líquida (FTIR – Py) – Caracterização de propriedades de acidez	81
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	83
4.3 Reações de esterificação	89
4.3.1 Efeito da temperatura	89
4.3.2 Rendimentos das reações	91
4.3.3 Distribuição dos produtos	98
4.3.4 Isômeros e propriedades do biodiesel	108
5 CONCLUSÕES	113
6 REFERÊNCIAS	116
APÊNDICES	131

1 INTRODUÇÃO

A demanda energética mundial tem aumentado continuamente, como consequência das crescentes modernização e industrialização, decorrentes do avanço tecnológico e econômico, além do aumento populacional. Por desempenhar um papel fundamental no desenvolvimento socioeconômico, a disponibilidade, geração e consumo de energia estão intimamente ligados ao crescimento mundial. Assim, cada vez mais se torna essencial a geração de energia para o suprimento das necessidades energéticas (YAH; OUMER; IDRIS, 2017; OUMER et al., 2018).

A questão problemática em torno da geração de energia reside nas fontes ainda mais exploradas: os combustíveis fósseis; por não serem renováveis, têm suas reservas finitas e continuamente mais escassas. Além do aspecto limitante ligado à inevitável escassez, também apresentam efeitos negativos sobre o meio ambiente. Na combustão de combustíveis fósseis, são gerados CO, SO₂ e NO_x, causadores do aumento do efeito estufa. Ainda, a geração de CO₂, hidrocarbonetos e material particulado a partir de emissões veiculares contribuem para a deterioração da qualidade do ar (MANSIR et al., 2017; OUMER et al., 2018; MAHMUDUL et al., 2017).

Dentro desse contexto, a busca por fontes alternativas e, especialmente, renováveis, é uma realidade já há algum tempo. Dentre os diversos campos de pesquisa e tecnologias desenvolvidas para a diversificação da matriz energética, o biodiesel possui certo destaque há pelo menos duas décadas, apresentando-se como uma promissora alternativa ao petrodiesel, por possuir características muito semelhantes ao combustível convencional e poder ser utilizado sem que os motores tradicionais de combustão interna necessitem de alterações. O biodiesel, além de ser usado diretamente em sua forma pura, pode ser combinado com o diesel convencional, já que se mistura facilmente em qualquer concentração. De uma maneira geral, a combinação entre biodiesel e petrodiesel (com uma fração de até 20% do biocombustível) é preferível para o uso em motores convencionais, devido à boa lubricidade e ao baixíssimo teor de enxofre dessa combinação (CALERO et al., 2015; KARTHIKEYAN, 2019).

O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais, gordura animal ou óleos vegetais usados, através da reação de triacilglicerídeos (ácidos graxos) presentes na matéria-prima com álcoois de cadeia curta. Essa reação entre triglicerídeos e um álcool é denominada transesterificação e é a rota mais tradicional e difundida para a produção de biodiesel (BERGMANN et al., 2013; FAROBIE; MATSUMURA, 2017). Geralmente, um catalisador homogêneo básico é empregado nas reações de transesterificação, devido à sua maior

atividade e à rápida conversão dos ácidos graxos presentes na matéria-prima oleosa em seus respectivos ésteres alquílicos (GUAN et al., 2009). A partir da transesterificação, além dos ésteres formados (biodiesel), forma-se também glicerol, o que dá origem a duas fases ao final da reação. Com isso, sucessivas lavagens e processos de separação são necessários para a recuperação do biodiesel e remoção completa do glicerol, do excesso de álcool, do catalisador e do sabão formado devido à fração de água presente na matéria-prima oleosa (XIE; WANG, 2013).

Apesar da tecnologia relacionada ao biodiesel se mostrar relativamente desenvolvida, ainda é difícil tornar sua produção competitiva frente ao mercado dos combustíveis, a ponto de concorrer com certa igualdade com o diesel proveniente do petróleo. Essa dificuldade está relacionada diretamente com os custos de produção e operações onerosas que o tornam pouco atrativo economicamente.

O custo de produção do biodiesel pode chegar a quase duas vezes o custo de produção do petrodiesel (MADDIKERI; GOGATE; PANDIT, 2014), o que é atribuído essencialmente ao elevado custo da matéria-prima, que corresponde a aproximadamente 75% do custo total de produção (LIN et al., 2011; MAHMUDUL et al., 2017). Além disso, a produção de glicerol como subproduto é problemática devido à sua impureza e à grande quantidade produzida (cerca de 10 kg a cada 100 kg de biodiesel), o que torna seu preço no mercado cada vez menor (LEONETI; ARAGÃO-LEONETI; DE OLIVEIRA, 2012).

Dados os problemas relacionados à produção de biodiesel que o tornam menos atrativo, a pesquisa por rotas alternativas tem buscado, essencialmente, diminuir os custos relacionados às matérias-primas e estabelecer rotas em que não haja a formação de glicerol e que não sejam necessários sucessivos e onerosos processos de separação.

A utilização de matérias-primas baratas tem sido amplamente proposta em substituição aos óleos refinados tradicionalmente utilizados (DOS SANTOS et al., 2017). Essas matérias-primas alternativas são, em geral, óleos vegetais não comestíveis e não refinados que apresentam elevada acidez, ou seja, compostos de triglicerídeos e uma elevada fração de ácidos graxos livres. A utilização desses óleos como matéria-prima da transesterificação alcalina homogênea é inviabilizada justamente por sua carga ácida que, na presença do catalisador básico, favorece a reação de saponificação, dificultando a separação dos produtos e reduzindo o rendimento da produção do biodiesel (MANSIR et al., 2017; MARDHIAH et al., 2017). Ao se utilizar óleos com acidez elevada, o emprego de catalisadores ácidos é necessário para que os ácidos graxos livres se convertam nos ésteres para formar o biodiesel através da esterificação (ácido graxo + álcool) dos mesmos. Geralmente, catalisadores

homogêneos ácidos são aplicados para a conversão dessas matérias-primas (HYKKERUD; MARCHETTI, 2016).

No sentido de se evitar a coprodução de glicerol, a utilização de carbonato de dimetila ou acetato de metila como substituintes do metanol tem sido proposta recentemente (MARX, 2016). A chamada reação de interesterificação, entre acetato de metila e triglicérides, vem sendo estudada tanto sob condições supercríticas (GOEMBIRA; SAKA, 2015; DONÁ et al., 2013) quanto com o uso de catalisadores heterogêneos (RIBEIRO et al., 2017; SIMÕES et al., 2020). Assim como na transesterificação, ao se empregar óleos com maior acidez, a utilização de catalisadores ácidos também se faz necessária na interesterificação. Dessa forma, ocorre a esterificação dos ácidos graxos livres, ao reagirem com o acetato de metila.

Na esterificação de ácidos graxos com acetato de metila, são formados os ésteres correspondentes e ácido acético como subproduto (MARX, 2016). Por não haver a formação de glicerol ou qualquer subproduto que possa inviabilizar o processo, o estudo da esterificação de ácidos graxos com acetato de metila é bastante interessante no contexto da produção de biodiesel. O ácido oleico, em particular, é um ácido graxo que está presente em grande proporção em matérias-primas de baixo custo (mais ácidas), o que o torna um reagente preferencial no estudo de reações de esterificação (OLIVEIRA et al., 2010). Na caracterização de óleos vegetais ácidos não comestíveis e óleos residuais disponíveis na literatura, encontra-se a fração de ácido oleico presente na matéria-prima variando, em grande parte, entre 30% e 75% aproximadamente (WANG et al., 2017; ALESSIO et al., 2017; AVHAD; MARCHETTI, 2015).

Além da substituição de matérias-primas e reagentes, a preferência pela aplicação da catálise heterogênea em substituição à homogênea é também interessante. Os catalisadores heterogêneos podem ser facilmente removidos/separados, recuperados e, possivelmente, reutilizados ao final da reação. Isso evita as custosas operações de separação, purificação e de tratamento de efluentes que são inerentes à utilização dos tradicionais catalisadores homogêneos (KAUR; ALI, 2015). A ZSM-5 é um catalisador sólido ácido que possui um amplo campo de aplicações e, devido à sua versatilidade, há bastante tempo é utilizada em diversos setores da indústria. Justamente por sua versatilidade, propriedades únicas e estabilidade, alguns trabalhos recentes mostram a ZSM-5 como um catalisador em potencial a ser aplicado e explorado em reações de esterificação (COSTA et al., 2012; VIEIRA et al., 2013; VIEIRA et al., 2015; VIEIRA et al., 2017). Esses trabalhos são exemplos que demonstram as diferentes modificações que podem ser aplicadas às zeólitas, além de rendimentos consideráveis terem sido alcançados.

Neste contexto, este trabalho propõe a avaliação da eficiência da zeólita ZSM-5 comercial, em sua forma original e modificada, como catalisador heterogêneo da reação entre ácido oleico e acetato de metila. Foram propostas diversas modificações sobre a forma original da zeólita, a fim de se avaliar de que forma essas mudanças influenciam nas propriedades do catalisador, no rendimento da reação e na distribuição de produtos. Ao contrário da interesterificação, a reação entre ácidos graxos livres (como o ácido oleico) e acetato de metila foi pouco explorada e torna-se importante dentro do contexto da pesquisa e da produção de biodiesel. Além disso, a aplicação da ZSM-5 em reações de esterificação utilizando-se acetato de metila é pioneira.

1.1 OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é promover diferentes modificações pós-síntese sobre a zeólita comercial ZSM-5, a fim de avaliar como suas propriedades são influenciadas por esses tratamentos. Pretende-se também avaliar como as mudanças promovidas podem influenciar na atividade catalítica da zeólita, aplicada na reação de esterificação do ácido oleico com acetato de metila, e na distribuição de seus produtos: metil oleato (*cis*) e metil elaidato (*trans*).

1.1.1 Objetivos específicos

Tendo em vista o objetivo geral deste trabalho, podem ser delineados os seguintes objetivos específicos:

- Promover modificações através de tratamentos pós-síntese (impregnação de fase ativa, acidificação, troca iônica e dessilicalização) em zeólita ZSM-5 comercial de alta razão Si/Al;
- Caracterizar os catalisadores preparados quanto às suas propriedades físico-químicas;
- Avaliar as influências dos tratamentos pós-síntese sobre as propriedades físico-químicas da zeólita;
- Avaliar a atividade dos diferentes catalisadores modificados na reação de esterificação do ácido oleico com acetato de metila, em reator batelada;
- Avaliar a influência das modificações e, conseqüentemente, das diferentes propriedades do catalisador, sobre o rendimento e distribuição dos produtos da reação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

O biodiesel é um combustível derivado de fontes renováveis como óleos vegetais (novos ou reaproveitados) e gordura animal, sendo os óleos vegetais refinados as matérias-primas mais utilizadas. Do ponto de vista químico e de composição, o biodiesel é definido como uma mistura de ésteres mono alquílicos de ácidos graxos. Em comparação ao diesel proveniente do petróleo, o biodiesel apresenta vantagens, pois é renovável, menos tóxico, biodegradável, livre de frações de enxofre e tem uma ação muito menos nociva sobre o ar (geração de material particulado, hidrocarbonetos não queimados, monóxido de carbono e sulfatos) em comparação ao diesel convencional, além de poder ser usado nos motores de ignição por compressão sem a necessidade de grandes modificações (BERGMANN et al., 2013; VELJKOVIĆ; AVRAMOVIĆ; STAMENKOVIĆ, 2012; ATADASHI et al., 2013). Ademais, em relação às propriedades relacionadas à eficiência como combustível propriamente dito, o biodiesel possui, ainda, outros aspectos vantajosos: um poder calorífico comparável ao diesel de petróleo, maior eficiência de combustão, maior ponto de fulgor, maior número de cetano e maior lubrificidade, o que pode prolongar a vida útil do motor onde é utilizado (CALERO et al., 2015; ALABA et al., 2016).

A ideia e tentativas de se utilizar óleos vegetais como combustíveis data da mesma época em que Rudolf Diesel desenvolveu o motor de ignição por compressão. O inventor empregou óleo de amendoim como combustível em 1893, observando o pleno funcionamento do motor. Ainda nas décadas de 1930 e 1940, os óleos vegetais eventualmente foram empregados como combustíveis. No entanto, o uso direto dos óleos é limitado por sua alta viscosidade. Mais recentemente, devido ao aumento dos preços dos combustíveis tradicionais, aliado à crescente escassez dos mesmos e à maior preocupação com questões ambientais, a exploração de óleos vegetais para produção de biodiesel passou a ganhar destaque (MA; HANNA, 1999; KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2005; SINGH; SINGH, 2010).

No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão responsável pela regulação das atividades relacionadas às indústrias de combustíveis nacionais, entre eles, as de biodiesel. É responsabilidade da ANP, especificar e normatizar os padrões de qualidade requeridos para a comercialização do biodiesel, além de fiscalizar o cumprimento das regulamentações.

A Lei 11.097/2005 é a legislação responsável por definir formalmente o biodiesel no país, além de dispor sobre a introdução deste biocombustível na matriz energética brasileira. De um ponto de vista mais técnico, as resoluções da ANP são as responsáveis por ditar os padrões de qualidade já mencionados. Essas especificações são orientadas e definidas pela Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014 e pela Resolução ANP nº 51 de 25/11/2015, através do emprego das normas nacionais da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e das normas internacionais da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), da *International Organization for Standardization* (ISO) e do *Comité Européen de Normalisation* (CEN).

As normas adotadas estabelecem os parâmetros de padronização e controle de qualidade do biodiesel, especificando as diretrizes e requisitos das inúmeras propriedades do biocombustível. Tanto a norma estadunidense quanto a europeia ditam os padrões de propriedades como densidade, viscosidade, *cloud point* (“ponto de nuvem”), número de cetano, ponto de fulgor (*flash point*) e estabilidade oxidativa, por exemplo (CASA; RAMOS; PÉREZ, 2013b). Algumas das especificações referem-se a questões relacionadas à qualidade de produção do biodiesel (condições de reação e armazenamento, por exemplo) enquanto outras são diretamente dependentes da composição do mesmo: número de cetano, viscosidade, estabilidade oxidativa e propriedades de fluxo a frio (KNOTHE, 2008). Ao longo dos anos, segundo a ANP, a especificação do biodiesel vem sendo aprimorada continuamente, o que contribui para seu alinhamento com os padrões internacionais e adequação da sua qualidade de acordo com as condições do mercado nacional.

O Brasil, historicamente, mostrou-se aberto ao desenvolvimento e incentivo a fontes de energia renováveis, através, especialmente, de programas governamentais. A partir década de 1970, com a crise do petróleo, os programas de biocombustíveis ganharam um impulso inicial com a criação do PROÁLCOOL (Programa Nacional do Álcool) em 1975, que propunha e estimulava a substituição dos combustíveis derivados do petróleo por etanol, além do estímulo à produção do álcool; e com a criação do PROÓLEO (Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos) em 1980, que pretendia gerar uma produção excedente de óleos vegetais e tornar os custos de produção de biocombustíveis competitivos com o mercado do petróleo. De uma maneira geral, o PROÁLCOOL foi bem sucedido e até hoje continua sendo implementado e aprimorado, enquanto o PROÓLEO acabou sendo abandonado em 1986 quando os preços do petróleo voltaram a diminuir (DE OLIVEIRA; COELHO, 2017).

Em relação ao biodiesel, dois programas foram fundamentais para o desenvolvimento e estímulo à produção desse combustível: o PROBIODIESEL (Programa de Desenvolvimento Tecnológico de Combustíveis Alternativos), criado em 2002, e o PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel), criado em 2005 através da Lei 11.097 já mencionada. A criação do PNPB também está relacionada a políticas de inclusão social e desenvolvimento regional, através do fortalecimento da agricultura familiar, além de promover uma política de sustentabilidade ambiental e a viabilidade econômica da indústria (DE OLIVEIRA; COELHO, 2017).

Um dos pontos importantes do PNPB foi o estabelecimento do percentual mínimo de biodiesel a ser adicionado ao petrodiesel. A partir de 2008, a adição de 2% de biodiesel tornou-se legalmente obrigatória e, ao longo dos anos, essa fração obrigatória aumentou continuamente. A crescente obrigatoriedade contribuiu em grande escala para o aumento da produção de biodiesel no Brasil, mostrando a relação direta entre a produção e as políticas governamentais. Entretanto, segundo os últimos boletins da ANP emitidos em 2017, a capacidade de produção é muito maior que a quantidade produzida, deixando claro que o mercado visa apenas atender às demandas compulsórias justamente devido à falta de competitividade com o diesel de petróleo. Apesar disso, o Brasil passou a ser, nos últimos anos, o segundo maior produtor mundial de biodiesel, estando atrás apenas dos Estados Unidos o que é justificado especialmente pelos aumentos no percentual obrigatório (ANP, 2019; DE OLIVEIRA; COELHO, 2017).

2.2 TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO

2.2.1 Matérias-primas

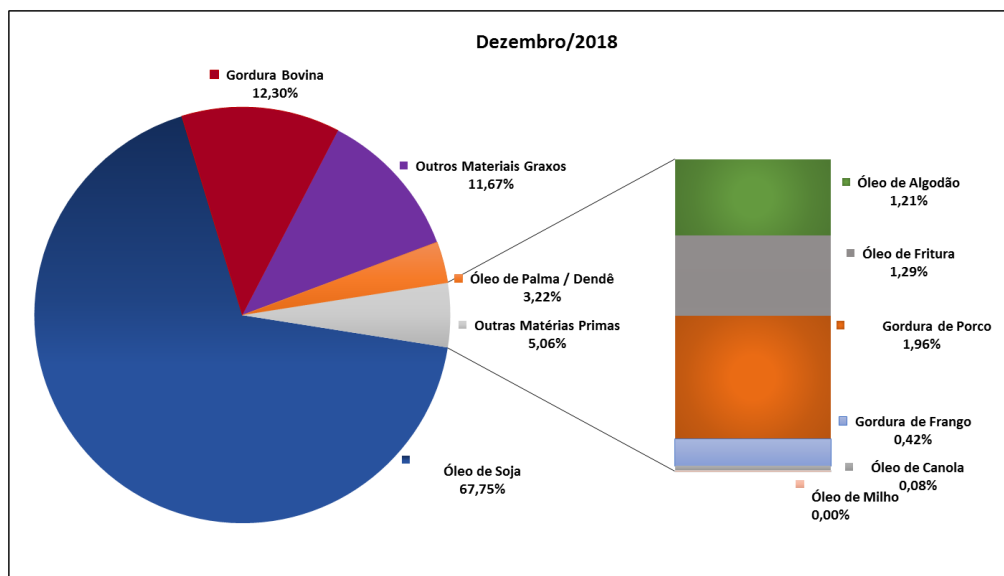
O biodiesel pode ser produzido a partir das mais variadas matérias-primas lipídicas (contendo glicerídeos) de origem vegetal ou animal. As matérias-primas típicas utilizadas na produção do biocombustível são óleos comestíveis refinados, óleos não comestíveis e algas. Mais de trezentas matérias-primas já foram identificadas como possíveis produtoras de biodiesel. Os óleos vegetais são as fontes mais comuns, dentre eles os óleos de soja, girassol, canola e milho (AVHAD; MARCHETTI, 2015; AL-SAKKARI et al., 2017; SHAHID; JAMAL, 2011).

Idealmente, a escolha da matéria-prima deve basear-se em minimizar os custos de produção e a disponibilidade de produção em larga escala. Os óleos vegetais refinados são

matérias-primas preferidas por não possuírem elevados níveis de acidez e impurezas que dificultam a sua conversão em biodiesel e o processo produtivo. No entanto, essas matérias-primas têm custo elevado, o que contribui significativamente para o encarecimento do processo de obtenção do biodiesel. As gorduras animais, geralmente apontadas como uma das matérias-primas disponíveis, não foram amplamente exploradas e têm sua aplicação dificultada por se apresentar no estado sólido a temperatura ambiente, devido à presença predominante de ácidos graxos saturados (SINGH; SINGH, 2010; MA; HANNA, 1999).

A seleção da matéria-prima se dá, em grande parte, de acordo com as condições climáticas e geográficas de cada região, além do ponto de vista econômico e de disponibilidade. Nos Estados Unidos, o óleo de soja é a fonte mais empregada; na Europa e em países tropicais, no entanto, o óleo de canola é a matéria-prima usualmente utilizada (SINGH; SINGH, 2010). No Brasil, o óleo de soja é mais amplamente empregado na produção de biodiesel em uma maior escala, como pode ser observado na Figura 1. A utilização dessa matéria-prima na produção nacional é justificada pelo fato da soja ter uma cadeia de produção organizada e ser uma das culturas de maior sucesso dentro do contexto do agronegócio brasileiro em larga escala, além de ter se adaptado às diferentes regiões do território nacional (BERGMANN et al., 2013).

Figura 1 - Perfil das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil, em dezembro de 2018



Fonte: Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2018).

O elevado custo das matérias-primas mais populares é a principal desvantagem relacionada à atual produção de biodiesel. O fato de o biocombustível ser obtido a partir de fontes passíveis de consumo humano também é uma questão a ser trabalhada. Isso porque há uma competição inerente entre os óleos destinados à alimentação e os destinados à produção de biodiesel, do ponto de vista de preços e de terras cultiváveis, devido à considerável quantidade de óleos comestíveis sendo utilizada na produção do biocombustível (CAMPANELLI; BANCHERO; MANNA, 2010). Assim, uma parte importante das pesquisas relacionadas ao biodiesel tem se voltado à busca e à exploração de matérias-primas alternativas, para se reduzir os custos envolvidos e superar a questão da competição entre fontes.

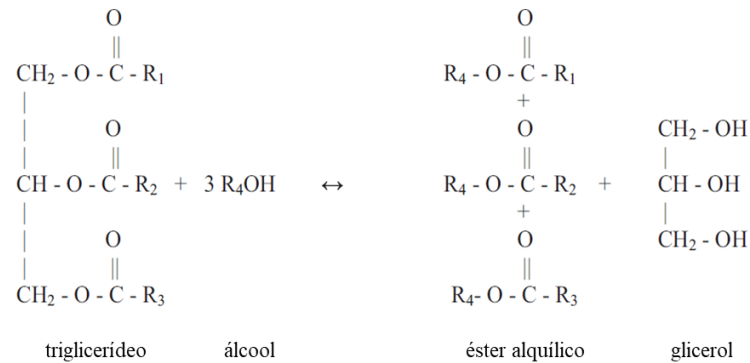
Nesse contexto, a utilização de óleos residuais (reaproveitados após o uso) como matérias-primas tem ganhado espaço por seu baixo custo. Além desses, óleos não comestíveis provenientes de plantas ainda pouco exploradas também se mostram como uma alternativa em potencial, onde pode-se destacar o óleo da semente de pinhão-manso (*Jatropha curcas*), óleo de jojoba, óleo de karanja (*Milletia pinatta*) e óleo de linho (*Linum usitatissimum*), por exemplo (MADDIKERI; PANDIT; GOGATE, 2013; AVHAD; MARCHETTI, 2015). No contexto nacional de fontes alternativas, Bergmann et al. (2013) apresentaram diferentes matérias-primas que podem ser exploradas como alternativas ao óleo de soja, onde o óleo de palma (dendê), que já é utilizado na Europa e na Ásia, surge como a principal alternativa para o futuro. Além desse, espécies já conhecidas, mas pouco exploradas na produção de biodiesel, como o girassol, e espécies ainda pouco conhecidas, como a macaúba, também são apontadas como alternativas em potencial.

2.2.2 Transesterificação e Interesterificação

A transesterificação é a rota de produção de biodiesel mais tradicionalmente empregada para a obtenção do combustível em escala industrial. Também chamada de alcoólise, trata-se de uma reação em etapas reversíveis entre triglicerídeos de ácido graxo e um álcool de cadeia curta, preferencialmente, mas não obrigatoriamente, na presença de um catalisador, dando origem a uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (ABBASZADEH et al., 2012; SCHÜCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998). A reação completa ocorre em três etapas, sendo que em cada uma delas, progressivamente, um éster e um intermediário são formados: inicialmente, triglicerídeos são convertidos em diglicerídeos, que se convertem em monoglicerídeos que, por sua vez, dão origem ao glicerol. Ao fim da

reação, tem-se uma mistura de três ésteres alquílicos e glicerol (MA; HANNA, 1999). A Figura 2 ilustra a reação global da transesterificação, onde fica claro que para a completa conversão de 1 mol de triglicerídeo são necessários, estequiometricamente, 3 mols de álcool (SCHÜCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

Figura 2 - Reação global de transesterificação



Fonte: Adaptado de Atadashi et al. (2013).

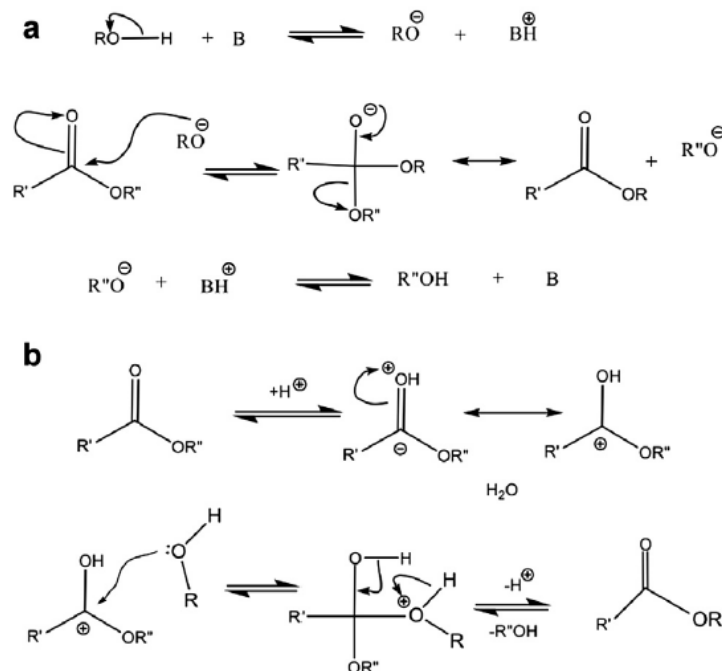
Tanto o metanol quanto o etanol podem ser empregados na transesterificação, dependendo, essencialmente, de sua disponibilidade. No entanto, na maioria das aplicações, metanol é o álcool preferido, especialmente por suas propriedades físico-químicas (polaridade e menor cadeia), baixo custo e alta reatividade (MA; HANNA, 1999). Dependendo de qual álcool é utilizado, os ésteres de ácidos graxos produzidos definem-se como metílicos (EMAG ou FAME, do inglês *fatty acid methyl esters*) ou etílicos (EEAG ou FAEE, do inglês *fatty acid ethyl esters*). Uma vez que as reações são reversíveis, independentemente do reagente empregado, um excesso de álcool deve ser adicionado ao sistema para o deslocamento do equilíbrio termodinâmico da reação no sentido da formação dos ésteres (DEMIRBAS, 2005).

A fim de acelerar a reação, a adição de catalisadores é geralmente necessária. Catalisadores ácidos ou básicos, tanto homogêneos quanto heterogêneos, além de enzimas, podem ser empregados na transesterificação. De uma maneira geral, os catalisadores homogêneos (ácidos e básicos) são mais empregados, havendo uma aplicação muito mais ampla dos catalisadores alcalinos, especialmente hidróxidos de sódio e potássio (SUPPES et al., 2004). A seleção de um catalisador básico ou ácido para reação de transesterificação se baseia particularmente na composição e natureza da matéria-prima utilizada: a catálise alcalina é mais adequada quando se tem uma pequena fração de ácidos graxos livres (AGL) na matéria-prima, enquanto que para matérias-primas oleosas ácidas (com maiores frações de

AGL) a aplicação de catalisadores ácidos é mais conveniente (AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018).

Os mecanismos da transesterificação em meio ácido e alcalino distinguem-se, conforme ilustra a Figura 3. Na catálise ácida, ocorre, inicialmente, a protonação do grupo carbonila dos triglicerídeos pela ação do íon hidrônio, seguindo-se com o ataque do álcool ao carbono protonado para a formação de um intermediário tetraédrico instável. Em reações conduzidas em meio básico, forma-se um íon alcóxido a partir do álcool, que promove um ataque nucleofílico sobre o grupo carbonila dos triglicerídeos, formando o intermediário tetraédrico. Igualmente nas duas rotas, a formação do intermediário tetraédrico é o primeiro passo para a quebra da molécula de triglicerídeo, seguido pela quebra do intermediário em diglicerídeo e éster de ácido graxo e pela recuperação do catalisador via transferência de próton. Essa sequência ocorre para a quebra de cada molécula de ácido graxo e a consequente formação de ésteres de ácidos graxos e glicerol (ARANSIOLA et al., 2014).

Figura 3 - Mecanismo da transesterificação em meio (a) básico e (b) ácido



Fonte: Aransiola et al. (2014).

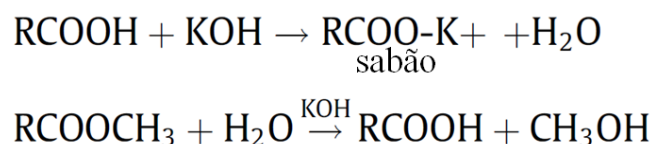
Os mecanismos de reação descritos para a catálise homogênea (Figura 3) são válidos também para a compreensão das reações conduzidas com catalisadores heterogêneos, uma vez que há similaridades nos dois sistemas. Tanto em meio ácido quanto básico, os mecanismos da catálise heterogênea seguem os princípios da homogênea, com a diferença da ocorrência

das etapas de adsorção e dessorção dos componentes nos sítios ativos do sólido para a formação dos intermediários reacionais. (ARANSIOLA et al., 2014).

As reações de transesterificação podem ocorrer também na ausência de catalisadores, em condições supercríticas. A obtenção de altas taxas de conversão em tempos menores é possível com metanol supercrítico, além de não haver a geração de resíduos, uma vez que não há a presença de um catalisador, facilitando, então, as etapas de separação e purificação posteriores. Ainda assim, o glicerol continua sendo formado em condições supercríticas e necessita ser separado do biodiesel. Apesar da ausência do catalisador facilitar as operações de separação e purificação, a aplicação das condições supercríticas (altas temperatura e pressão) é limitada, já que o gasto energético e o custo de equipamentos específicos tornam-se maiores (SAKA; KUSDIANA, 2001; LEE; SAKA, 2010).

Apesar de sua ampla aplicação, por proporcionar altas taxas de conversão em condições brandas e em menor tempo, a rota de produção de biodiesel via transesterificação alcalina homogênea apresenta limitações consideráveis. Isso se deve à sensibilidade do processo à presença de ácidos graxos livres (AGL) e água na matéria-prima: as frações de AGL e água devem manter-se limitadas em 0,5% (m/m) e 0,1% (m/m), respectivamente. Concentrações maiores de AGL favorecem a ocorrência da reação de saponificação; similarmente, a presença de maiores frações de água favorece a hidrólise dos ésteres, que são convertidos em AGL, e a redução da atividade do catalisador (Figura 4). Esses dois fatores são, portanto, responsáveis pela queda de rendimento do processo. Além de rendimentos menores devido à degradação dos produtos, a formação de sabão aumenta a viscosidade da mistura de espécies formadas e dificulta consideravelmente a separação de biodiesel e glicerol, tornando as operações de lavagem e separação de fases onerosas e, por vezes, impraticáveis (GUAN et al., 2009; MA; HANNA, 1999).

Figura 4 - Reações de saponificação e hidrólise na presença de catalisador homogêneo básico



Fonte: Adaptado de Guan et al. (2009).

Como alternativa à catálise alcalina homogênea, catalisadores homogêneos ácidos (ácidos sulfúrico, clorídrico, sulfônico e fosfórico, por exemplo) também encontram aplicações, especialmente quando se utilizam matérias-primas ácidas com maiores frações de

AGL, que possuem qualidade inferior e são mais baratas. Os catalisadores homogêneos ácidos são tolerantes à presença de AGLs, porém bastante sensíveis à presença de água, que pode afetar significativamente os rendimentos (AVHAD; MARCHETTI, 2015; ARANSIOLA et al., 2014). A transesterificação catalisada por via ácida inicia misturando-se o óleo diretamente com o álcool acidificado, para que transesterificação e separação ocorram em uma só etapa, com o metanol atuando como agente esterificante e como solvente (ABBASZAADEH et al., 2012). Devido à maior acidez nas matérias-primas de baixo custo, a formação de ésteres é conduzida também pela reação de esterificação entre os ácidos graxos e o álcool.

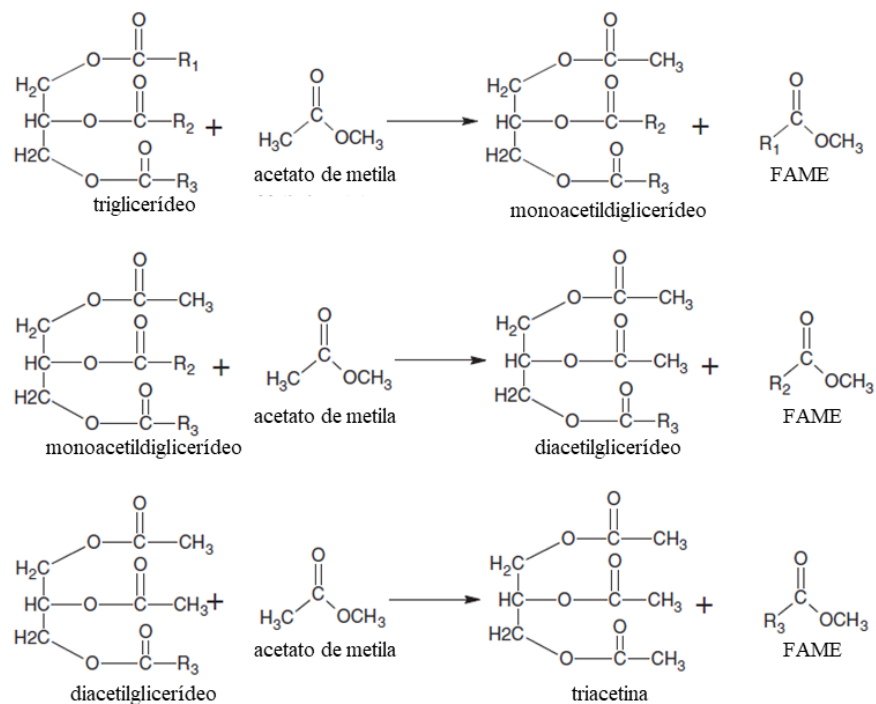
Apesar dos catalisadores ácidos serem efetivos para a conversão de triglicerídeos, a reação via catálise homogênea ácida é bastante lenta, o que exige a aplicação de temperaturas mais altas, maiores concentrações de catalisador e um maior excesso de álcool, para que o tempo da reação possa ser reduzido e maiores conversões sejam alcançadas (ABBASZAADEH et al., 2012; GUAN et al., 2009; ARANSIOLA et al., 2014). Além de condições reacionais mais severas, o uso de catalisadores ácidos homogêneos requer a utilização de equipamentos resistentes à corrosão devido à acidez elevada e etapas de separação e neutralização, além de ser responsável pela geração de uma grande quantidade de efluentes contaminados (HYKKERUD; MARCHETTI, 2016). A fim de contornar essas desvantagens, o uso combinado de catalisadores em um processo em duas etapas é uma alternativa: em matérias-primas ácidas, inicialmente faz-se uma esterificação dos ácidos graxos na presença de um catalisador ácido, seguida de transesterificação dos triglicerídeos em presença de um catalisador alcalino (MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013).

Tanto a transesterificação homogênea em meio alcalino quanto em meio ácido apresentam limitações. Além do alto custo das matérias-primas (óleos vegetais refinados) e das custosas operações de separação e purificação dos produtos, o que provavelmente torna o processo de produção de biodiesel menos atrativo economicamente é a formação excessiva de glicerol como coproduto. Apesar de possuir valor de mercado e poder ser empregado na produção da glicerina, o glicerol cru precisa passar por processos de purificação e refino, que envolvem certa complexidade e gastos consideráveis (SAKA; ISAYAMA, 2009; AYOUB; ABDULLAH, 2012). A grande quantidade de glicerol formada a cada ciclo de reação (10 – 12% m/m do produto total) (KARINEN; KRAUSE, 2006; CALERO et al., 2015) aliada ao estímulo à produção do biocombustível, através de incentivos e programas governamentais, foram fatores determinantes para que ocorresse uma oferta excessiva de glicerol e uma

consequente desvalorização e saturação do mercado, prejudicando também o mercado e custos de produção do biodiesel (MARX, 2016; AYOUB; ABDULLAH, 2012).

Como alternativa à transesterificação para contornar a questão da excessiva quantidade de glicerol produzida, novas rotas de produção de biodiesel têm sido propostas. Uma delas propõe a substituição do metanol, usualmente empregado como agente esterificante, pelo acetato de metila. A reação entre triglicerídeos e acetato de metila é denominada interesterificação e consiste em três etapas reacionais reversíveis consecutivas: os triglicerídeos (TG) são convertidos em monoacetildiglicerídeos (MADG), que se convertem em diacetilglicerídeos (DACG) e, por fim, estes se convertem em triacetina (TA). A cada etapa, uma molécula de éster metílico de ácido graxo (EMAG) é formada (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2013b). A Figura 5 ilustra as três etapas da interesterificação.

Figura 5 - Reação de interesterificação em suas três etapas



Fonte: Adaptado de Maddikeri, Pandit e Gogate (2013).

Diferentemente da transesterificação, a formação do coproduto da interesterificação é um ponto positivo dessa rota reacional. A triacetina obtida na reação entre triglicerídeos e acetato de metila possui um valor agregado superior ao glicerol, possuindo diferentes aplicações na indústria, como plastificante na indústria farmacêutica e como aromatizante na indústria alimentícia, por exemplo. Além disso, ainda é vantajosa por ser reconhecidamente um aditivo que confere uma melhora na viscosidade e nas propriedades de fluxo a frio (*cold*

flow properties) do biodiesel. Pela relação estequiométrica da reação, 20% do produto final será a triacetina formada. Uma vez que é completamente miscível na mistura de ésteres, a triacetina não precisa ser removida, dispensando as etapas de separação e purificação, o que contribui para a redução dos custos finais de produção (MARX, 2016; CASAS et al., 2010).

Da mesma forma como na rota tradicional da transesterificação, ao se utilizar óleos com acidez mais elevada, além de os triglicerídios reagirem com o acetato de metila, ocorre também a esterificação dos ácidos graxos livres presentes na matéria-prima. Estes, ao reagirem com o acetato de metila, convertem-se em seus ésteres correspondentes, paralelamente à interesterificação propriamente dita. Há, ainda, a formação de ácido acético como subproduto. Assim, devido à presença dessas maiores frações de ácidos graxos livres, a formação dos ésteres que compõem o biodiesel é também conduzida, em parte, por reações de esterificação.

A reação de interesterificação foi explorada em diferentes condições e com o uso de diferentes matérias-primas, com propostas baseadas em catálise enzimática, condições supercríticas, além de catálise homogênea e heterogênea. A Tabela 1 apresenta alguns trabalhos em que a interesterificação foi estudada, com as respectivas condições reacionais aplicadas e os melhores resultados de rendimentos encontrados na obtenção de ésteres (FAME) e triacetina (TA).

Tabela 1 - Reação de interesterificação estudada em diferentes condições (comparativo)

Matéria-prima	Catálise	Melhores condições e resultados	Referência
Óleo de girassol	Alcalina homogênea (CH ₃ OK, KOH, polietilenoglicolato)	76,9% FAME e 8,4% TA – 50 °C, 1:50 (óleo:AcM), 0,2% catalisador (m/m)	Casas, Ramos e Pérez (2011)
Óleo de oliva	Enzimática (<i>Candida antarctica</i>)	80% FAME + TA – 1:20 (óleo:AcM), 8% enzima (m/m), em 72 h	Usai et al. (2010)
Óleo de canola	Condições supercríticas	96,7% FAME + 8,8% TA – 350 °C, 1:42 (óleo:AcM), em 45 min	Goembira e Saka (2013)
Óleo de soja/óleo de macaúba	Condições supercríticas	83% FAME – 325 °C, 1:5 (óleo:AcM), em 45 min	Doná et al. (2013)
Óleo de macaúba	Ácida heterogênea (γ-Al ₂ O ₃ , HY, NbOPO ₄ , Nb ₂ O ₅)	52,49% FAME + TA (γ-Al ₂ O ₃) e 49,78% FAME + TA (NbOPO ₄) – 250 °C, 1:30 (óleo:AcM), 5% catalisador (m/m)	Ribeiro et al. (2017)

Tabela 1 - Reação de interesterificação estudada em diferentes condições (comparativo)

			(continuação)
Matéria-prima	Catálise	Melhores condições e resultados	Referência
Óleo de macaúba	Condições supercríticas	81,2% FAME – 320 °C e 20 MPa, 1:1 (óleo:AcM)	Visioli et al. (2018)
Óleo de macaúba	γ -Al ₂ O ₃ (0,85 mm – 1 mm)	60,24% FAME e 2,76% TA – 275 °C e 20 MPa, 1:2,5 (óleo:AcM), $t_{\text{residência}} = 20$ min	Visioli, Castilhos e Silva (2019)
Óleo de soja	Heterogênea (HY, óxidos metálicos, hidrotalcitas)	61,74% FAME e 6,81% TA – 325 °C, 1:40 (óleo:AcM), 5% catalisador (m/m)	Simões et al. (2020)

De uma maneira geral, resultados satisfatórios foram obtidos nas diferentes condições reacionais exploradas nos trabalhos citados, com rendimentos consideráveis de ésteres de ácidos graxos e de triacetina. Isso evidencia a aplicabilidade do acetato de metila como agente esterificante e aponta para a possibilidade da sua exploração em reações semelhantes, dentro do contexto da produção do biodiesel.

Apesar dos bons resultados obtidos através das diferentes condições reacionais da interesterificação, convém observar que as rotas propostas apresentam fatores limitantes e que as tornam, por enquanto, pouco atrativas do ponto de vista de produção em maior escala. A utilização de catalisadores homogêneos na interesterificação está atrelada, de qualquer forma, às etapas de separação e purificação posteriores, já que os produtos e o catalisador estão misturados em uma mesma fase. A interesterificação enzimática é vantajosa por poder ser realizada em condições moderadas de temperatura e promover conversões consideráveis, no entanto, requer longos tempos de reação e está associada a um alto custo operacional. De maneira semelhante, a interesterificação em condições supercríticas possibilita rendimentos altos desde que altas temperaturas e pressões sejam aplicadas ao sistema reacional. Essas condições severas, além de elevar o gasto/custo energético, são responsáveis por promover a degradação térmica dos componentes (MADDIKERI; PANDIT; GOGATE, 2013; MARX, 2016).

Possivelmente, a aplicação de catalisadores heterogêneos na interesterificação é a rota com menos pontos negativos. As condições reacionais geralmente são mais brandas e rendimentos satisfatórios podem ser alcançados em tempos de reação mais curtos. Mesmo que a atividade catalítica seja menor, a utilização dos catalisadores contribui para a minimização da geração de efluentes, já que etapas de e purificação são evitadas, além de possibilitar a fácil separação dos próprios catalisadores do meio reacional. Com isso, os catalisadores

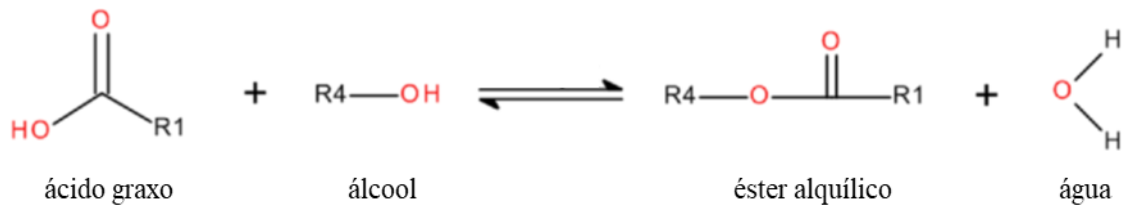
heterogêneos podem, ao serem separados dos produtos, ser aplicados em novos ciclos de reação sem perda expressiva de atividade.

2.2.3 Esterificação

Conforme já mencionado, as reações de esterificação podem ocorrer ao longo da transesterificação e na interesterificação de maneira simultânea, quando matérias-primas oleosas com maiores frações de ácidos graxos livres forem empregadas. Uma vez que o uso de tais matérias-primas é limitado dentro da rota tradicional de produção de biodiesel (via catálise alcalina homogênea) pela provável ocorrência de reações de saponificação, o estudo da produção de ésteres alquílicos via esterificação de ácidos graxos tem grande relevância, dentro do contexto de pesquisa de métodos alternativos para produção de biodiesel. Isso porque as matérias-primas ácidas apresentam um custo muito inferior aos óleos refinados usualmente empregados na transesterificação e são alternativas promissoras para tornar a produção do biocombustível mais barata, competitiva frente ao mercado e sustentável (MARCHETTI; ERRAZU, 2008b; MARX, 2016; DAL POZZO et al., 2019).

Uma reação de esterificação é, essencialmente, definida como a formação de ésteres a partir de ácidos graxos livres. Na presença de um catalisador ácido e de um álcool de cadeia curta como agente esterificante, o ácido graxo reage para formar seu éster alquílico correspondente e água como subproduto (VIEIRA et al., 2013), conforme mostra a Figura 6. De acordo com a estequiometria da esterificação, para cada molécula de ácido graxo é formada uma molécula de éster e uma molécula de água. Em comparação com a transesterificação de triglicerídeos, a esterificação é tida como uma reação mais rápida, por acontecer em uma única etapa, ao contrário da transesterificação que ocorre em três etapas consecutivas para a formação dos ésteres alquílicos (ARANDA et al., 2009). Sendo a reação de esterificação um processo reversível, a presença do catalisador ácido atua tanto na catálise da reação direta quanto da reação inversa (hidrólise). Por isso, apesar da estequiometria, o emprego de um excesso de álcool é necessário, a fim de se deslocar o equilíbrio no sentido da reação direta (NANDIWALE et al., 2013; MARCHETTI; ERRAZU, 2008a).

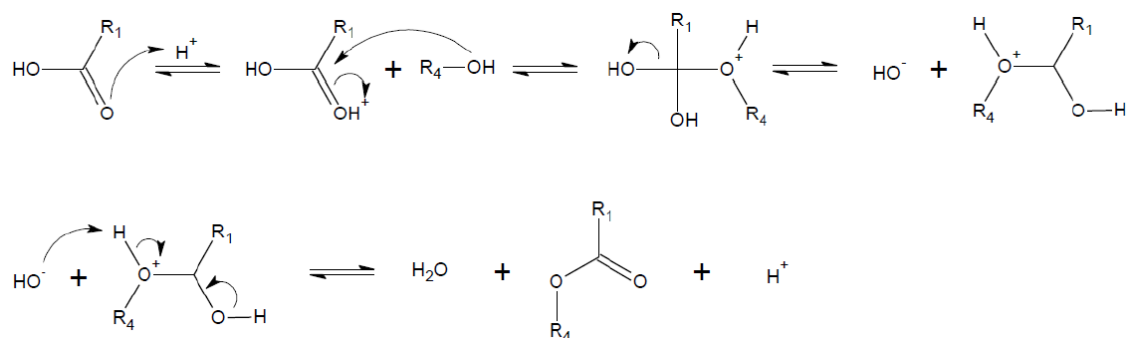
Figura 6 - Reação de esterificação entre ácido graxo e álcool



Fonte: Adaptado de Hykkerud e Marchetti (2016).

Quando exploradas, as reações de esterificação de ácidos graxos são conduzidas com catalisadores ácidos homogêneos. O mecanismo envolvido na esterificação em meio ácido, apresentado na Figura 7, envolve inicialmente a protonação do grupo carbonila do ácido graxo por um ácido de Brønsted, o que leva à formação de um carbocátion. Na sequência, esse carbocátion sofre um ataque nucleofílico do álcool, dando origem a um intermediário tetraédrico instável. Após a eliminação de uma hidroxila e de um rearranjo eletrônico, o intermediário gera uma molécula de água e leva à formação do éster alquílico (RAMOS et al., 2011).

Figura 7 - Mecanismo da esterificação em meio ácido

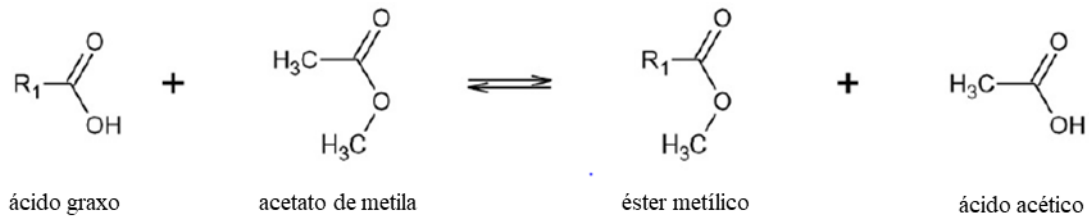


Fonte: Alessio (2017).

A fim de se evitar a formação indesejada de água no meio reacional, a substituição dos álcoois de cadeia curta nas reações de esterificação é uma alternativa a ser explorada. O emprego de acetato de metila, por exemplo, faz com que, além do éster metílico correspondente ao ácido graxo, apenas ácido acético seja formado como subproduto, conforme apresentado na Figura 8. Com isso, o rendimento da formação de ésteres alquílicos aumenta e a reação de saponificação é evitada (MARX, 2016). Além disso, o ácido acético

formado é capaz de atuar como agente catalítico da esterificação, favorecendo a formação dos ésteres (SAKA; ISAYAMA, 2009; CAMPANELLI; BANCHERO; MANNA, 2010).

Figura 8 - Reação de esterificação entre ácido graxo e acetato de metila



Fonte: Adaptado de Marx (2016).

Dado o seu potencial como uma rota promissora, as reações de esterificação vêm sendo estudadas em diferentes condições. A utilização da catálise heterogênea, especialmente, é um dos focos das propostas, uma vez que os catalisadores ácidos homogêneos, apesar de eficientes na conversão dos ácidos graxos, apresentam limitações relacionadas à corrosão de equipamentos, impossibilidade de reciclo e elevados custos para separação e purificação (WANG; FANG; ZHANG, 2019). O emprego de catalisadores heterogêneos contornaria essas limitações, proporcionando especialmente a fácil separação dos produtos do catalisador e a prevenção da ocorrência de corrosão. O desafio relacionado à catálise heterogênea reside no desenvolvimento de catalisadores suficientemente ativos e estáveis e com aplicação viável economicamente (VIEIRA et al., 2013).

A Tabela 2 apresenta trabalhos em que catalisadores heterogêneos foram empregados na esterificação de ácido oleico. A reação de esterificação ácida do ácido oleico tornou-se uma reação modelo no estudo da produção de biodiesel, pelo fato de esse ácido graxo ser um dos componentes predominantes de óleos vegetais e matérias-primas oleosas com alta acidez (ALISMAEEL et al., 2018).

Tabela 2 - Catalisadores heterogêneos aplicados na esterificação de ácido oleico (comparativo)

(continua)			
Catalisador	Agente esterificante	Melhores condições e resultados	Referência
Amberlyst 15	Etanol	53% de rendimento – 75 °C, 20% catalisador (m/m), razão 6:1, em 6 h de reação	Hykkerud e Marchetti (2016)

Tabela 2 - Catalisadores heterogêneos aplicados na esterificação de ácido oleico (comparativo)

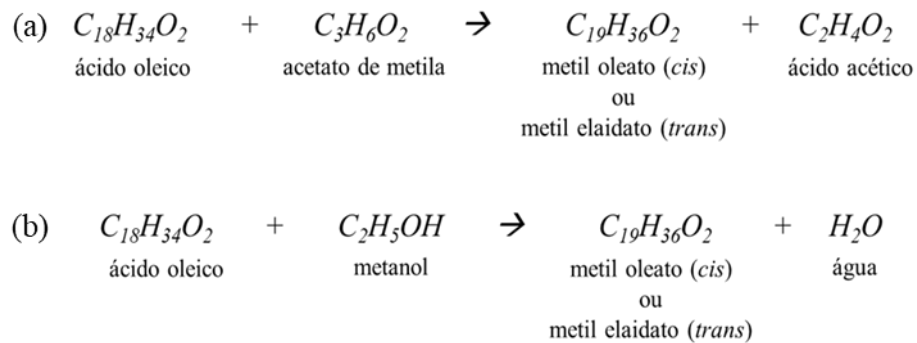
(continuação)			
Catalisador	Agente esterificante	Melhores condições e resultados	Referência
Zeólita Y (sintetizada a partir de caolim)	Etanol	85% de conversão – 70 °C, 5% catalisador (m/m), razão 6:1, em 1 h de reação	Doyle et al. (2016)
Ácido 12-tungstofosfórico suportado em zircônia	Etanol	88% de conversão – 100 °C, 20% catalisador (m/m), razão 6:1, em 4 h de reação, 20% H ₃ PW/ZrO ₂	Oliveira et al. (2010)
Zeólita HY (Si/Al = 80)	Metanol	95% de conversão – 68 °C, 5% catalisador (m/m), razão 6:1, em 6 h de reação	Dal Pozzo et al. (2019)
Zeólita HZSM-5	Metanol	80% de conversão – 100 °C, 10% catalisador (m/m), razão 20:1, em 7 h de reação	Vieira et al. (2013)
NbOPO ₄	Acetato de metila	76,9% de conversão – 240 °C, 10% catalisador (m/m), razão 10:1	Alves et al. (2019)
Zeólita USY	Acetato de metila	80,8% de conversão – 240 °C, 10% catalisador (m/m), razão 10:1	Ketzer, Celante e Castilhos (2020)

Com base nas informações da Tabela 2, pode-se dizer que a utilização de catalisadores heterogêneos nas reações de esterificação de ácidos graxos é praticável, dados os resultados satisfatórios na conversão do ácido oleico. Em particular, as zeólitas mostram-se catalisadores em potencial, apresentando uma alta atividade catalítica e sendo responsáveis por elevadas conversões quando aplicadas. Além disso, é importante apontar que a esterificação com o emprego de acetato de metila ainda foi pouco explorada, com poucos trabalhos encontrados na literatura. Aliada à aplicação da catálise heterogênea, essa rota com a utilização do acetato também se mostra promissora, uma vez que apresentou bons resultados já reportados, não promove a formação de glicerol, tem a separação de produtos facilitada e, ainda, garante a substituição do metanol, um reagente reconhecidamente tóxico.

O ácido oleico, como mencionado, passou a ser um reagente modelo para reações de esterificação por ser um dos componentes majoritários nos óleos vegetais ácidos, que ainda são pouco utilizados industrialmente, mas são objetos de interesse por seu baixo custo. Além de ser um componente predominante dos óleos, o ácido oleico possui maior disponibilidade comercial em relação a outros ácidos graxos, o que facilita a sua utilização no estudo das reações de esterificação. Ao reagir com metanol ou acetato de metila, o ácido oleico converte-

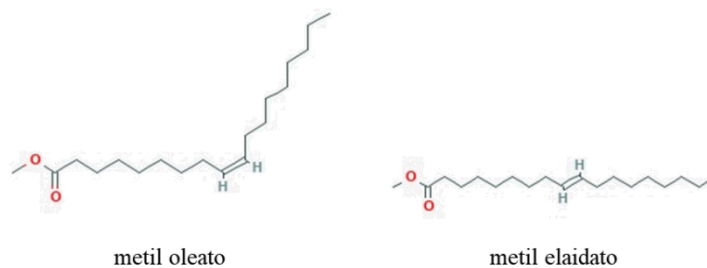
se em seu éster: metil oleato (*cis*). O seu correspondente *trans*, metil elaidato, também pode ser formado através da esterificação. Esses dois ésteres são isômeros geométricos e diferenciam-se em termos estruturais da cadeia carbônica: o metil oleato apresenta uma flexão em sua cadeia justaposta à ligação dupla, enquanto o metil elaidato possui uma cadeia linear. As Figuras 9 e 10 são representativas das reações mencionadas e da estrutura dos dois isômeros possivelmente formados, respectivamente.

Figura 9 - Esterificação do ácido oleico com (a) acetato de metila e (b) metanol



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 10 - Isômeros do éster metílico do ácido oleico: metil oleato (*cis*) e metil elaidato (*trans*)



Fonte: Elaborado pelo autor.

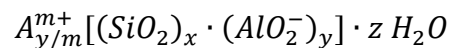
2.3 ZEÓLITAS E A ZEÓLITA ZSM-5

As zeólitas são materiais conhecidos há mais de 250 anos, desde a descoberta do mineral estilbita. Com o advento das zeólitas sintéticas, desenvolvidas no final da década de 1940, as zeólitas passaram a desempenhar um papel importante dentro do mundo da catálise, passando a ser aplicadas na indústria e tornando-se objetos de estudo de maior interesse. Com a introdução e aplicação pioneira das zeólitas sintéticas X e Y em escala industrial, as zeólitas

tornaram-se os catalisadores mais importantes da indústria química e passaram a ter, a partir daí, diversas aplicações em processos ligados ao refino de petróleo e à petroquímica (WEITKAMP, 2000; LUNA; SCHÜCHARDT, 2001). Com a diversificação dos processos de síntese, o desenvolvimento de novos materiais e estruturas cristalinas cresceram continuamente, o que se comprova pelo reconhecimento de mais de duzentos tipos de materiais zeolíticos pela IZA (*International Zeolite Association*) (SELS; KUSTOV, 2016).

As zeólitas são, por definição, aluminossilicatos cristalinos microporosos constituídos de uma estrutura cristalina formada pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 , onde T representa ou um átomo de silício ou um átomo de alumínio. Cada átomo T é cercado de quatro átomos de oxigênio localizados nos vértices, sendo responsáveis por conectar os tetraedros adjacentes, em vértices compartilhados. Com isso, dá-se origem a uma macromolécula inorgânica com uma estrutura tridimensional única (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003; WEITKAMP, 2000).

Os vértices compartilhados são formados por tetraedros SiO_4^{4-} e AlO_4^{5-} , o que dá origem a uma estrutura carregada com carga negativa. Devido à diferença de valências entre silício e alumínio, cada átomo de Al na estrutura cria uma carga negativa que requer, então, a presença de um cátion (cátion de compensação) para garantir a eletroneutralidade do material (DEKA, 1998). Além do cátion de compensação e os tetraedros formados por Si e Al, moléculas de água também estão presentes na composição da zeólita:



onde A é o cátion de compensação com carga m; $(x + y)$ é o número de tetraedros por célula unitária e x/y é a razão silício/alumínio (WEITKAMP, 2000).

A combinação e o arranjo espacial entre os tetraedros TO_4 dão origem aos anéis, que se unem para formar poliedros. Os poliedros, por sua vez, são responsáveis pela formação de cadeias que definem a estrutura de poros e canais das zeólitas. O sistema de poros pode se configurar em uma, duas ou três dimensões. Essa dimensionalidade de canais pode determinar algumas das características catalíticas das zeólitas (LUNA; SCHÜCHARDT, 2001).

O número de membros dos anéis é o que determina o tamanho dos poros, propriedade importante para a aplicação das zeólitas. As aberturas dos poros são limitadas por átomos de oxigênio dos tetraedros conectados e o limite da abertura do canal principal é governado pelo tamanho do anel. As zeólitas com um menor número de membros nos anéis têm, conseqüentemente, poros menores (VIEIRA, 2011; CHESTER; DEROUANE, 2009).

A cadeia estruturada de canais e cavidades de dimensões moleculares originada pela união dos tetraedros primários através dos átomos de oxigênio é a principal característica das zeólitas. Esse sistema de canais complexo produz sólidos com elevada área específica e elevado volume de poros, que são capazes de adsorver grandes quantidades de moléculas orgânicas. Somando-se a isso, a possibilidade da geração de sítios ácidos no interior dos canais e das cavidades produz catalisadores com propriedades singulares que, por si só, podem ser considerados microrreatores (CORMA, 1995).

As zeólitas apresentam-se como os catalisadores mais amplamente utilizados na indústria, especialmente em processos que envolvem moléculas com diâmetro cinético inferior a 10 Å. Essa aplicação bem sucedida dos materiais se deve às suas propriedades únicas:

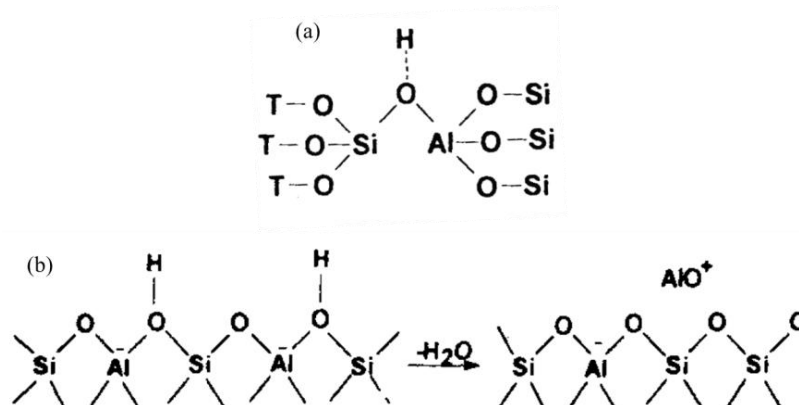
- elevada área específica e capacidade de adsorção;
- a possibilidade de ajustar e controlar a sua capacidade de adsorção, podendo-se variar entre características hidrofóbicas e hidrofílicas;
- a presença de sítios ativos, formados graças à estrutura que possibilita a formação dos mesmos, especialmente sítios ácidos, cuja força e concentração podem também ser configuradas de acordo com a aplicação;
- canais e cavidades cujos tamanhos são compatíveis e favoráveis a muitas moléculas orgânicas utilizadas na indústria, possibilitando seu acesso e sua difusão através desses canais;
- um complexo sistema de canais que permite a ocorrência de diferentes seletividades de forma: de produto, de reagente e de estado de transição, que podem ser usadas para o direcionamento no sentido de uma reação para formação de um produto de interesse em detrimento da ocorrência de reações indesejadas (CORMA, 1997; LUNA; SCHÜRCHARDT, 2001).

Dentro do contexto da catálise, as propriedades de acidez das zeólitas são especialmente importantes e determinantes para sua atividade. A razão Si/Al está intimamente ligada a essas propriedades, o que a torna um parâmetro importante a se avaliar e conhecer. A acidez das zeólitas pode ser controlada/ajustada manipulando-se a razão Si/Al (LUNA; SCHÜRCHARDT, 2001). A presença dos átomos de silício e alumínio na composição das zeólitas é o ponto chave para entendimento da geração de acidez nos materiais. A estrutura zeolítica contendo apenas SiO_2 seria neutra e nenhuma acidez existiria na superfície; quando cátions Si^{4+} são substituídos por Al^{3+} , uma carga negativa é gerada na estrutura. Como compensação a essa carga, um próton liga-se ao átomo de oxigênio conectado aos átomos de

Si e Al vizinhos, dando origem a um grupo hidroxila, responsável pela acidez de Brønsted das zeólitas (CORMA, 1995). Sendo assim, fica claro que quanto maior o número de átomos de alumínio na rede cristalina da zeólita (ou quanto menor a razão Si/Al), maior será a acidez, de modo que o número de sítios protônicos é igual ao número de átomos de alumínio.

Além dos sítios ácidos de Brønsted formados pelo próton (usualmente um átomo de H) que se conecta ao oxigênio ligado os átomos Si e Al vizinhos, as zeólitas possuem também sítios ácidos de Lewis em sua estrutura. Esses sítios são centros com deficiência de elétrons, apresentando um orbital vazio e a capacidade de receber elétrons na interação com outras moléculas. A presença dos sítios de Lewis é consequência da formação de íons e *clusters* (receptores de elétrons) no interior das zeólitas, como espécies de Al extrarrede com deficiência de elétrons, decorrentes especialmente de tratamentos pós-síntese aplicados (DEKA, 1998; GUISNET; RIBEIRO, 2006; AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). A Figura 11 apresenta a representação esquemática dos dois tipos de sítio.

Figura 11 - Sítios ácidos de (a) Brønsted e (b) Lewis

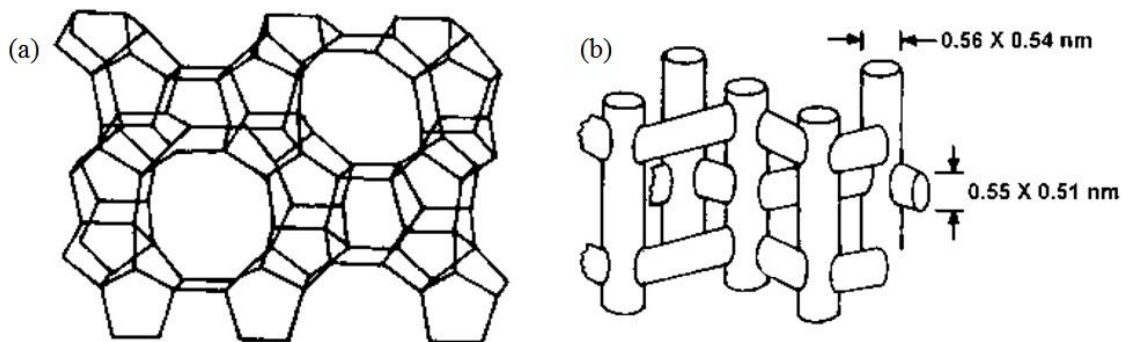


Fonte: Adaptado de Deka (1998).

A zeólita ZSM-5 é um aluminossilicato membro da família pentasil que pertence ao grupo cristalino MFI. Sintetizada pela primeira vez em 1978, é uma das zeólitas mais importantes comercialmente. Sua denominação vem do inglês *Zeolite Socony Mobil*, onde o “5” refere-se ao tamanho da abertura dos poros, em Angstrom. É caracterizada por possuir uma grande quantidade de silício em sua composição (razão Si/Al > 15), tendo a fórmula molecular empírica $M_n Al_n Si_{(96-n)} O_{192} \cdot 16H_2O$, onde M é o cátion de compensação com carga n. A espécie de compensação da ZSM-5 usualmente é o Na^+ , adicionado durante a síntese do material (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003; FOLETTO; KUHNEN; JOSÉ, 2000).

A rede cristalina da ZSM-5 é formada por canais retos e paralelos ao plano (0 1 0) com abertura de poro de 5,4 x 5,6 Å, e canais sinusoidais paralelos ao plano (1 0 0) com abertura de poro igual a 5,1 x 5,5 Å. Os dois sistemas de canais correspondem a um anel de 10 membros, de modo que a abertura dos poros de ambos os sistemas de canais é regida pelo tamanho dos anéis, que são os pontos de delimitação da entrada dos poros (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). A Figura 12 apresenta a estrutura poliédrica da ZSM-5 formada pelos tetraedros primários e a estrutura dos canais, onde é possível observar a perpendicularidade entre os sistemas e como os canais sinusoidais alternam-se, dando origem a um sistema poroso tridimensional.

Figura 12 - Estruturas da zeólita ZSM-5: (a) estrutura poliédrica; (b) sistema de canais



Fonte: Auerbach, Carrado e Dutta (2003).

A ZSM-5 possui diversas aplicações na indústria devido às suas características atrativas, tais como a elevada seletividade em determinadas reações catalíticas e o seu alto grau de estabilidade térmica e ácida (FOLETTTO; KUHNEN; JOSÉ, 2000). Usualmente aplicada na indústria petroquímica e reações envolvendo hidrocarbonetos, devido às suas propriedades singulares e sua versatilidade, a zeólita já foi objeto de estudo em diferentes áreas de pesquisa e processos. Dentro do contexto e reações de esterificação/transesterificação, trabalhos recentes têm sido desenvolvidos utilizando a ZSM-5 como catalisador. A Tabela 3 reúne alguns deles, relacionando a zeólita (e suas eventuais modificações) com a reação estudada e os resultados obtidos.

Tabela 3 - Zeólita ZSM-5 aplicada em reações de transesterificação e esterificação (comparativo)

Catalisador	Reação	Resultados	Referência
ZSM-5 impregnada com óxido de cério (15% m/m CeO ₂)	Transesterificação – óleo de pinhão manso (<i>Jatropha curcas</i>) com metanol	96% de rendimento – 75 °C, 1:12 (óleo:metanol), 5% catalisador (m/m), em 3 h	Bhagiyalaksmi, Vinoba e Grace (2013)
ZSM-5 impregnada com Ba–Sr (6% m/ m Sr; 4% m/m Ba)	Transesterificação – óleo de soja com metanol	87,7% de rendimento – 60 °C, 1:9 (óleo:metanol), 3% catalisador (m/m), em 3 h	Feyzi e Khajavi (2014)
HZSM-5 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 90)	Transesterificação – Óleo extraído de microalgas (<i>N. salina</i> e <i>S. limacinum</i>) com metanol	73% de conversão (<i>S. limacinum</i>) e 58% de conversão (<i>N. salina</i>) – 85 °C, 1:30 (óleo:metanol), 10% catalisador (m/m), em 5 h	Dong et al. (2015)
ZSM-5 (Si/Al = 25)	Transesterificação + esterificação – Óleo residual + ácido oleico com metanol	80% de conversão – 60 °C, 1:30 (óleo:metanol), em 3 h	Chung, Chang e Park (2008)
ZSM-5 (<i>nanocatalyst</i>) sulfatada	Esterificação – Ácido oleico com metanol	97% de conversão – 190 °C, 1:20 (ácido oleico:metanol), 5% catalisador, em 8 h	Mohebbi, Rostamizadeh e Kahforoushan (2020)
ZSM-5 (Si/Al = 50)	Esterificação – Ácido oleico com metanol	62% de conversão – 78 °C, razão molar 1:20 (ácido oleico:metanol), 15% catalisador (m/m), em 10 h	Sun et al. (2015)

Com base no que se pode observar a partir dos resultados dos trabalhos presentes na literatura, a ZSM-5 mostra-se como um catalisador em potencial a ser utilizado nas reações dentro do contexto da produção de biodiesel (tanto as de transesterificação quanto as de esterificação). Bhagiyalaksmi, Vinoba e Grace (2013) e Feyzi e Khajavi (2014) utilizaram a ZSM-5 como suporte onde fases ativas metálicas foram impregnadas. O preparo da zeólita combinada com sulfatação durante a síntese da mesma foi estudada por Mohebbi, Rostamizadeh e Kahforoushan (2020), onde altas conversões puderam ser alcançadas na reação de esterificação de ácido oleico; Dong et al. (2015) utilizaram a forma protônica HZSM-5 como catalisador na reação de transesterificação de diferentes óleos, avaliando o

desempenho desta e de outras zeólitas em suas formas ácidas (H β e HY), de modo a comparar a conversão total dos ácidos graxos presentes nas matérias-primas oleosas e sua seletividade. Resultados satisfatórios foram obtidos de uma maneira geral, demonstrando, além do potencial catalítico do material, a sua versatilidade ao ser aplicado, uma vez que a zeólita em diferentes formas foi utilizada, modificada ou não.

2.4 TRATAMENTOS PÓS-SÍNTESE EM ZEÓLITAS

Devido às propriedades únicas das zeólitas, em especial da ZSM-5, especialmente sua estabilidade e diversidade de aplicações, uma variedade de modificações tem sido estudadas e empregadas na busca da melhoria e otimização da sua atividade catalítica. Apesar do grande potencial como catalisador heterogêneo e toda versatilidade conhecida dos materiais zeolíticos, limitações relacionadas ao seu uso na catálise podem existir e, eventualmente, necessitam (e podem) ser contornadas para um melhor desempenho ao serem aplicados. As principais limitações estão, em geral, relacionadas ao tamanho dos poros e às propriedades de acidez.

A questão da porosidade está relacionada essencialmente com a incompatibilidade entre o tamanho dos poros e o tamanho das moléculas dos reagentes. Ou seja, os microporos da zeólita podem ser muito pequenos e não permitir o acesso de moléculas grandes, o que afeta diretamente a conversão e a seletividade dos reagentes, uma vez que os sítios ativos da zeólita encontram-se predominantemente no interior dos poros e canais da estrutura, tornando-se pouco acessíveis. Na busca de superar essas limitações de difusão e transferência de massa, diferentes alternativas foram e ainda são desenvolvidas, seja através de procedimentos de síntese ou modificações pós-síntese, para obtenção de zeólitas com poros maiores.

2.4.1 Impregnação de fase ativa, acidificação e troca iônica

As zeólitas podem ter sua acidez variada, sendo exemplos clássicos da capacidade de controle da quantidade (densidades) e natureza (força) dos sítios ácidos, o que as tornam materiais de grande interesse (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). Dentre as diversas metodologias de modificação de acidez das zeólitas, a impregnação de uma fase ativa sobre a zeólita (que atua como suporte) e a troca iônica são tratamentos amplamente explorados e com uma variedade de aplicações.

A impregnação baseia-se na deposição de uma fase ativa na superfície de um material suporte. A adição de uma fase ativa é capaz de gerar uma acidez originalmente inexistente em um suporte: a alumina, por exemplo, é um suporte com diversas aplicações em catálise que possui apenas sítios ácidos de Lewis; no entanto, a dispersão de óxido de nióbio sobre a superfície da alumina é capaz de lhe propiciar acidez de Brønsted. Graças à sua estabilidade e estrutura bem definida, as zeólitas possuem grande aplicação como suporte, podendo ter sua acidez aumentada e, como consequência, aumentar sua atividade catalítica em reações de esterificação. Tendo isso em vista, a ancoragem ou deposição superficial de compostos com propriedades ácidas, como metais, óxidos metálicos, ou heteropoliácidos é uma alternativa eficiente para se incrementar a acidez de catalisadores sólidos, inclusive de zeólitas (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

Na preparação de catalisadores heterogêneos suportados, o método de impregnação úmida (*incipient wetness impregnation*) é o mais comumente aplicado. A maior aplicação dessa técnica se deve, essencialmente, a sua simplicidade, baixo custo e uma reduzida geração de resíduos. O método baseia-se no suporte sendo impregnado por uma fase ativa contida em solução aquosa. O suporte é colocado em contato com a solução contendo o precursor da fase ativa por determinado período e sob condições específicas. Após a eliminação do excesso de solvente, o produto final é seco e tratado através de procedimentos de ativação (calcinação ou redução, por exemplo). É importante que as condições do tratamento pós-síntese sejam bem avaliadas e otimizadas, garantindo a melhor eficiência do catalisador preparado, uma vez que este depende da dispersão e da acessibilidade da fase ativa sobre o suporte (SIETSMA et al., 2006). Os catalisadores suportados, preparados através da impregnação úmida, são aplicados devido a uma elevada dispersão (maior superfície ativa) com um alto grau de termoestabilidade do componente ativo (PEREGO; VILLA, 1997). Campanatti, Fornasari e Vaccari (2003) e Perego e Villa (1997) descrevem em detalhes as etapas envolvidas na preparação de catalisadores suportados.

As zeólitas têm sido empregadas como suportes apropriados e estáveis para a impregnação de óxidos metálicos (KETZER; CELANTE; CASTILHOS, 2020). Dentre a variedade de espécies que podem ser impregnadas sobre a superfície de zeólitas como fase ativa, o óxido de tungstênio encontra espaço para aplicação. O WO_3 possui diversas formas e estruturas cristalinas, nas quais o tungstênio hexavalente está em coordenação octaédrica relativamente distorcida. O óxido de tungstênio possui sítios ácidos de Brønsted e Lewis muito fortes, o que garante a sua aplicação industrial na catálise ácida, em sua forma pura ou suportado em sílica, por exemplo (BUSCA, 2007).

De Lucas et al. (2001) promoveram a modificação da HZSM-5 com a impregnação de tungstênio para aplicação na oxidação parcial de metano. Com a aplicação da W/HZSM-5, a produção de formaldeído e a seletividade para esse produto aumentaram em comparação à zeólita não impregnada, demonstrando a melhora com a deposição da fase ativa. As modificações da ZSM-5 com espécies combinadas por tungstênio e fósforo promovida por Han et al. (2014) mostraram-se eficientes no aumento da atividade catalítica da zeólita na conversão de óleo em olefinas leves, além de propriedades de acidez serem aprimoradas devido às modificações.

Uma série de trabalhos empregou catalisadores suportados com WO_3 em reações de transesterificação e esterificação para produção de biodiesel. A Tabela 4 apresenta alguns deles com a distinção entre os catalisadores preparados e a reação estudada. Em linhas gerais, em todos os trabalhos os autores reportam conversões satisfatórias das matérias-primas oleosas com a utilização dos catalisadores contendo WO_3 , demonstrando a adequação e a eficiência do emprego do óxido metálico como fase ativa nesse tipo de reação. Além disso, através das caracterizações, a presença do óxido sobre os materiais suporte mostrou-se fator determinante para o incremento da acidez total do catalisador. O aumento da acidez, por sua vez, contribui em grande parte para o aumento da atividade dos catalisadores.

Tabela 4 - WO_3 como fase ativa sobre diferentes suportes e aplicado em reações de transesterificação e esterificação (comparativo)

Catalisador	Reação	Referência
WO_3 suportado em zircônia (WO_3/ZrO_2)	Transesterificação: Óleo de soja + metanol	Park et al. (2010)
WO_x suportado em sílica mesoporosa dopada ($\text{WO}_x/\text{Zr-MCM-41}$)	Esterificação: ácido oleico + metanol	Jiménez-Morales et al. (2010)
WO_3 suportado em AlPO_4 ($\text{WO}_3/\text{AlPO}_4$)	Transesterificação: óleo de soja + metanol	Xie e Yang (2012)
WO_3 suportado em zeólita USY (WO_3/USY)	Esterificação: ácido oleico + etanol	Costa et al. (2012)
WO_3 suportado em dióxido de estanho (WO_3/SnO_2)	Transesterificação: óleo de soja + metanol	Xie e Wang (2013)
WO_3 suportado em macropartículas mesoporosas de sílica (<i>silica mesoporous-macroparticles</i>) – WO_3/SMP	Transesterificação: óleo de cróton (<i>Crotonmegalocarpus</i>) + metanol	Aziz et al. (2017)

No trabalho de Jiménez-Morales et al. (2010), o emprego de uma fração igual a 20% de WO_3 adicionada ao suporte garantiu conversões próximas a 100%, um aumento

considerável da atividade em relação à menor fração do óxido aplicada (5% WO_3), onde cerca de 30% do ácido foram convertidos. Costa et al. (2012) reportaram um aumento de quase 10% na conversão de ácido oleico, comparando-se a zeólita HUSY sem fase ativa e impregnada. Além de maiores conversões, os catalisadores impregnados com WO_3 mostraram-se mais ativos pelo aumento da frequência de *turnover* (*turnover frequency* – TOF). Utilizando um suporte não ácido, Aziz et al (2017) reportaram o aumento da acidez das amostras impregnadas com WO_3 e uma conversão de 86% com o catalisador mais eficiente. Tal valor é significativamente maior aos 20% de conversão observados na aplicação do suporte sem a presença do óxido impregnado, o que demonstra a capacidade do óxido de tungstênio de elevar tanto a acidez quanto a atividade catalítica de um suporte ao ser impregnado sobre o mesmo.

É válido considerar também a combinação da impregnação de óxidos metálicos com a sulfatação como estratégia para incremento da acidez de catalisadores heterogêneos. O tratamento de óxidos com espécies sulfatadas apresenta-se como uma metodologia capaz de propiciar um aumento notável na acidez da superfície do catalisador e na atividade catalítica, introduzindo-se acidez de Brønsted bastante forte (CORMA, 1995; BUSCA, 2007).

Levando isso em conta, o óxido de tungstênio também pode ser submetido a um tratamento com espécie sulfatada. Kusmiyati, Amin e Siswanto (2007) promoveram a impregnação de tungstênio sobre a HZSM-5 em solução aquosa acidificada com H_2SO_4 para a conversão de CH_4 em aromáticos; Amin e Pheng (2006), de maneira semelhante, modificaram a HZSM-5 com a impregnação de WO_3 em solução de ácido sulfúrico para a conversão de metano em hidrocarbonetos maiores. Em ambos os trabalhos, os catalisadores preparados com a adição das espécies sulfatadas apresentaram uma maior atividade e eficiência catalítica na reação proposta, em comparação aos catalisadores preparados apenas pela impregnação convencional, o que demonstra que a acidificação/sulfatação aliada à impregnação de um óxido metálico é uma estratégia válida para aprimorar as propriedades da ZSM-5 como catalisador.

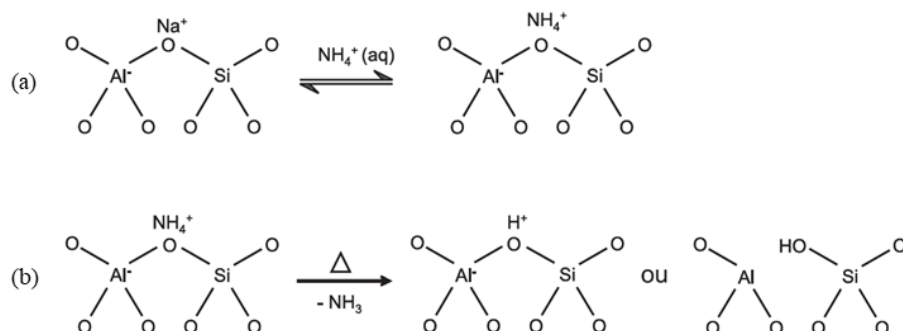
Vieira et al. (2017) promoveram a impregnação de óxido de lantânio sobre a zeólita HZSM-5, em solução ácida de H_2SO_4 , obtendo um catalisador com sítios superácidos. A zeólita modificada foi empregada na esterificação de ácido oleico com metanol e maiores conversões foram alcançadas, evidenciando uma maior atividade proporcionada pelo aumento da acidez. Almeida et al. (2008) utilizaram catalisadores superácidos de óxido de titânio sulfatados na transesterificação de óleos vegetais, onde os maiores rendimentos foram observados para os materiais com maior quantidade de H_2SO_4 adicionado. Assim como

Corma (1995), Almeida et al. (2008), Vieira et al. (2017) e Sturt, Vieira e Moura (2019) sugerem o modelo de interação do sulfato com os metais presentes na superfície dos catalisadores, o que proporciona a geração de novos sítios ácidos de Brønsted. O mesmo tipo de interação ocorre, provavelmente, para o óxido de tungstênio.

A troca iônica é uma metodologia simples que também é responsável por modificar a acidez das zeólitas. Em termos gerais, a metodologia consiste na substituição de um íon em interação eletrostática com a superfície do material por uma segunda espécie iônica: os íons A presentes na superfície sólida são imersos em uma solução contendo íons B; estes são gradualmente penetrados no interior dos poros, enquanto os íons A passam para a solução, até que o equilíbrio seja estabelecido (CAMPANATTI; FORNASARI; VACCARI, 2003).

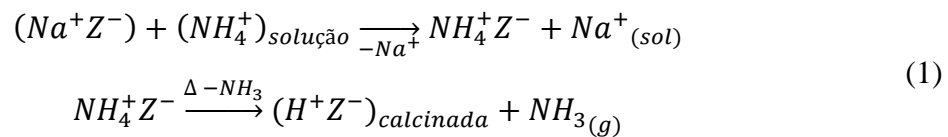
No preparo de zeólitas, a troca iônica exerce um papel importante. Em muitas aplicações, a obtenção da forma ácida (de Brønsted) da zeólita é necessária, uma vez que as zeólitas recém-sintetizadas não apresentam acidez de Brønsted. As zeólitas geralmente são sintetizadas em sua forma sódica a partir da reação de sais (cátion Na^+). Esses cátions presentes na estrutura atuam como cátions de compensação, responsáveis por neutralizar (ou balancear) as cargas negativas geradas a partir da presença dos átomos de alumínio trivalente (carga +3) que substituem isomorficamente os átomos de silício (com carga +4). Para que os cátions de compensação sejam substituídos por prótons, ou seja, para que um sítio ácido de Brønsted seja formado, a troca iônica é aplicada. A zeólita é colocada em contato com uma solução aquosa de uma espécie contendo íons NH_4^+ (NH_4Cl , NH_4NO_3 , NH_4OH , etc), seguido de lavagem para retirada das espécies residuais e calcinação (WEITKAMP, 2000; CORMA, 1995; MORENO; RAJAGOPAL, 2009). A calcinação é responsável por remover o NH_3 para se obter, finalmente a forma protônica da zeólita. A Figura 13 ilustra as etapas da troca iônica desde a substituição dos íons Na^+ até a geração do sítio de Brønsted.

Figura 13 - Etapas da troca iônica: (a) troca de Na^+ por NH_4^+ ; (b) decomposição do íon com liberação de NH_3 e geração do sítio ácido de Brønsted



Fonte: Adaptado de Moreno e Rajagopal (2009).

Assim, observa-se que a acidez das zeólitas depende, em grande parte, da localização e quantidade de alumínio presente na estrutura, além do estado de coordenação do mesmo (AlO_4^- nas zeólitas). A quantidade de sítios ácidos está ligada, então, à razão Si/Al: quanto menor a razão, mais Al está presente e maior a quantidade de cátions de compensação. Com isso, ao aplicar a troca iônica sobre a zeólita e obter-se sua forma protônica, maior será o número de sítios ácidos disponíveis. A geração dos sítios ácidos através da troca iônica pode ser representada conforme demonstrado na Equação 1 (adaptada de Weitkamp (2000)).



Uma vez que a geração dos sítios está ligada ao desbalanceamento de cargas gerado pela substituição de ânions com cargas diferentes, a maior quantidade de alumínio está diretamente ligada ao menor desbalanceamento da rede e a uma menor força dos sítios. Com mais átomos de Al, é possível que a estrutura e o arranjo cristalino sejam comprometidos (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

2.4.2 Dessilicalização

A atividade catalítica das zeólitas é, em uma grande proporção, controlada pelo tamanho e forma de seus canais e microporos. A presença desses microporos, muitas vezes consideravelmente vantajosa em reações em que a seletividade de forma é importante para a obtenção de produtos específicos, pode tornar-se um ponto negativo e limitante do ponto de vista da difusão molecular (GIL et al., 2010). A difusão de moléculas através de microporos e canais pode ser limitada pelo acesso restrito aos poros e transporte intra-cristalino lento, o que conseqüentemente diminui a atividade catalítica e a seletividade (HASAN et al., 2015). A presença dos microporos torna-se uma desvantagem quando as espécies envolvidas possuem moléculas com tamanho superior à abertura dos poros, de modo que o transporte e difusão dos reagentes, intermediários e produtos é restringido tanto para dentro dos poros em direção aos sítios ativos quanto a partir desses locais (CORMA, 1997; SADOWSKA et al., 2013a; SILAGHI; CHIZALLET; RAYBAUD, 2014).

Assim, reações que necessitam e podem ser catalisadas de maneira eficiente são significativamente prejudicadas. Além disso, até mesmo para as moléculas que são capazes de

acessar ligeiramente a entrada dos poros, a difusão intracristalina é reduzida, afetando a taxa e a conversão das reações. Em reações limitadas pela difusão, a eficiência catalítica pode corresponder a menos de 10% da capacidade real da zeólita como catalisador, em comparação a situações em que não haja tais limitações, apenas pela questão relacionada à transferência de massa dificultada (RAC et al., 2013).

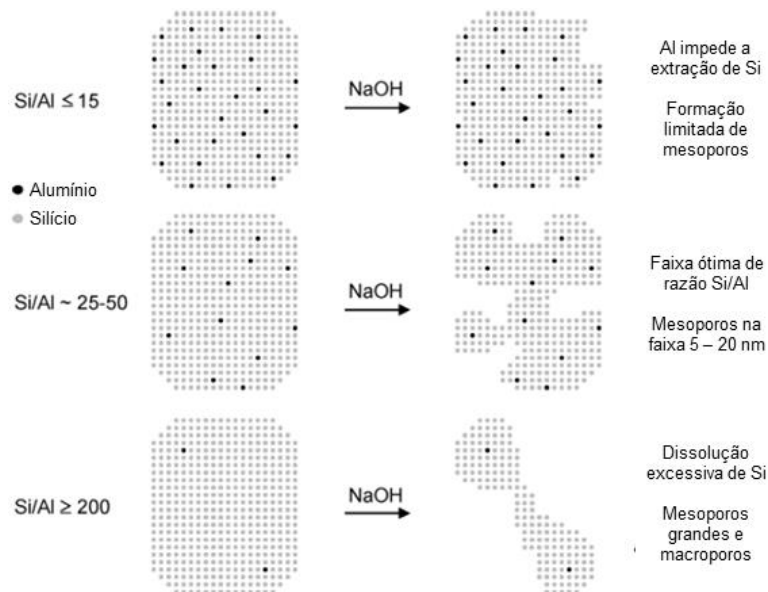
Com isso, diferentes estratégias podem ser traçadas para se contornar essas limitações relacionadas à difusão decorrentes da microporosidade. Para isso, o ponto central da abordagem a ser feita é preservar a estrutura dos poros e canais da zeólita, que são responsáveis pelas propriedades singulares do material, aumentando o tamanho dos microporos de modo a gerar uma mesoporosidade (CORMA, 1997). Além da geração de poros maiores, a diminuição do tamanho dos cristais seria uma solução possível para o problema da difusão das moléculas, o que proporcionaria a redução do caminho para a difusão; no entanto, nanocristais das zeólitas tendem a se agregar e geralmente apresentam propriedades distintas de outros materiais, como menor estabilidade e perda de cristalinidade (SILVA et al., 2019).

Um número considerável de abordagens de preparação de zeólitas com poros maiores foram propostas e aplicadas até o momento. Elas podem ser classificadas em duas categorias: “de baixo para cima” (*bottom-up approach*) que envolve modificações no processo de síntese da zeólita; e “de cima para baixo” (*top-down approach*) que se caracteriza por promover modificações pós-síntese em zeólitas já preparadas. Em geral, as modificações nas etapas de síntese têm sua aplicação dificultada na indústria por envolver custos elevados com elementos direcionadores de síntese, especialmente; por outro lado, a outra abordagem, aplicada a zeólitas sintetizadas, é praticável em uma escala industrial (HASAN et al., 2015). Por esse motivo, as modificações pós-síntese tornam-se mais atrativas e passaram a ser objeto de estudo, inicialmente com a desaluminização, proposta ainda na década de 1960 e, em anos mais recentes, a dessilicalização, proposta ainda na década de 1980, passou a ser mais explorada como um tratamento capaz de gerar uma mesoporosidade em zeólitas já preparadas (SILAGHI; CHIZALLET; RAYBAUD, 2014). A dessilicalização tornou-se uma metodologia atrativa especialmente por sua simplicidade de operação e eficiência na geração de mesoporosidade. Ademais, em contraste à desaluminização, os mesoporos criados através desse tratamento são interligados e acessíveis a partir da superfície externa da zeólita, o que provavelmente será positivo para contornar a limitação ligada à difusão das moléculas (HASAN et al., 2015).

A dessilicalização é a remoção e extração de silício da zeólita através do tratamento em solução aquosa alcalina, em contraponto à desaluminização que é conduzida em solução ácida. A geração de uma significativa porosidade extra através da dessilicalização mostrou-se efetiva para diversos tipos de zeólita, dentre elas o grupo MFI. A porosidade criada é obtida pela extração preferencial do Si estrutural devido à hidrólise na presença de íons OH^- , preservando parcialmente a composição de Al do material, as propriedades intrínsecas à zeólita e a configuração estrutural (OGURA et al., 2001; GROEN et al., 2005).

A remoção de silício via tratamento alcalino é uma metodologia bastante útil para a obtenção de mesoporosidade em zeólitas, especialmente as que apresentam uma grande fração de SiO_2 . Em condições ideais, um número considerável de mesoporos pode ser obtido sem a destruição da estrutura microporosa; ao mesmo tempo, com a manutenção da composição de Al, as propriedades de acidez são preservadas e a área externa do catalisador pode tornar-se maior (SILVA et al., 2019). A razão Si/Al é um parâmetro relevante dentro do contexto da dessilicalização: maiores quantidades de Al ($\text{Si}/\text{Al} < 20$) dificultam a remoção do silício, impedindo a formação dos mesoporos; em zeólitas com maiores frações de Si ($\text{Si}/\text{Al} > 50$) ocorre uma dissolução excessiva do silício, levando à formação de poros maiores; razões Si/Al intermediárias na faixa 25 – 50 apresentam-se como as mais adequadas para a aplicação da dessilicalização, de modo que a remoção de Si e a geração de mesoporos seja controlada. A Figura 14 ilustra como a formação dos mesoporos ocorre em função da razão Si/Al (GROEN et al, 2004; SILVA et al., 2019).

Figura 14 - Formação de mesoporos em zeólitas com diferentes razões Si/Al



Fonte: Adaptado de Groen et al. (2004).

A observação dessas diferenças entre zeólitas com diferentes razões Si/Al se deve à cinética de extração do silício. Por causa da carga negativa do tetraedro AlO_4^- , a hidrólise das ligações Si-O-Al é dificultada em comparação às ligações Si-O-Si, que são mais facilmente quebradas na ausência de um tetraedro vizinho contendo Al. Assim, as zeólitas com maiores frações de alumínio são relativamente insensíveis à extração de silício através da lixiviação alcalina, necessitando de condições mais severas durante a dessilicalização (maior tempo e maior concentração da solução básica, por exemplo). As zeólitas com uma menor quantidade de Al, por sua vez, tem o silício removido facilmente e, com frequência, pode ser gerada uma mesoporosidade excessiva e até mesmo a desestruturação da matriz zeolítica, dependendo das condições da dessilicalização (SILVA et al., 2019; GROEN et al., 2004).

A ZSM-5 tem sido explorada em uma série de trabalhos para avaliação dos efeitos da dessilicalização sobre o material e a aplicação da zeólita dessilicalizada em diferentes reações. Assim como a maioria das zeólitas, a eficácia e os efeitos da aplicação da dessilicalização são dependentes da temperatura, tempo e concentração da solução alcalina empregados na metodologia (YOU; PARK, 2014).

Ogura et al. (2001) promoveram a dessilicalização da ZSM-5 (Si/Al = 39,4) com soluções de NaOH de diferentes concentrações (0,05 – 0,2 mol L⁻¹), variando-se também temperatura (65 °C e 80 °C) e tempo (5 min – 300 min). Os autores observaram um aumento do tamanho dos poros proporcional ao tempo de aplicação do tratamento. Enquanto o volume de microporos e área específica praticamente não foram modificados, diferenças consideráveis foram observadas no volume de mesoporos e na área externa, sendo maiores de acordo com o aumento do tempo de exposição da zeólita ao tratamento. O emprego de solução alcalina com concentrações mais altas foi responsável pela redução da cristalinidade da ZSM-5, ainda que a estrutura cristalina tenha sido mantida. A acidez das zeólitas modificadas foi alterada, o que foi responsável por tornar as amostras dessilicalizadas mais ativas como catalisadores. O tratamento alcalino promoveu ainda o aumento do número de sítios disponíveis, bem como uma melhor difusão molecular através dos poros das zeólitas. A melhora nas propriedades de adsorção-difusão promovidas pelo tratamento também é apontada como responsável pelo melhor desempenho catalítico.

Sadowska et al. (2013a) promoveram a dessilicalização da ZSM-5 (Si/Al = 31,6) com diferentes concentrações de solução de NaOH (0,1 – 1 mol L⁻¹), observando que as soluções mais concentradas (0,5 e 1 mol L⁻¹) causaram a destruição parcial da estrutura da zeólita. Os maiores mesoporos foram gerados com as soluções com concentração de NaOH igual 0,2 e 0,5 mol L⁻¹, indicando que a primeira é a mais recomendável a ser aplicada por causar menos

danos à estrutura. Já Sadowska et al. (2013b) promoveram a dessilicalização da ZSM-5 com pequena quantidade de alumínio em sua composição (Si/Al = 164). A dessilicalização de zeólitas com altas frações de SiO₂ não é tão explorada, uma vez que não há um método eficiente de se introduzir uma mesoporosidade a esses materiais. As amostras dessilicalizadas com NaOH (0,1; 0,2 e 0,5 mol L⁻¹) apresentaram ligeiro aumento na área específica e aumento considerável do volume de mesoporos. Com base nos resultados referentes à microporosidade, pôde-se concluir que em zeólitas com razões Si/Al mais elevadas, maiores fragmentos da zeólita são dissolvidos em solução alcalina ou tornam-se amorfos. Os autores observaram ainda a diminuição da força ácida dos grupos Si-OH-Al com o aumento da severidade do tratamento, além do efeito negativo do aumento da temperatura sobre a concentração de sítios protônicos.

Dentro do contexto da aplicação da ZSM-5 dessilicalizada como catalisador envolvendo moléculas maiores, a esterificação do ácido levulínico com etanol e diferentes álcoois foi explorada em alguns trabalhos (NANDIWALE et al., 2013; NANDIWALE et al., 2014; NANDIWALE; BOKADE, 2015). Em todos eles, o tratamento com solução alcalina (NaOH 0,2 mol L⁻¹) foi eficiente na geração da mesoporosidade, além de propiciar o aumento do número de sítios ácidos de Brønsted e da acidez total dos catalisadores. Segundo os autores, a combinação das modificações nesses parâmetros foi determinante para uma maior atividade catalítica das zeólitas dessilicalizadas que, em todos os casos, mostraram-se mais ativas que a zeólita de partida e responsáveis por maiores conversões do ácido levulínico.

Nesse mesmo contexto, Alaba et al. (2016) propuseram a produção de biodiesel a partir da manteiga de carité (*shea butter*) através da transesterificação da matéria-prima com metanol, utilizando ZSM-5 dessilicalizada como catalisador. Os autores reportaram a geração de poros maiores e aumento do volume de mesoporos, em conjunto com a diminuição da área específica das amostras modificadas e a observação de alterações morfológicas nas zeólitas dessilicalizadas. Nas reações promovidas, as zeólitas modificadas apresentaram-se mais ativas em comparação ao catalisador de partida, evidenciando que o tratamento aplicado foi eficaz e as zeólitas dessilicalizadas podem ser aplicadas na conversão de moléculas maiores.

Alternativamente a técnicas como a dessilicalização, mas no mesmo sentido do desenvolvimento de poros maiores, a síntese de materiais inteiramente mesoporosos como a MCM-41 possui certo interesse e tem ganhado espaço desde sua descoberta ainda na década de 1990 (CARMO JR. et al., 2009). A MCM-41 possui uma abertura de poro que pode variar entre 2 e 10 nm e muitas vezes é tratada como uma “zeólita mesoporosa”, assemelhando-se, de fato, às zeólitas por sua composição (sílica e sódio) e por seu sistema de poros regular;

entretanto, a não cristalinidade das paredes dos poros do material é a característica que o distingue e não o coloca na mesma classificação das zeólitas (WEITKAMP, 2000). A alta área superficial, os elevados volume e diâmetro de poros, além da homogeneidade dos poros e alta estabilidade térmica são características da MCM-41 que a tornam atrativa e possibilitam uma série de aplicações (MELÉNDEZ-ORTIZ et al., 2013).

Dentro da catálise, a utilização da MCM-41 vem sendo estudada, já que suas características tornam possível o seu emprego em reações. Entretanto, a sua aplicação como catalisador é, de certa forma, limitada. Seu caráter amorfo, devido à ausência de alumínio em sua estrutura, torna a MCM-41, por si só, sem acidez e inativa cataliticamente, já que sítios ativos não estão presentes. Assim, faz-se necessário a criação de acidez e de sítios, seja pela inserção de alumínio na estrutura ou pela adição de fases ativas, o que, possivelmente, pode garantir atividade catalítica e propiciar o uso da MCM-41 como catalisador. Contudo, ainda que a estrutura de poros maiores seja um atrativo para a utilização de materiais mesoporosos especialmente em reações envolvendo moléculas grandes, é difícil aplicá-los como catalisadores em processos industriais. A MCM-41 (especificamente) não é sintetizada em uma maior escala, uma vez que sua síntese é relativamente complexa e apresenta um custo elevado (WEITKAMP, 2000). Com isso, sua utilização em processos em grande escala ainda não é totalmente viável.

Considerando esses pontos negativos relacionados aos materiais como a MCM-41, e dada a atividade e a acidez inerentes às zeólitas, propícias para sua aplicação como catalisadores, além de processos de síntese consolidados e sua maior disponibilidade comercialmente, é justificável a preferência pelas zeólitas e sua ampla aplicação na catálise em comparação aos materiais mesoporosos. Mesmo que seja necessária a promoção de modificações como a dessilicalização para obtenção de poros maiores na busca de uma maior eficiência catalítica, por exemplo, ainda assim o uso de zeólitas como a ZSM-5 mostra-se mais interessante e, provavelmente, mais viável.

2.5 CONCLUSÃO SOBRE O “ESTADO DA ARTE”

A partir dos trabalhos disponíveis na literatura, pode ser observado que o biodiesel apresenta-se como uma fonte de energia renovável alternativa aos combustíveis fósseis oriundos de reservas finitas. O desenvolvimento da produção em larga escala e economicamente viável desse biocombustível faz-se cada vez mais necessária, dada a crescente escassez de recursos energéticos tradicionais. A produção de biodiesel, no entanto,

apesar de estabelecida, possui uma série de limitações que o tornam pouco competitivo frente aos combustíveis provenientes do petróleo.

O alto custo das matérias-primas, a formação excessiva de glicerol como coproduto e as onerosas etapas de lavagem, purificação e separação dos produtos fazem com que a produção de biodiesel se torne mais cara que a obtenção de combustíveis convencionais e, conseqüentemente, pouco atrativa e menos viável. Assim, os principais esforços dentro da pesquisa ligada ao biodiesel têm sido movidos no sentido de explorar matérias-primas mais baratas, desenvolver rotas de produção em que não haja a coprodução de glicerol e facilitar ou eliminar as custosas operações de purificação e separação. Com isso, a substituição dos álcoois usualmente empregados por outros agentes esterificantes, como o acetato de metila, e a aplicação de catalisadores heterogêneos, aliadas ao emprego de óleos com elevada acidez (que possuem o ácido oleico como um de seus principais constituintes), têm ganhado espaço.

As zeólitas são consideradas os catalisadores heterogêneos mais importantes da indústria e possuem um diversificado campo de aplicações devido às suas características únicas e sua versatilidade. Além das suas aplicações usualmente exploradas em diferentes campos, trabalhos recentes têm mostrado o potencial das zeólitas como catalisadores no contexto da produção de biodiesel, em reações de transesterificação e esterificação. Além de se mostrarem ativas na forma pura, diferentes tratamentos têm sido propostos para modificar e melhorar o desempenho catalítico das zeólitas.

A ZSM-5, em particular, mostra-se promissora ao ser empregada em reações como a esterificação, dado o que é reportado na literatura. Semelhantemente a outros catalisadores sólidos e outras zeólitas, trabalhos anteriores mostram que a ZSM-5 também pode ser modificada e ter sua atividade e propriedades catalíticas aprimoradas. Baseado no que foi apresentado na revisão bibliográfica, a impregnação de espécies metálicas sobre a ZSM-5, como o óxido de tungstênio, proporciona o aumento da acidez da zeólita. Ainda, pode-se combinar a adição de fase ativa com tratamentos de acidificação com H_2SO_4 durante a impregnação. Em ambas as situações, a zeólita tem sua acidez aumentada, em conjunto com sua atividade catalítica. A aplicação da forma ácida da zeólita (obtida após troca iônica) nas reações também é reportada e bastante comum, sendo responsável pelo aumento da atividade da ZSM-5, uma vez que sítios ativos tornam-se mais disponíveis. A dessilicalização, por sua vez, apresenta-se como um tratamento eficaz na geração de mesoporosidade nas zeólitas. O aumento do tamanho de poros é interessante dentro do contexto da esterificação, uma vez as moléculas envolvidas apresentam um diâmetro cinético relativamente grande.

Apesar das propriedades singulares da ZSM-5 e possibilidade de modificação da mesma através dos variados tratamentos abordados, que a colocam como um catalisador em potencial e promissor a ser utilizado na reação de esterificação do ácido oleico com acetato de metila, não foi possível encontrar trabalhos que empreguem a zeólita nessa reação. É relevante mencionar, também, os pontos particulares e inéditos do trabalho, onde se deve destacar o estudo aprofundado sobre as possíveis alterações no catalisador e as consequências dessas mudanças no desempenho da reação e na distribuição dos produtos.

Com isso, a proposta deste trabalho integra diferentes pontos que são relevantes no contexto da produção de biodiesel e da catálise, como uma rota de produção do biocombustível sem a formação de glicerol, ao empregar o acetato de metila; a utilização da catálise heterogênea, reconhecidamente positiva por facilitar a separação dos produtos e do catalisador; e a investigação da esterificação de um ácido graxo (ácido oleico) com um éster (acetato de metila), que é uma reação ainda pouco explorada. Cabe destacar, ainda, dois aspectos relevantes deste trabalho: a investigação da influência de tratamentos pós-síntese tão diversificados sobre as propriedades estruturais, texturais, morfológicas e de acidez da zeólita; e a influência das modificações promovidas sobre a distribuição dos isômeros, uma vez que até mesmo a diferenciação de isômeros é pouco explorada na literatura.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para a realização das reações de esterificação, foram utilizados ácido oleico P.A. (Dinâmica®) e acetato de metila (Reagent Plus®, 99%) adquirido da Sigma Aldrich, sem tratamentos prévios. O tungstato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) utilizado na síntese dos catalisadores, os solventes e os padrões internos empregados para a análise cromatográfica dos produtos e do ácido oleico também foram adquiridos da Sigma Aldrich (etil oleato e acetonitrila).

A zeólita ZSM-5 (Zeoflair 100; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 400$) em sua forma sódica (NaZSM-5) foi gentilmente doada pela ZEOCHEM® (Control nº 6011810.00).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO

O ácido oleico comercial utilizado nas reações foi caracterizado de acordo com a metodologia proposta por Hartman e Lago (1973), a fim de, de certa maneira, se determinar a pureza do reagente e sua composição, através da sua conversão completa em ésteres metílicos. A esterificação da matéria-prima oleosa foi feita utilizando-se soluções de cloreto de amônio e ácido sulfúrico como agente esterificante.

Após a esterificação completa, as amostras foram preparadas pesando-se 100 mg do produto da reação (ésteres metílicos). Em seguida, as amostras pesadas foram diluídos em 4 mL de heptano. 1 μL desta diluição foi injetado no cromatógrafo. A quantificação dos produtos foi conduzida via cromatografia a gás (Shimadzu GCMS-QP2010). O equipamento possui detector de ionização em chama (FID) e a coluna capilar RTX-Wax (30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μm) foi utilizada. A programação de temperatura empregada foi a seguinte: inicialmente, a temperatura foi fixada em 60 °C e mantida por 2 min; em seguida, a coluna foi aquecida até 200 °C a uma taxa de 10 °C min^{-1} ; finalmente, a uma taxa de 5 °C min^{-1} , atingiu-se a temperatura de 240 °C, mantida por 7 min. Hélio foi empregado como gás de arraste com um fluxo de 1,53 mL min^{-1} , com razão *split* 1:60. As temperaturas do injetor e do detector foram ajustadas em 250 °C. O teor de ácido oleico foi determinado pela comparação dos tempos de retenção dos picos da amostra com os picos do padrão de FAME. Esse método de quantificação via cromatografia a gás é o mesmo descrito por Ribeiro et al. (2017).

A fração de éster de ácido oleico presente no produto dessa esterificação completa corresponde à fração máxima de ésteres a ser obtida utilizando-se o reagente analisado. Ou seja, uma fração X % será o equivalente a 100% de conversão do ácido oleico em seu éster. Com isso, é possível determinar o rendimento dos testes catalíticos, relacionando-se a fração real de ésteres obtida em cada amostra reacional e a fração máxima teórica determinada pela reação de esterificação modelo aqui descrita (HARTMAN; LAGO, 1973).

3.3 PREPARO E TRATAMENTO DOS CATALISADORES

Oito catalisadores foram preparados/modificados para serem aplicados nas reações de esterificação. A seguir, os diversos procedimentos realizados são descritos separadamente.

3.3.1 Calcinação

Para todos os métodos de preparação, a zeólita original foi calcinada antes de qualquer uso ou tratamento aplicado a ela. A calcinação foi realizada em mufla sob fluxo de ar a 550 °C por 8 h, com uma taxa de aquecimento igual a 3 °C min⁻¹. Esse procedimento de calcinação prévia foi estabelecido, essencialmente, para eliminação da umidade adsorvida na superfície da zeólita.

3.3.2 Síntese do ácido tungstístico (WO₃.2H₂O)

Três dos catalisadores empregados foram preparados pela impregnação do trióxido de tungstênio sobre a zeólita ZSM-5. Para isso, ácido tungstístico dihidratado foi sintetizado a partir do tungstato de sódio (Na₂WO₄.2H₂O), seguindo a metodologia proposta por Freedman (1959) e também reportada por Nogueira et al. (2004). Soluções de HCl (6 mol L⁻¹) e Na₂WO₄.2H₂O (50 g L⁻¹) foram preparadas e misturadas (50 mL e 100 mL, respectivamente). Em um erlenmeyer tampado, as duas soluções foram mantidas sob agitação a aproximadamente 20 °C. Após 4 h de reação, a solução final formada foi filtrada e lavada com solução de ácido clorídrico (0,1 mol L⁻¹) e, em seguida, com água destilada até a neutralização do pH. Finalmente, o sólido resultante foi seco a temperatura ambiente.

3.3.3 Impregnação mecânica

A impregnação mecânica foi realizada em meio aquoso seguindo o procedimento proposto por Costa et al. (2012). Após a calcinação da zeólita original nas condições já descritas, quantidades específicas de ácido tungústico dihidratado ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) foram adicionadas ao suporte para se obter frações mássicas de WO_3 iguais a 5% e 10% (m/m). O ácido tungústico foi dissolvido em 100 mL de água MiliQ® e adicionado à quantidade adequada de ZSM-5 para se obter concentrações de 5% e 10%. A mistura foi, então, mantida sob agitação e aquecimento a 80 °C até a completa evaporação do solvente. Após a impregnação, o catalisador preparado foi conduzido diretamente à mufla e calcinado por 8 h a 550 °C (3 °C min^{-1}) para que o processo de ativação via impregnação fosse completado, conforme descrito na literatura de referência.

3.3.4 Impregnação por ultrassom

Outro catalisador com fração de WO_3 igual a 10% (m/m) foi preparado, utilizando-se uma sonda ultrassônica, para a dispersão e impregnação da fase ativa sobre o suporte. Semelhantemente à impregnação mecânica, as devidas quantidades de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e ZSM-5 foram dissolvidas em 100 mL de água MiliQ® e, então, submetidas à ação do ultrassom (20 kHz e 300 W) por cerca de 60 min para evaporação do solvente. Após esse tempo, a fração de água ainda presente foi evaporada nas mesmas condições da impregnação mecânica (sob agitação e aquecimento). O catalisador foi, então, calcinado nas condições descritas anteriormente (a 550 °C por 8 h, a uma taxa de 3 °C min^{-1}).

3.3.5 Impregnação mecânica de fase ativa e acidificação

Para o preparo de um catalisador acidificado, o mesmo método de impregnação aquosa foi aplicado, adicionando-se as quantidades adequadas de zeólita e ácido tungústico para se obter uma fração de 5% em massa da fase ativa. Nesse caso, antes da evaporação do solvente, foram adicionadas gotas de solução de H_2SO_4 (1 mol L^{-1}) até a solução apresentar $\text{pH} = 2 - 3$, mantendo-se uma proporção de 10 mL de solução aquosa por grama de catalisador, seguindo de maneira similar as metodologias reportadas por Yuan et al. (2002), Amin; Pheng (2006), Anggoro e Amin (2006) e Kusmiyati; Amin; Siswanto (2007). Após a adição da solução ácida e estabilização do pH, a mistura foi mantida sob aquecimento a 80 °C

e agitação até a evaporação completa do solvente. As condições de calcinação, ao final da impregnação, foram as mesmas descritas nos procedimentos anteriores.

3.3.6 Troca iônica

Com o objetivo de se obter $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ e depois, após a calcinação, a forma ácida HZSM-5 , a zeólita original (NaZSM-5) foi submetida à troca iônica com uma solução aquosa de NH_4OH (2 mol L^{-1}). A zeólita foi mantida em solução sob agitação e aquecimento a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Uma proporção de 1 g de NaZSM-5 para 10 mL de solução de hidróxido de amônio foi estabelecida. Após uma hora, o catalisador foi filtrado e lavado com água para, em seguida, ser seco em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente, procedeu-se a calcinação a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h, a uma taxa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. O tempo menor de calcinação, diferente dos procedimentos apresentados anteriormente, foi estabelecido com base na literatura (POST; VAN HOOFF, 1984; ŠKUNDRIĆ et al., 2016).

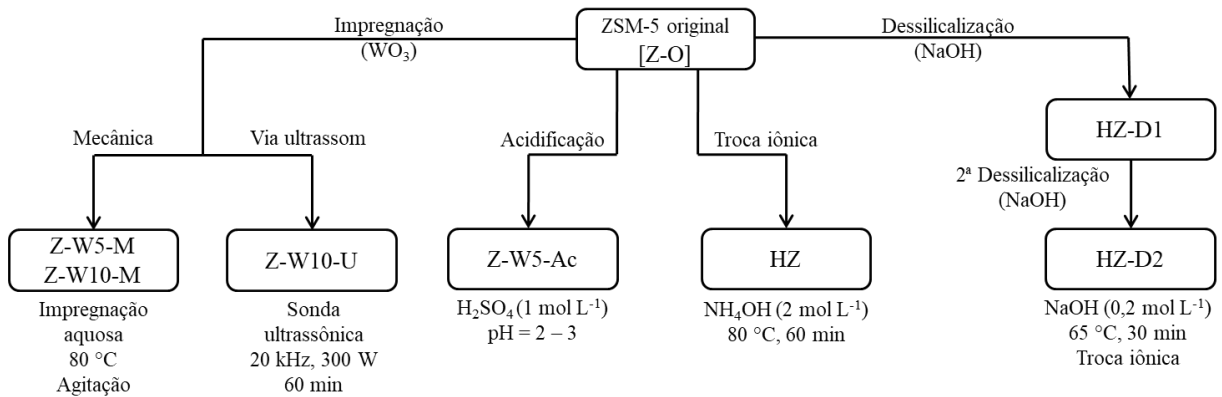
3.3.7 Dessilicalização

A dessilicalização foi conduzida utilizando-se uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio, de acordo com o procedimento descrito por Sadowska et al. (2013b), que empregou o tratamento sobre a ZSM-5 com elevada razão Si/Al. A zeólita foi adicionada à solução de NaOH , mantendo-se a proporção de 3 g de sólido por 100 mL de solução, e mantida sob aquecimento a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação. Após 30 min, a suspensão foi imediatamente resfriada em banho de gelo, seguida por filtração e lavagem com água quente. O catalisador foi, então, seco em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Após a secagem, procedeu-se a troca iônica com solução 2 mol L^{-1} de NH_4OH para remoção do sódio excedente. Seguindo o procedimento descrito na seção anterior, foi estabelecida uma proporção de 1 g de catalisador/10 mL de solução, mantendo-se a mistura (zeólita + solução) sob agitação e aquecimento a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. O catalisador foi, na sequência, filtrado e lavado após 1 h. A secagem foi realizada em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e, enfim, a calcinação a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h ($3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$). Dois catalisadores foram submetidos à dessilicalização, sendo que, em um deles, o tratamento foi aplicado duas vezes.

O esquema na Figura 15 ilustra e resume os diferentes tratamentos empregados, partindo-se da zeólita comercial. Para facilitar a compreensão e identificação de cada amostra preparada, os catalisadores foram nomeados com códigos, de acordo com o tipo de tratamento aplicado e a quantidade de fase ativa impregnada sobre a zeólita, basicamente. Na Tabela 5,

as nomenclaturas atribuídas a cada uma das amostras são apresentadas juntamente com o respectivo tratamento pós-síntese empregado.

Figura 15 - Representação esquemática dos tratamentos pós-síntese aplicados à zeólita original e as respectivas amostras preparadas



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5 - Nomenclatura das amostras utilizadas e seus respectivos tratamentos

Tratamento aplicado	Nomenclatura
Zeólita comercial	Z-O
5% WO ₃ – Impregnação mecânica	Z-W5-M
10% WO ₃ – Impregnação mecânica	Z-W10-M
10% WO ₃ – Impregnação via ultrassom	Z-W10-U
5% WO ₃ + Acidificação (H ₂ SO ₄)	Z-W5-Ac
Troca iônica	HZ
Dessilicalização (1 vez)	HZ-D1
Dessilicalização (2 vezes)	HZ-D2

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram caracterizados através de diferentes técnicas para avaliação de suas propriedades estruturais, texturais e de acidez. A seguir, as técnicas são especificadas separadamente.

3.4.1 Difração de raios X (DRX)

Para caracterização e avaliação das propriedades estruturais e de cristalinidade dos catalisadores, a difração de raios X (DRX) foi empregada. O difratômetro Rigaku (Miniflex

300) foi utilizado, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($k = 1,54051 \text{ \AA}$) e operando a 30 kV e 10 mA. As medidas foram feitas com uma varredura entre os ângulos 5° e 100° , com um passo de $0,03^\circ$ por segundo.

A partir da difração de raios X, determinou-se a cristalinidade relativa (CR) eo tamanho médio do cristalito (t_c) das amostras. Para o cálculo da cristalinidade, a área sob as faixas dos picos de difração de maior intensidade das amostras ($2\theta = 7,7 - 8,8^\circ$ e $2\theta = 22,9 - 24,8^\circ$) foram integradas. Assim, pela razão/comparação do somatório das áreas de cada amostra ($\sum A_{amostra}$) com o somatório das áreas da zeólita de partida ($\sum A_{referência}$), tomada como referencial (ou seja, $CR = 100\%$), determinou-se a cristalinidade relativa de cada catalisador (KULKARNI et al., 1982).

$$CR(\%) = \frac{\sum A_{amostra}}{\sum A_{referência}} \times 100 \quad (2)$$

O tamanho médio dos cristalitos foi calculado através da equação de Scherrer (GUINET; RIBEIRO, 2006). Nesta, o parâmetro k é uma constante de proporcionalidade relativa à forma das partículas ($k = 0,84 - 0,89$); λ é o comprimento de onda médio da fonte de radiação utilizada; β é a largura da medida de difração à meia altura da região do pico considerada, em radianos; e θ é o ângulo de Bragg no ponto máximo do pico adotado.

$$t_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3)$$

3.4.2 Fisissorção de N_2

As propriedades texturais foram avaliadas através da adsorção-dessorção de N_2 a 77 K (-196°C), utilizando-se um o equipamento Micrometrics (Modelo ASAP 2020). Pôde-se determinar a área específica dos catalisadores pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o volume total dos poros, a uma pressão relativa $P/P_0 = 0,98$. A área e volume de microporos e área específica externa foram determinados através do método t-plot. Pelo método de Barrett-Joyner-Hallenda (BJH) pôde-se determinar o volume total de poros e estimar a sua distribuição. Pelo método BET, obteve-se, ainda, as isotermas características de adsorção-dessorção de nitrogênio.

3.4.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Uma análise qualitativa dos catalisadores foi obtida com os espectros no infravermelho com transformada de Fourier, utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige-21 equipado com sistema de refletância total atenuada (*Attenuated Total Reflectance* – ATR). As medições foram realizadas a temperatura ambiente e no modo de transmitância. A faixa do espectro entre 4500 a 650 cm^{-1} foi analisada, com resolução de 2 cm^{-1} . Cada amostra foi preparada em pastilhas de KBr, finamente e uniformemente espalhadas para, então, serem analisadas. Para cada espectro, 45 varreduras foram adicionadas antes da transformada de Fourier e os *backgrounds* do espectro foram subtraídos.

3.4.4 Adsorção de piridina em fase líquida (FTIR – Py) – Caracterização de propriedades de acidez

Um método alternativo e qualitativo para avaliação das propriedades de acidez dos catalisadores foi empregado, segundo a metodologia proposta por Zanatta, Dal Pozzo e Arroyo (2017) e utilizada por Ketzer, Celante e Castilhos (2020). Esse método permite caracterizar os sítios ácidos de Brønsted, os sítios ácidos de Lewis e os sítios de ligações de hidrogênio. Os catalisadores foram, inicialmente, secos em mufla a 350 °C por 2 h para remoção da umidade adsorvida. Logo após a retirada da mufla, 0,5 g de cada catalisador foram pesados e a esta massa, foram adicionados 500 μL de piridina em recipiente fechado (*ependorf*/frasco de vidro com tampa). As amostras foram mantidas em contato com a piridina por 24 h a temperatura ambiente. Após esse período, a piridina líquida foi evaporada a aproximadamente 100 °C. As amostras sólidas foram, então, analisadas por espectroscopia FTIR. Essa metodologia permite avaliar a natureza e razão dos diferentes sítios ácidos ativos em catalisadores heterogêneos, mas não fornece a quantidade absoluta de piridina dessorvida.

O estudo das propriedades de acidez de catalisadores é bastante importante para a compreensão da atividade catalítica dos materiais. A dessorção a temperatura programada (TPD) é, possivelmente, o método de caracterização de acidez mais aplicado para o estudo da acidez dos catalisadores. Baseando-se na adsorção e posterior dessorção de uma base sobre os sítios ácidos e caracterizando a energia necessária para o desprendimento da base, a técnica é capaz de, uma maneira geral e particularmente, determinar a força dos sítios. Usualmente, utiliza-se amônia ou piridina como bases a serem adsorvidas. Esse método, no entanto, não

distingue os sítios ácidos de Brønsted e Lewis, sendo responsável pela determinação da força ácida dos sítios (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

A aplicação da espectroscopia no infravermelho (FTIR) é uma alternativa bastante útil ao TPD para a identificação das propriedades de acidez. Dois procedimentos podem ser aplicados para caracterizar os sítios ácidos: um deles é a análise dos grupos hidroxila presentes na superfície; e o outro se baseia na interação de uma molécula sonda básica com os sítios ácidos da superfície. Nesse caso, a piridina é amplamente usada como molécula sonda por possibilitar a distinção entre sítios ácidos de Lewis e Brønsted, dando origem a bandas vibracionais bem definidas, de acordo com seu modo de interação com a superfície (VEIGA et al., 2017; CRÉPEAU et al., 2006). A piridina pode ser adsorvida como íon piridínio (cátion/ácido conjugado da piridina) em um sítio de Brønsted, enquanto pode se ligar coordenativamente a um sítio de Lewis, com frequências de vibração distintas. A piridina é preferível como molécula sonda para a identificação de sítios de Brønsted e Lewis separadamente já que sua adsorção nesses sítios dá origem a bandas discretas e visíveis no infravermelho (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

Os espectros foram avaliados especificamente na faixa de $1400 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, região na qual é possível obter informações consideráveis a respeito da acidez dos sólidos, indicadas pelas mudanças na vibração do “anel” da piridina e outras bandas (PARRY, 1963).

3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos catalisadores pôde ser analisada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Dessa forma, a distribuição das espécies impregnadas sobre as zeólitas, o tamanho e formato das estruturas da superfície dos catalisadores puderam ser observadas. Para essa caracterização, foi utilizado o microscópio eletrônico VEGA-3 SBU (Tescan ®) acoplado com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (INCAx-cat, Oxford Instruments).

3.5 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

Todas as reações de esterificação foram realizadas em um reator batelada com capacidade de 500 mL, de aço inoxidável (PARR, modelo 4575). O reator é equipado com controladores de temperatura e agitação, além de monitoramento da pressão. Para evitar o superaquecimento das válvulas e juntas/acessórios do reator, uma pequena vazão de água a temperatura ambiente foi empregada para circular e arrefecer o sistema.

Como o principal objetivo do trabalho era a avaliação das mudanças promovidas sobre as propriedades texturais, estruturais e de acidez decorrentes de diferentes tratamentos/modificações aplicados à zeólita original, a fixação das condições de reação mostrou-se mais adequada, de modo a se avaliar prioritariamente as diferenças entre os catalisadores. A razão molar ácido oleico:acetato de metila utilizada foi fixada em 1:10, baseada em publicações semelhantes relacionadas à esterificação do ácido oleico (VIEIRA et al., 2015; ALVES et al., 2019). Além da razão molar, a concentração de catalisador também foi fixada, especificamente em 10% (m/m) em relação à massa de ácido oleico.

Testes preliminares foram realizados com a zeólita em sua forma original (apenas calcinada) em quatro temperaturas: 180 °C, 200 °C, 220 °C e 240 °C. Temperaturas superiores não foram empregadas para evitar que o acetato de metila atingisse seu ponto crítico ($T_C = 234$ °C, $P_C = 4,7$ MPa). A partir do melhor resultado obtido nas diferentes temperaturas, fixou-se 240 °C como a melhor condição para as reações de esterificação a serem realizadas com os diferentes catalisadores.

O procedimento experimental de cada reação foi o seguinte: inicialmente, o reator foi preenchido com a quantidade adequada de catalisador e as devidas proporções de ácido oleico e acetato de metila, preenchendo metade de sua capacidade total (250 mL). Em seguida, o reator foi fechado, a temperatura programada, a velocidade de rotação fixada e o aquecimento ligado. O tempo de reação começou a ser contado a partir do momento em que o *set point* da temperatura foi atingido. Durante o período de aquecimento (aproximadamente 25 min), pressão e temperatura foram monitoradas. Cada experimento teve 6 h de duração, após a temperatura definida ser atingida.

As amostras de cada reação foram coletadas em sete tempos reacionais: 0 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h e 6 h. Após serem coletadas, todas as amostras foram centrifugadas (Fanem Excelsa Baby 206-R) para facilitar separação do catalisador sólido da fase líquida. Com a deposição do sólido no fundo do tubo falcon, a fase líquida foi filtrada em filtros de seringa (25 mm) de politetrafluoretileno (PTFE) com 0,45 µm de diâmetro, para retenção das partículas sólidas remanescentes. Para a remoção do acetato de metila não reagido e do ácido acético formado como subproduto, o filtrado foi levado ao rotaevaporador (Buchi RII) por pelo menos 30 min (80 °C, 200 mbar), até a completa evaporação dos compostos não desejados. Com isso, as amostras foram, então, analisadas via cromatografia líquida de alta eficiência.

Dessa forma, com as condições reacionais definidas ($T = 240$ °C, razão molar 1:10 e 10% de catalisador), os oito catalisadores foram empregados nas reações de esterificação.

Além dos oito testes catalíticos, uma reação sem catalisador na mesma temperatura foi realizada para avaliar/comprovar a atividade catalítica da ZSM-5.

3.6 QUANTIFICAÇÃO DE PRODUTOS

A quantificação dos produtos deu-se através de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em um cromatógrafo Shimadzu (Japão), equipado com uma coluna de fase reversa C-18 Shim-pack CLC-ODS (M)[®] (250 mm × 4,6 m). Uma solução de acetonitrila-água (92% v/v ACN e 8% v/v H₂O) foi utilizada como fase móvel, com uma vazão fixada em 1,5 mL min⁻¹. A temperatura de operação do cromatógrafo foi fixada em 40 °C. O detector UV-VIS foi ajustado no comprimento de onda de 205 nm.

Para o preparo das amostras a serem injetadas no cromatógrafo, 20 mg de cada amostra reacional e 20 mg de padrão interno (etil oleato – Sigma Aldrich, 99%) foram diluídos em 2 mL de isopropanol (Dinâmica[®], 99%). Dessas diluições, 500 µL da mistura “amostra + isopropanol” e 500 µL da mistura “padrão interno + isopropanol” foram transferidos a um vial para, enfim, a amostra estar pronta para ser injetada e analisada. Para cada amostra preparada (amostra reacional + padrão interno), uma injeção de 1 µL foi empregada. O tempo estabelecido para cada corrida foi de 17 min.

A utilização da cromatografia líquida permitiu a discriminação entre os dois isômeros do éster metílico do ácido oleico: metil oleato (*cis*) e metil elaidato (*trans*). Através da área obtida para os picos dos produtos em relação à área do padrão, foi possível calcular a fração mássica de cada produto presente nas amostras. Com a determinação da fração mássica total dos ésteres, pôde-se calcular o rendimento das reações, levando em conta apenas a fração de ácido oleico contida no reagente, ou seja, a quantidade total esterificável (ácido oleico puro) para se obter metil oleato/elaidato. As equações 4 – 9 demonstram como as frações de ésteres e os rendimentos puderam ser calculados, a partir dos cromatogramas. Inicialmente, foram determinados os valores de área relativa (A_R) e fatores de resposta (FR).

$$AR_{éster} = \frac{A_{éster}}{A_{padrão}} \quad (4)$$

onde $A_{éster}$ = área calculada sob os picos de cada éster (metil oleato ou metil elaidato);
 $A_{padrão}$ = área calculada sob os picos do padrão interno (etil oleato).

$$FR = \frac{FC_{amostra}}{FC_{padrão}} \quad (5)$$

onde FR = fator de resposta; $FC_{amostra}$ = fator de correção da amostra e $FC_{padrão}$ = fator de correção do padrão interno. Os fatores de correção são calculados pelo quociente entre a massa pesada e a massa desejada de cada amostra (tanto das amostras reacionais quanto do padrão interno), ou seja, $FC = m_{pesada}(g)/0,02 g$.

$$FRR_{éster} = \frac{AR_{éster}}{FR} \quad (6)$$

onde $FRR_{éster}$ = fator de resposta relativo de cada éster.

A partir dos fatores de resposta relativos, pôde-se calcular as frações mássicas dos produtos:

$$x_{éster} = \frac{FRR_{éster}}{FRR_{balão}} \quad (7)$$

onde $x_{éster}$ = fração mássica de cada éster (metil oleato ou metil elaidato); $FRR_{balão}$ = fator relativo de resposta do balão, determinado experimentalmente para cada produto. Para cada éster, $FRR_{metil oleato} = 0,984752$ e $FRR_{metil elaidato} = 1,236311$.

Assim, com a fração mássica de cada éster, determinou-se a quantidade total de produtos formados (ésteres) em cada amostra reacional, somando-se as frações de metil oleato e metil elaidato:

$$x_{ésteres} = x_{metil oleato} + x_{metil elaidato} \quad (8)$$

Conhecendo-se a fração total de ésteres, calculou-se o rendimento, levando em conta a máxima fração mássica de ésteres que poderia ser obtida ($x_{teórica}$), encontrada através da determinação do grau de pureza do ácido oleico. Ou seja, para cada tempo e cada reação, dividiu-se a fração total de ésteres pela fração total esterificável do ácido oleico:

$$Rendimento(\%) = \frac{x_{ésteres}}{x_{teórica}} \times 100 \quad (9)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO

Através da esterificação catalítica completa (reação modelo) do ácido oleico utilizado nas reações, foi possível identificar e quantificar os ácidos graxos presentes no reagente comercial, determinando, assim, a sua pureza. O ponto central da metodologia aplicada (HARTMAN; LAGO, 1973) é promover a esterificação completa da matéria-prima oleosa, de modo a quantificar, nesse caso, o quanto do ácido oleico original se converte em seus ésteres metílicos (metil oleato e metil elaidato), obtendo-se, então, a real fração de ácido oleico presente no reagente. Além da quantificação do ácido oleico presente na matéria-prima, outros ácidos graxos contidos no reagente (como impurezas) também puderam ser quantificados. A Tabela 6 apresenta os resultados para a quantificação de ácido oleico e os demais ácidos graxos, com a realização de quatro sínteses.

Tabela 6 - Frações de ácidos graxos presentes no ácido oleico, obtidas pela caracterização do reagente

Ácido Graxo	Concentração (fração mássica)
Ácido palmítico (C16:0)	2,97% ± 0,82%
Ácido esteárico (C18:0)	2,17% ± 0,57%
Ácido oleico (C18:1)	81,38% ± 0,56%
Ácido linoleico (C18:2)	12,16% ± 0,54%
Outros	0,68% ± 0,01%

Como se pode observar, o ácido oleico corresponde a 81,38% em massa do reagente comercial, seguido pelos ácidos linoleico, palmítico e esteárico, além de outros componentes graxos em menores quantidades. Essa fração mássica de 81,38% foi tomada como parâmetro para o cálculo do rendimento das reações de esterificação (Equação 9), sendo a máxima fração teórica de ésteres a ser formada a partir do ácido oleico ($x_{teórica} = 81,38\%$) (CAMPANELLI; BANCHERO; MANNA, 2010; RIBEIRO et al., 2017).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

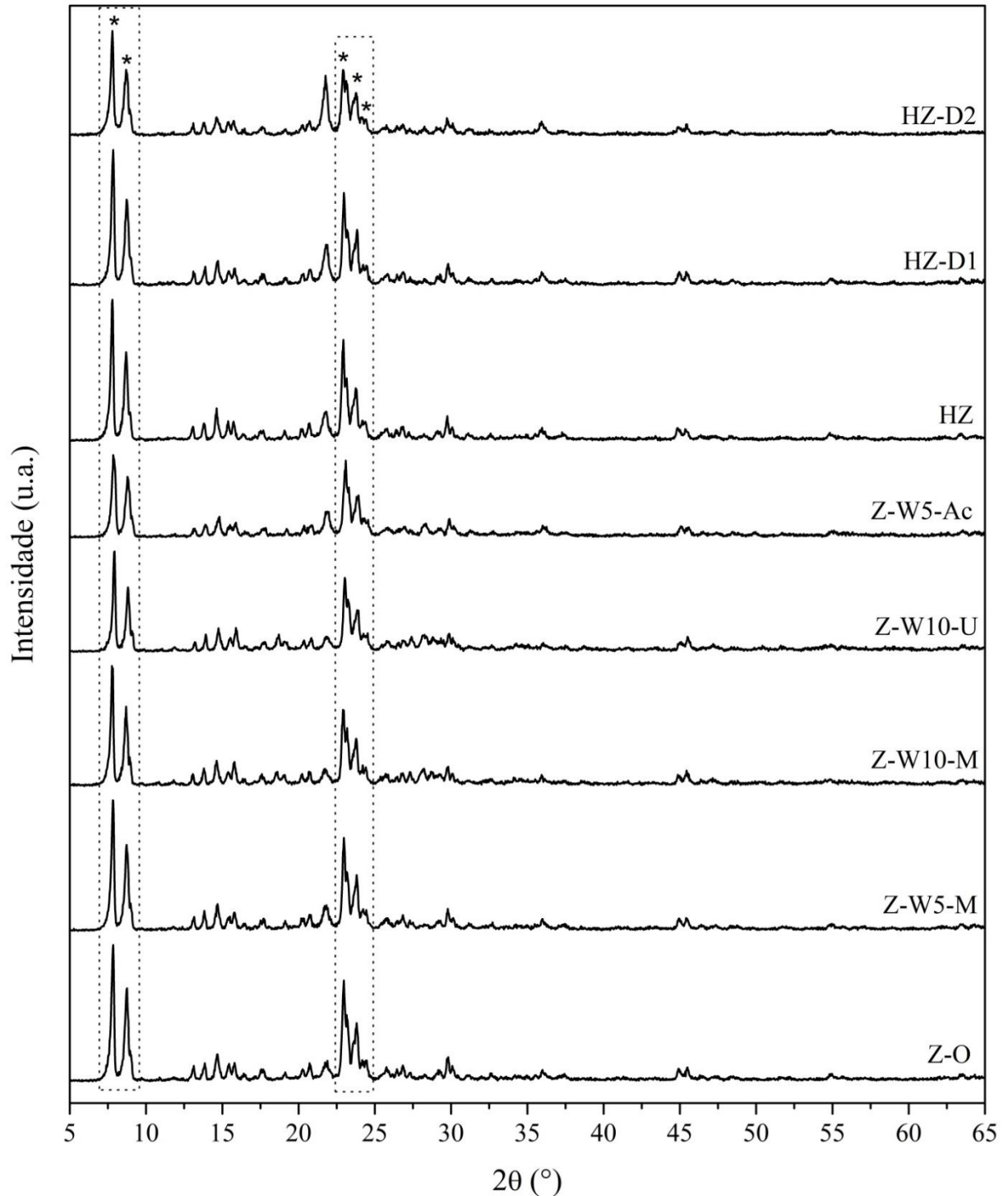
Nesta seção, são apresentados e discutidos os resultados das técnicas de caracterização empregadas sobre as amostras preparadas.

4.2.1 Difração de raios X

A análise por difração de raios X é notadamente reconhecida por fornecer a “impressão digital” do material analisado, caracterizando sua estrutura e composição. Todos os catalisadores apresentaram, em seus difratogramas, picos intensos e característicos da ZSM-5, deixando clara a cristalinidade e a estrutura típica MFI esperada para a zeólita. Os picos mais intensos e próprios do material são visivelmente identificados na faixa de $2\theta = 7,7 - 8,8^\circ$ e $2\theta = 22,9 - 24,8^\circ$.

De uma maneira geral, os difratogramas se assemelham, dando indícios que a estrutura cristalina da zeólita de partida foi preservada, mesmo após os diferentes tratamentos promovidos sobre o catalisador. As modificações na estrutura cristalina e a redução da cristalinidade, decorrentes dos tratamentos aplicados podem ser indicadas através do cálculo da cristalinidade relativa. Além da cristalinidade relativa, pôde-se calcular o tamanho médio dos cristalitos de cada catalisador, aplicando a equação de Scherrer. Na Figura 16, os difratogramas dos oito catalisadores são apresentados, todos na mesma escala de intensidade.

Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras



O catalisador comercial (amostra Z-O) apresenta picos de difração intensos e bem definidos em duas regiões principais de angulação, distinguindo-se quatro picos principais em: $2\theta = 7,85^\circ$ e $8,75^\circ$ referentes aos planos (1 0 1) e (0 2 0), respectivamente; e $2\theta = 22,97^\circ$, $23,18^\circ$ e $23,96^\circ$ referentes aos planos (5 0 1), (1 5 1) e (1 3 3). A ZSM-5 em sua forma original tem sua estrutura pertencente ao sistema cristalino ortorrômbico de grupo espacial

Pnma, com ângulos interplanares iguais a 90° (VAN KONINGSVELD; JANSEN; VAN BEKKUM, 1987; CHAO; TASI; CHEN, 1981).

Essas regiões de picos de maior intensidade estão absolutamente de acordo com o padrão da IZA (*International Zeolite Association*), evidenciando que o material utilizado é o esperado e apresenta elevada pureza. Além disso, o baixo ruído é representativo de pouca contaminação amorfa e a não observação de outros picos de difração significativos deixa clara a inexistência de contaminantes cristalinos que ocasionalmente podem estar presentes. Os picos mais intensos nas regiões descritas também comprovam a estrutura MFI típica da ZSM-5 e esperada para o material (TREACY; HIGGINS, 2001), estando de acordo com os resultados da caracterização obtidos por Bal'zhinimaev et al. (2019), que também reportaram a caracterização da zeólita comercial fabricada pela ZEOCHEM® (Zeoflair 100).

Em relação às amostras preparadas via impregnação de WO_3 (Z-W5-M, Z-W10-M e Z-W10-U), é possível observar que a adição/impregnação do óxido de tungstênio não afetou significativamente a cristalinidade da zeólita, já que os picos característicos do catalisador mantiveram-se absolutamente visíveis, apesar de menos intensos. A redução nas intensidades e leve alargamento dos picos são esperados em qualquer tratamento promovido a um catalisador de partida, visto que a adição da fase ativa causa interferência e modifica, mesmo que minimamente, a estrutura original do material.

Costa et al. (2012) e Ketzer, Celante e Castilhos (2020), que também trabalharam com zeólitas e a impregnação de óxido de tungstênio, apresentaram o difratograma do WO_3 puro, onde os picos mais intensos e característicos deste óxido podem ser observados principalmente em $2\theta = 22 - 25^\circ$ e $2\theta = 32 - 33^\circ$. No caso das amostras da zeólita ZSM-5 impregnadas com a fase ativa aqui utilizadas, não podem ser observados picos importantes nos difratogramas nessas regiões. Essa ausência de picos intensos relativos ao WO_3 provavelmente está diretamente relacionada com uma boa dispersão do óxido sobre a superfície da ZSM-5. As amostras com maior fração de WO_3 (Z-W10-M e Z-W5-U) possuem um sutil aumento na intensidade dos picos na região logo após $2\theta = 32^\circ$, indicando, ainda que discretamente, a presença do óxido. Além disso, a diminuição dos picos característicos da ZSM-5 também é indicativo da presença do óxido na composição, visto que o WO_3 dificulta a reflexão dos planos mais externos da zeólita, além de as espécies de tungstênio absorverem raios X e, conseqüentemente, promoverem essa diminuição na intensidade dos picos próprios da zeólitas (CID et al., 1993; COSTA, 2011). Possivelmente, a adição de frações maiores de WO_3 ao catalisador de partida levaria à ocorrência de picos mais intensos e visíveis relativos ao óxido de tungstênio, conforme observado por Costa (2011). Liu et al. (2012), trabalhando

com HZSM-5 impregnada com WO_3 , reportaram a ocorrência de um pico característico do óxido em torno de $2\theta = 63^\circ$, o que não pôde ser observado para as amostras aqui preparadas.

O tratamento aplicado à zeólita de partida, combinando a adição da fase ativa WO_3 e a acidificação do catalisador com o emprego de solução de ácido sulfúrico durante o processo de impregnação é, presumidamente, um procedimento mais agressivo que pode causar maiores modificações na estrutura cristalina da zeólita. De fato, conforme é possível observar no difratograma da amostra Z-W5-Ac, os picos característicos da ZSM-5 perderam predominantemente sua intensidade e tornaram-se levemente mais alargados. Apesar dessas alterações, a zeólita não foi afetada com uma profunda desestruturação cristalina, o que evidencia sua estabilidade mesmo quando submetida a tratamentos mais severos.

Assim como as amostras preparadas apenas com a impregnação de WO_3 , na amostra Z-W5-Ac, não é possível identificar os picos de difração relativos ao óxido, indicando também uma boa dispersão da fase ativa sobre a superfície da zeólita. Os resultados aqui obtidos encontram-se de acordo com trabalhos em que a zeólitas ZSM-5 também foi submetida a uma acidificação com ácido sulfúrico durante a impregnação úmida. De uma maneira geral, pode-se observar que a adição do H_2SO_4 durante o preparo do catalisador promove uma leve desestruturação e perda da cristalinidade quando se compara as amostras sintetizadas com as zeólitas de partida (PAYSEPAR et al., 2018; XIONG et al., 2001; ANGGORO; AMIN, 2006).

Após a realização da troca iônica utilizando-se NH_4OH , para substituição dos íons Na^+ presentes na forma sódica original da ZSM-5 de partida, seguida pela calcinação do catalisador, tem-se a forma protônica da zeólita (HZSM-5). No difratograma da amostra HZ, pode-se observar que a estrutura cristalina não foi prejudicada, já que os picos característicos da zeólita mantiveram-se intensos e na mesma região de angulação, evidenciando a manutenção da estrutura típica MFI. Apesar de não tão pronunciadas, as eventuais perdas de intensidade e alargamento dos picos em algumas regiões podem ser atribuídas à remoção das espécies orgânicas e inorgânicas presentes na estrutura da zeólita de partida (BARROS, 2007).

Apesar de os padrões de difração de raios X da forma protônica serem semelhantes aos da ZSM-5, a estrutura cristalina da HZSM-5 pertence ao sistema monoclinico de grupo espacial $P12_1/n1$ (BARROS, 2007; VAN KONINGSVELD; JANSEN; VAN BEKKUM, 1990; IZA, 2019). Após a remoção da molécula direcionadora, a estrutura ortorrômbica original sofre uma mudança de simetria, passando a ter 24 átomos T (Si – Al) independentes na célula unitária, ao invés dos 12 átomos T característicos do grupo espacial $Pnma$, ao qual

pertence à simetria ortorrômbica. Os cristais monoclinicos consistem em um agregado de domínios monoclinicos idênticos que apresentam uma fase reversível de transição para uma fase de um único cristal ortorrômbico após a adsorção de determinados compostos (ARDIT; MARTUCCI; CRUCIANI, 2015). Ainda que não seja absolutamente clara a observação da mudança na estrutura cristalina através dos difratogramas, a presença de dubletes (ainda que discretos), especialmente nas regiões $2\theta = 24 - 24,5^\circ$ e $2\theta = 29,7 - 30^\circ$, são indicativos da estrutura monoclinica esperada para a HZSM-5 (WU et al., 1979).

Em relação às amostras dessilicalizadas HZ-D1 e HZ-D2, é possível observar que, novamente, a estrutura cristalina da zeólita sofreu modificações, mas, de uma maneira geral, não foi alterada profundamente e manteve-se de acordo com o padrão da estrutura MFI, com picos de intensidade considerável nas mesmas regiões de angulação típicas. Como a dessilicalização é um tratamento que se propõe a remover os átomos de silício, é esperado que a sua aplicação promova, possivelmente, mudanças mais profundas na cristalinidade do material. Por isso, a diminuição na intensidade dos picos característicos e o alargamento dos mesmos que podem ser observados nos difratogramas são justificados, indicando as mudanças na estrutura cristalina. De uma maneira geral, os padrões de difração das duas amostras se assemelham aos resultados encontrados na literatura para tratamentos de dessilicalização feitos sob condições moderadas (RAC et al., 2013; ALVES et al., 2012; MOCHIZUKI et al., 2012).

Alguns autores reportam a existência de uma razão Si/Al ótima para a aplicação da dessilicalização em uma zeólita. Groen et al. (2004) e Wattanakit (2013) afirmam que, para a ZSM-5, a faixa ideal da razão Si/Al seria entre 25 e 50. Zeólitas com razões Si/Al maiores, como é o caso do catalisador de partida, poderiam ter sua estrutura cristalina altamente comprometida e destruída quando submetidas a um processo de dessilicalização. No entanto, o comprometimento da estrutura não pôde ser observado apesar da elevada razão Si/Al da zeólita utilizada. O emprego de um tratamento mais severo, com a utilização de maiores concentrações de NaOH para a remoção de silício, por exemplo, provavelmente promoveria uma desestruturação da matriz zeolítica, assim como observado por Sadowska et al. (2013a), Sadowska et al. (2013b) e You e Park (2014).

Cabe destacar a presença de um pico bastante intenso presente nos difratogramas das duas amostras dessilicalizadas, em aproximadamente $2\theta = 21,7 - 21,9^\circ$. Em todas as amostras preparadas e na zeólita de partida, pôde-se observar um pico nessa região, no entanto, nos catalisadores onde a dessilicalização foi aplicada, ele tornou-se mais intenso. Na zeólita duplamente dessilicalizada, esse pico mostrou-se quase tão intenso quanto o pico

característico da ZSM-5 observado em $2\theta = 22,9^\circ$. Ao que tudo indica, esse pico na faixa $2\theta = 21,7 - 21,9^\circ$ é devido à presença de frações/fases de sílica amorfa na constituição da zeólitas, originada a partir do tratamento pós-síntese (MUSIĆ; FILIPOVIĆ-VINCEKOVIĆ; SEKOVANIĆ, 2011).

4.2.1.1 Cristalinidade relativa e tamanho dos cristalitos

A partir da obtenção dos padrões de difração dos catalisadores, foi possível determinar a cristalinidade relativa e o tamanho médio dos cristalitos das amostras. Estes dois parâmetros, em conjunto com os difratogramas, são bastante úteis para demonstrar (ainda que qualitativamente e aproximadamente) como a estrutura cristalina das zeólitas é alterada de acordo com os tratamentos empregados, complementando as informações já obtidas a partir dos padrões de difração. Os resultados obtidos para esses dois parâmetros são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Cristalinidade relativa e tamanho médio dos cristalitos calculados para as zeólitas

Catalisador	CR (%)	t_c (nm)
Z-O	100*	34,90
Z-W5-M	94,15	35,32
Z-W10-M	85,12	37,28
Z-W10-U	75,07	39,87
Z-W5-Ac	78,50	26,75
HZ	96,77	37,10
HZ-D1	97,82	36,21
HZ-D2	86,23	33,20

* Assumido

Nas amostras com WO_3 suportado sobre a zeólita (Z-W5-M e Z-W10-M), a diminuição da cristalinidade mostrou-se diretamente proporcional ao aumento da quantidade do óxido adicionado ao catalisador de partida. Na amostra preparada com a aplicação do ultrassom para impregnação e dispersão da fase ativa (Z-W10-U), a perda de cristalinidade foi mais pronunciada. Isso se deve muito provavelmente ao método de impregnação empregado que, mesmo promovendo uma boa dispersão do óxido de tungstênio, acabou sendo mais severo e causou uma maior desestruturação da estrutura cristalina da zeólita. A amostra Z-W5-Ac também apresentou uma cristalinidade relativa menor, em comparação às amostras preparadas através do método tradicional de impregnação. Isso também pode ser atribuído ao

tratamento aplicado, uma vez que a ação da solução ácida adicionada durante a impregnação é capaz de promover a lixiviação do silício que compõe a zeólita e, conseqüentemente, danificar e desestruturar a estrutura cristalina.

A forma protônica HZSM-5 (amostra HZ) apresentou uma elevada cristalinidade, evidenciando que a troca iônica promovida foi bem sucedida e pouco prejudicial à estrutura cristalina original da zeólita. As amostras HZ-D1 e HZ-D2, mesmo sendo submetidas a tratamentos de remoção de átomos de Si (o que poderia comprometer a matriz zeolítica) e apresentarem difratogramas com picos característicos de menores intensidades e mais alargados, mantiveram uma alta cristalinidade, conforme pode ser observado nos resultados obtidos. Uma menor cristalinidade da amostra duplamente dessilicalizada, como se observou, era previsível, já que foi submetida a uma maior e mais prolongada ação do agente dessilicalizante. Ainda assim, a redução da cristalinidade não foi tão acentuada a ponto de prejudicar a estrutura, indicando que o método aplicado para a remoção dos átomos de Si foi adequado.

O tamanho médio dos cristalitos, calculado pela equação de Scherrer, foi determinado considerando-se o pico de maior intensidade observado nos padrões de difração das amostras, na posição em torno de $2\theta = 7,85^\circ$. Pode-se observar que esse parâmetro não variou significativamente entre os catalisadores; apenas a amostra acidificada Z-W5-Ac apresentou um tamanho médio de cristalito inferior em relação às demais amostras. Essa diminuição provavelmente também está relacionada ao tratamento empregado, que, como foi observado nos difratogramas, mostrou-se mais severo e responsável por modificar a estrutura original da zeólita mais profundamente, devido à aplicação da solução de H_2SO_4 para a acidificação.

Todos os valores calculados para os tamanhos de cristalito estão de acordo com o que é reportado na literatura, em diferentes trabalhos envolvendo a ZSM-5 (PARK; SEO, 2009; XUE; WANG; HE, 2012; YARIPOUR et al., 2015). É importante observar que os tamanhos dos cristalitos das zeólitas se encontram em uma faixa relativamente abrangente, em termos quantitativos. Por isso, deve ser considerado como um parâmetro auxiliar para caracterização dos materiais e não essencialmente como uma propriedade determinante e absolutamente precisa. O fato de o método de determinação do tamanho dos cristalitos envolver a tomada de informação a partir do difratograma (valor de β) pressupõe que o cálculo do parâmetro estará associado a imprecisões. De uma maneira geral, o tamanho dos cristalitos mostra-se mais importante quando as zeólitas são sintetizadas, já que o mesmo é influenciado mais efetivamente pela razão entre a taxa de nucleação e crescimento dos cristais (YUREKLI, 2016), durante a síntese do material. A similaridade entre os resultados obtidos para esse

parâmetro entre as amostras torna-se, então, justificável, uma vez que todas são provenientes da mesma zeólita comercial.

4.2.2 Fisissorção de N₂

Através da técnica de fisissorção de N₂ a 77 K, as propriedades texturais dos catalisadores utilizados foram determinadas a partir da aplicação de diferentes métodos. Sete parâmetros foram evidenciados: área específica (S_{BET}), diâmetro médio dos poros (D_{P}), área de microporos (S_{micro}), volume total de poros (V_{total}), volume de microporos (V_{micro}), volume de mesoporos (V_{meso}) e área superficial externa (S_{ext}). Os resultados obtidos para essas propriedades são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Propriedades dos catalisadores determinadas a partir da fisissorção de N₂

Catalisador	Propriedade						
	S_{BET} (m ² /g) ^a	D_{P} (nm) ^b	S_{micro} (m ² /g) ^c	V_{total} (cm ³ /g) ^d	V_{micro} (cm ³ /g) ^c	V_{meso} (cm ³ /g) ^e	S_{ext} (m ² /g) ^c
Z-O	313	5,3	80	0,188	0,038	0,150	233
Z-W5-M	295	5,1	61	0,171	0,029	0,142	233
Z-W10-M	283	5,1	74	0,167	0,035	0,132	209
Z-W10-U	285	4,9	76	0,168	0,035	0,133	208
Z-W5-Ac	280	5,0	66	0,168	0,030	0,138	213
HZ	327	5,3	50	0,197	0,022	0,175	276
HZ-D1	290	7,4	123	0,219	0,058	0,160	167
HZ-D2	295	10,8	196	0,395	0,091	0,303	98

^a Calculada por BET. ^b Calculado por BJH. ^c Calculados por t-plot. ^d Calculado a partir da isoterma de dessorção em $P/P_0 = 0,98$. ^e Calculado por $V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$.

Pode-se observar que as amostras Z-W5-M, Z-W10-M e Z-W10-U apresentaram uma redução gradual em suas áreas específicas, à medida que a fração de WO₃ aumenta. A amostra acidificada com H₂SO₄ (Z-W5-Ac) apresentou a menor área específica. A redução dessa propriedade nessas quatro amostras se deve especialmente à deposição do WO₃ sobre a superfície da zeólitas e também (possivelmente) dos íons SO₄²⁻ incorporados, no caso do catalisador acidificado. A forma protônica HZSM-5 (amostra HZ) apresentou a maior área específica dentre todas as amostras, ainda que bastante próxima à área da zeólita de partida.

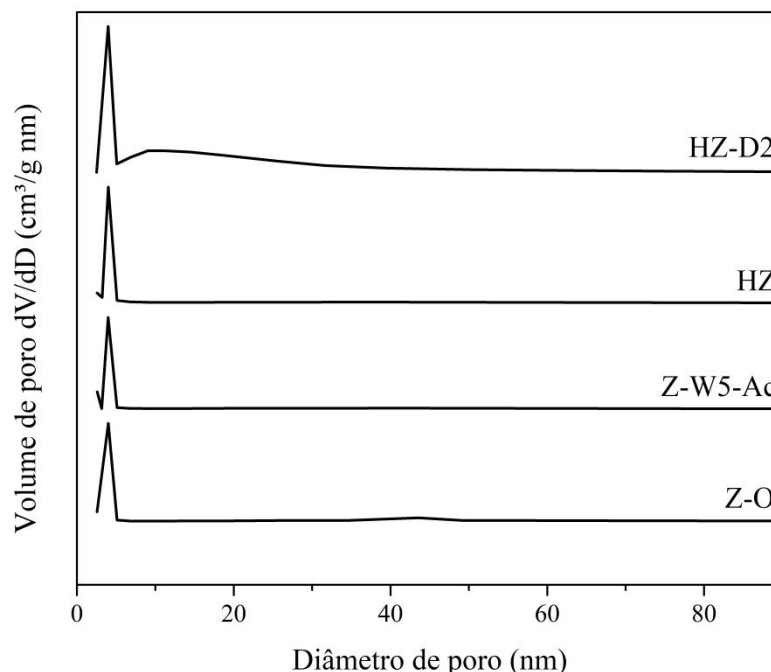
Essa pequena diferença entre essas duas amostras é absolutamente justificável, já que apenas a troca iônica exclusivamente é (teoricamente) incapaz de promover mudanças mais profundas na estrutura e nas propriedades do catalisador. A respeito das zeólitas dessilicalizadas, o que se pôde observar é que as amostras HZ-D1 e HZ-D2 apresentaram áreas específicas inferiores à zeólita original. A diminuição da área específica das amostras submetidas a esse tipo de tratamento é esperada, já que, como há o aumento da mesoporosidade, o número de microporos diminui e, assim, com menos poros e com a desestruturação da matriz zeolítica original, tem-se uma menor área disponível. A constante C calculada pelo método BET apresentou-se negativa, o que, para materiais microporosos como a ZSM-5, é aceitável e comum, além de ser indicativo da adequabilidade do método para a caracterização do material. O fato da constante C ser negativa, apesar de adequado, serve como indicador de que os valores de área específica calculados devem ser tomados apenas como comparativos, pois seus valores absolutos podem diferir da área real.

A incorporação e dispersão das espécies impregnadas sobre a zeólita original também foram responsáveis pela redução nos valores de outras propriedades. As quatro amostras preparadas via impregnação (incluindo a acidificada) apresentaram diminuição nos valores referentes à porosidade, quando comparados ao catalisador original: diâmetro médio, volume total de poros, área de microporos, e volume de micro e mesoporos. Os valores inferiores desses parâmetros são observados justamente pela presença das espécies impregnadas/suportadas sobre a zeólita, indicando que tais espécies, ao serem dispersas e depositadas, promoveram a obstrução parcial dos poros da zeólita. Com relação à amostra da HZSM-5 (HZ), não se observou grandes variações nos parâmetros relativos à porosidade, demonstrando que a troca iônica não promove, de fato, grandes alterações estruturais e texturais sobre o catalisador. Já os resultados das duas amostras dessilicalizadas (HZ-D1 e HZ-D2) demonstram que o tratamento aplicado a elas promoveu as modificações esperadas sobre a ZSM-5 original, com o aumento do diâmetro médio dos poros, da área dos microporos, do volume total de poros e, assim, um consequente aumento da mesoporosidade. Na amostra duplamente dessilicalizada HZ-D2, em especial, pôde-se observar um aumento considerável de todos os parâmetros relativos à porosidade mencionados, evidenciando que o tratamento aplicado foi bem sucedido ao que se propunha e, ainda que tenha sido responsável por alterações relativamente profundas, não prejudicou a estrutura e composição da zeólita, como se comprovou pela análise dos padrões de difração de raios X.

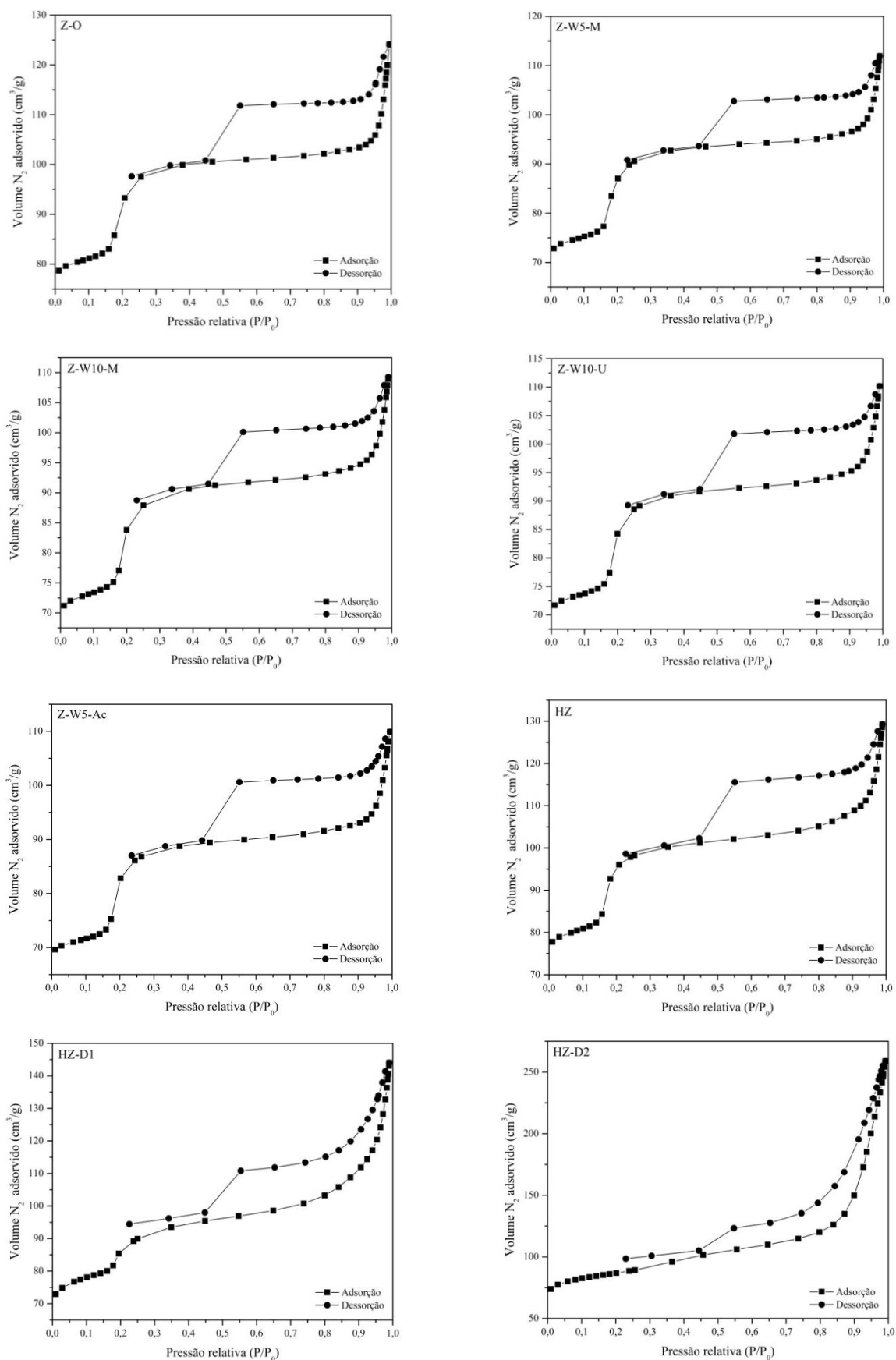
A Figura 17 apresenta a distribuição de poros das amostras Z-O, Z-W5-Ac, HZ e HZ-D2. É possível observar o aumento da intensidade dos picos das amostras modificadas HZ

e HZ-D2, evidenciando a geração de mesoporosidade; a diminuição do pico da amostra acidificada, ilustrando a obstrução parcial dos poros das amostras impregnadas; e o aumento do diâmetro médio de poros na amostra duplamente dessilicalizada, com a ocorrência de um novo pico alargado em uma faixa de diâmetros de poro maiores. Os perfis da distribuição das demais amostras foram suprimidos por serem bastante semelhantes ao da amostra Z-W5-Ac. Assim, com a apresentação dessas quatro amostras, tem-se um panorama gráfico geral dos efeitos dos tratamentos pós-síntese sobre as propriedades de porosidade dos catalisadores.

Figura 17 - Distribuição de poros de algumas amostras



Na Figura 18, as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das oito amostras são apresentadas. Pode-se observar que as isotermas das amostras Z-O, Z-W5-M, Z-W10-M, Z-W10-U, Z-W5-Ac e HZ possuem um mesmo perfil de comportamento. A uma primeira impressão, as isotermas não se enquadram na classificação típica e amplamente aplicada da IUPAC. Poderia se inferir que tal comportamento pouco usual se encaixaria dentro da classificação das isotermas tipo VI. No entanto, a observação de isotermas dentro dessa classificação é relativamente rara (YAHIA et al., 2013) e é representativa da adsorção gradual em multicamada de um material não poroso (THOMMES et al., 2015). A zeólita por si só, obviamente, não é um material com ausência de poros, como os próprios resultados da fisissorção de N_2 demonstram.

Figura 18 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos oito catalisadores

As amostras Z-O, Z-W5-M, Z-W10-M, Z-W10-U, Z-W5-Ac e HZ têm um perfil semelhante aos já observados em trabalhos que utilizam a zeólita ZSM-5 com altas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (AL-DUGHATHER; DE LASA, 2014; SAITO; FOILEY, 1995) ou materiais como o *silicalite-I* (COOPER; LIN, 2007; LLEWELLYN et al., 1992), uma das formas da sílica que apresenta uma estrutura cristalina idêntica (WEITKAMP, 2000; AEUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003; BUSCA, 2007) à da ZSM-5 e o mesmo sistema de canais da zeólita (FLANIGEN et al. 1978; LLEWELLYN et al., 1993). O *silicalite-I* é usualmente utilizado como adsorvente, assim como a zeólita comercial utilizada nesse trabalho. Considerando essas similaridades nas propriedades, é absolutamente razoável utilizar a caracterização do *silicalite-I* como referência para a interpretação dos resultados observados para a ZSM-5.

Diferentes hipóteses são propostas para a ocorrência desses perfis atípicos das isotermas de adsorção-dessorção, tanto para a ZSM-5 com altas razões Si/Al quanto para o *silicalite-I*. Cooper e Lin (2007), ao promover a síntese e caracterização do *silicalite-I*, também observaram perfis de isoterma semelhantes aos obtidos para as amostras da ZSM-5. Os autores reportam que tal configuração de isoterma não se enquadra nas classificações tradicionais usualmente utilizadas na caracterização das propriedades texturais de materiais sólidos, devido à existência de microporos e mesoporos presentes na estrutura.

Al-Dughather e De Lasa (2014), ao caracterizar uma amostra de HZSM-5 sintetizada com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 280, reportaram uma configuração de isoterma absolutamente semelhante ao das amostras aqui preparadas e utilizadas. Os autores sugerem que, para maiores razões Si/Al, o fenômeno de fisissorção não pode ser descrito usando o preenchimento de N_2 em uma única etapa; um processo em duas fases é mais adequado para descrever a adsorção e a dessorção a baixas e altas pressões. A ocorrência da adsorção de N_2 em mais de uma etapa (*multi step adsorption*), com a observação de degraus já foi reportada em outros trabalhos envolvendo a zeólita ZSM-5 com alta razão Si/Al e o *silicalite-I* (SAITO; FOLEY, 1995; MLEKODAJ et al., 2014; THOMMES, 2007; MÜLLER et al., 1989; SULIKOWSKI; KLINOWSKI, 1992).

A ocorrência ou não da adsorção em mais de uma etapa está, aparentemente, ligada à razão Si/Al de cada amostra. Conforme observado por Saito e Foley (1995), as amostras com menor quantidade de Al_2O_3 apresentam em suas isotermas a presença de degraus. Dentro do contexto da adsorção em múltiplos estágios já reportados, pode-se observar dois degraus (*substeps*) nas isotermas das seis amostras (Z-O, Z-W5-M, Z-W10-M, Z-W10-U, Z-W5-Ac e HZ) caracterizadas na região de menores pressões relativas ($P/P_0 \leq 0,25$). Essa região inicial,

a pressões relativas inferiores é, essencialmente, representativa do preenchimento dos microporos da zeólita (AL-DUGHATHER; DE LASA, 2014). De maneira semelhante, a mesoporosidade presente nas amostras, ainda que pouco pronunciada, pode ser percebida pelo *loop* de histerese observado a pressões mais elevadas (COOPER; LIN, 2007; SULIKOWSKI; KLINOWSKI, 1992). De fato, a presença de micro e mesoporos já havia sido descrita pelos cálculos dos diferentes métodos e, com as isotermas, também pôde ser confirmada.

Em zeólitas com altas frações de sílica e no *silicalite-I*, pode-se observar isotermas com degraus e ciclos de histerese pouco usuais. Em geral, um pequeno ciclo de histerese aparece na faixa de pressões relativas onde ocorre uma pré-condensação capilar ($P/P_0 = 0,1 - 0,2$) (THOMMES, 2007). Nas amostras aqui analisadas, não há a presença dessa histerese em baixas pressões relativas, observando-se apenas um degrau pouco comum na isoterma de adsorção. A ocorrência desse pequeno ciclo de histerese e de um degrau além do usual é um fenômeno não totalmente compreendido, mas é provável que reflita uma transição de fase do adsorbato de um estado desordenado (menor densidade) para um estado mais ordenado (maior densidade). Essa transição de fase do adsorbato nos canais da ZSM-5 pode ser comprovada com a ocorrência do degrau na faixa de $P/P_0 = 0,1 - 0,3$ de um estado para outro. O segundo ciclo de histerese observado na faixa de pressões relativas entre 0,4 e 1 está, de fato, relacionado com a condensação capilar nos mesoporos. A descida brusca no perfil da dessorção em $P/P_0 = 0,4$ está associada a uma cavitação controlada por evaporação do líquido condensado nos mesoporos. Em abordagens clássicas, essa redução abrupta é discutida dentro do conceito de efeito de força elástica (*tensile strength effect*). A transição de fase/ciclo de histerese em baixas pressões desaparece com o aumento da fração de Al presente no material (THOMMES, 2007).

Em consonância com o que foi reportado por Thommes (2007), Llewellyn et al. (1992) já haviam explicado a ocorrência dos *substeps* nas isotermas pelas transições de fase do adsorbato. Inicialmente, alguns trabalhos davam conta que os degraus poderiam ocorrer devido ao sucessivo preenchimento dos canais e intersecções (JACOBS; BEYLER; VALYON, 1981). A partir da microcalorimetria volumétrica e difração de nêutrons, pôde-se constatar que uma série de transições de fase do adsorbato são determinantes para o perfil das isotermas.

A presença de uma porosidade pouco uniforme e uma alta razão Si/Al também tornam o perfil das isotermas atípico, como já observado. Assim, como Cooper e Lin (2007) inferem que tal padrão de comportamento não se encaixa na tradicional classificação da IUPAC, é razoável considerar que as isotermas com os perfis aqui observados são uma combinação de

dois tipos conhecidos e usualmente considerados (DARIM, 2015; CALDEIRA, 2011), o que sugere a presença de micro e mesoporos (NANDIWALE et al., 2013). A região situada a baixas pressões pode ser tratada como uma isoterma tipo I (AL-DUGHAITHER; DE LASA, 2014; COOPER; LIN, 2007), característica de materiais microporosos, estando de acordo com a consideração que essa região é justamente representativa do preenchimento dos microporos da zeólita; e a segunda porção (a partir do degrau, em $P/P_0 \geq 0,2 - 0,25$) da isoterma pode ser tratada, segundo a classificação tradicional, como sendo do tipo IV, devido à presença de histerese na faixa de maiores P/P_0 . A presença de histerese nas isotermas tipo IV está diretamente associada à ocorrência de condensação capilar dentro dos mesoporos e é característica da ocorrência da adsorção em multicamadas. A histerese observada na segunda porção dos perfis de adsorção-dessorção é classificada como tipo H4, segundo os critérios da IUPAC. Esse tipo de histerese caracteriza materiais que possuem poros estreitos em formato de fenda (THOMMES et al., 2015).

As isotermas das duas amostras dessilicalizadas (HZ-D1 e HZ-D2) apresentam, claramente, um perfil diferenciado das demais amostras. Isso deixa clara a influência do procedimento de dessilicalização sobre ambas, corroborando o que foi observado nos resultados da difração de raios X e na determinação das propriedades texturais através da fisissorção de N_2 . A amostra HZ-D1 ainda apresenta uma isoterma semelhante às seis amostras discutidas anteriormente, sendo possível observar, até mais facilmente, a ocorrência da combinação entre uma isoterma tipo I (em $P/P_0 \leq 0,2$) e uma isoterma tipo IV (em $P/P_0 \geq 0,2$). A histerese observada ainda é classificada como tipo H4, da mesma forma que as amostras já descritas. A principal diferença que pode ser vista na isoterma da HZ-D1 é a quantidade total de nitrogênio adsorvido e o aumento abrupto desse volume do adsorbato em pressões relativas maiores, evidenciando o aumento da mesoporosidade, o que era proposto pela aplicação do tratamento.

A isoterma obtida para a amostra duplamente dessilicalizada exibe um comportamento particular em relação a todas as outras. O perfil de adsorção-dessorção da HZ-D2 não é mais composto de uma combinação de dois tipos de isotermas em diferentes regiões de pressão relativa. Nesse caso, é possível identificar, claramente, que se trata de uma isoterma exclusivamente tipo IV. Além do formato da isoterma, o aumento abrupto do volume de N_2 adsorvido em maiores pressões relativas (próximo a $P/P_0 = 1$) indica a presença de poros maiores ou a geração de mesoporos, evidenciando, também, os efeitos esperados para o tratamento de dessilicalização (YOU; PARK, 2014; STORCK; BRETTINGER; MAIER, 1998). Diferentemente das demais amostras, a HZ-D2 apresenta uma histerese do tipo H3,

característica de aglomerados de partículas não rígidos, que dão origem a poros do tipo fenda (THOMMES et al., 2015).

É interessante salientar que, para todas as amostras, as propriedades determinadas a partir da fisissorção (contidas na Tabela 8) estão plenamente de acordo com as isotermas obtidas. Para as amostras que apresentaram menores valores em suas propriedades texturais, (diâmetro e volume de poros, por exemplo) devido às modificações promovidas, pode-se observar a partir das isotermas que, de fato, a quantidade de N₂ adsorvido torna-se menor de acordo com a diminuição das demais propriedades. Em relação à amostra HZ-D2 que apresentou um aumento considerável em suas propriedades e um perfil de isoterma claramente diferente das demais amostras, por exemplo, é possível verificar uma diferença de aproximadamente 125 cm³ g⁻¹ na quantidade total de nitrogênio adsorvido quando comparada à zeólita de partida. Assim, a observação do volume de N₂ adsorvido, além das conclusões já feitas a partir da determinação das propriedades e o perfil da isoterma, deixa claro como os diferentes tratamentos foram capazes de modificar a ZSM-5 original e suas características.

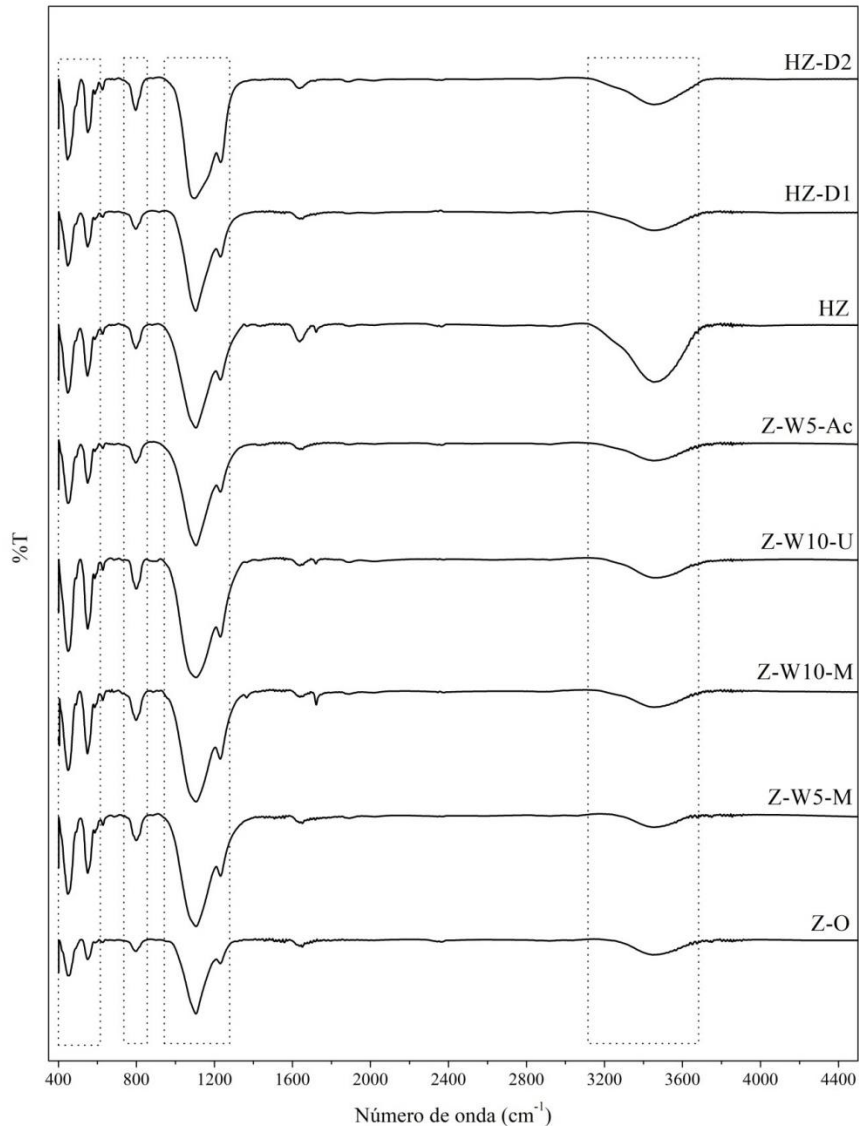
4.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A espectroscopia no infravermelho é útil na obtenção de informações relacionadas à formação, composição, vibrações estruturais e propriedades de superfície, por exemplo. Três regiões do espectro são categorizadas com base nas configurações instrumentais: > 3000 cm⁻¹ (*near-IR*), 4000 – 400 cm⁻¹ (*mid-IR*) e < 300 cm⁻¹ (*far-IR*). Dentro do estudo das zeólitas, a região *mid-IR* é especialmente importante por fornece informações a respeito dos grupos OH presentes na superfície do material, moléculas adsorvidas e vibrações da estrutura (CHESTER; DEROUANE, 2009).

Os espectros de infravermelho obtidos são apresentados conjuntamente na Figura 19. É possível observar que todas as amostras exibem um perfil semelhante em seus espectros. As bandas características da estrutura zeolítica podem ser verificadas na faixa do espectro entre 400 e 1400 cm⁻¹. Essa região do espectro é fundamental para a caracterização estrutural das zeólitas, já que é nela em que as vibrações ligadas à estrutura podem ser observadas. Tais vibrações fundamentais são características e devidas aos tetraedros SiO₄ (e AlO₄) isolados e às ligações Si-O-T presentes na estrutura (CHESTER; DEROUANE, 2009; FLANIGEN; KHATAMI; SZYMANSKI, 1974). Além da faixa relacionada às vibrações estruturais, é perceptível também a ocorrência de uma banda alargada na região entre 3200 e 3800 cm⁻¹. A ocorrência de bandas nessa região também é típica e característica das zeólitas, sendo devidas

às vibrações do estiramento dos grupos OH presentes na superfície e geralmente observadas em torno de 3600 cm^{-1} (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

Figura 19 - Espectros de FTIR dos oito catalisadores



A partir da observação dos espectros, fica claro que todas as amostras apresentam as mesmas bandas intensas em determinados pontos do espectro de infravermelho. Mesmo com as diferentes modificações promovidas, não se pode observar nenhum deslocamento das bandas ou aparecimento de novas, seja pela presença de fase ativa ou em decorrência dos demais tratamentos pós-síntese empregados. A banda em torno de 450 cm^{-1} é característica da vibração das flexões/deformações angulares (O-T-O) internas da ligação T-O dos tetraedros TO_4 , enquanto a banda localizada em torno do número de onda igual a 550 cm^{-1} está relacionada às vibrações do duplo anel de cinco membros da estrutura MFI típica da ZSM-5

(SHIRAZI; JAMSHIDI; GHASEMI, 2008). Essas duas bandas são características da ZSM-5 e usualmente empregadas na identificação da zeólita,

Além dessas duas bandas bastante pronunciadas, na região do espectro em torno de 800 cm^{-1} , pode-se observar uma banda menos intensa. Esta é devida ao estiramento simétrico das ligações externas T-O entre os tetraedros ($\leftarrow\text{OTO}\rightarrow$). A banda intensa em aproximadamente 1105 cm^{-1} é decorrente da vibração do estiramento assimétrico interno das ligações T-O entre os átomos constituintes dos tetraedros. Já o estiramento assimétrico externo ($\leftarrow\text{OT}\rightarrow\leftarrow\text{O}$) é evidenciado pela banda existente em torno de 1230 cm^{-1} , que também é característica da zeólitas e é devida à presença dos anéis duplos de cinco membros constituídos em estruturas de quatro cadeias. Todas as bandas destacadas estão de acordo com o esperado para caracterização da ZSM-5 (YARIPOUR et al., 2015; MOHAMED et al., 2005; SHUKLA; PANDYA, 1989). As vibrações internas ocorrem no interior dos tetraedros TO_4 constituintes das unidades primárias (átomos) da estrutura da zeólita; já as vibrações externas ocorrem entre os tetraedros TO_4 , quando o oxigênio de um grupo é compartilhado com outro, dando origem a unidades secundárias (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Devido à natureza de cada tipo de vibração, as vibrações internas são classificadas como insensíveis à estrutura, enquanto as externas são ditas como sensíveis à estrutura e à topologia da rede (GUINET; RIBEIRO, 2006; ISERNIA, 2013).

No Apêndice A são reunidas as informações a respeito das bandas características das zeólitas no espectro do infravermelho. Auerbach, Carrado e Dutta (2003) reportaram as bandas características de diversos materiais zeolíticos e, dentre eles, as da ZSM-5. Essas informações são apresentadas na Tabela A1. Em relação às zeólitas em geral, a Tabela A2 reúne as informações referentes às principais faixas do espectro onde as bandas comumente se destacam na caracterização desses materiais (KARGE, 2001; AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2009; FLANIGEN; KHATAMI; SZYMANSKI, 1974). A análise conjunta das duas tabelas construídas com base na literatura demonstra a adequação dos resultados aqui obtidos para a caracterização.

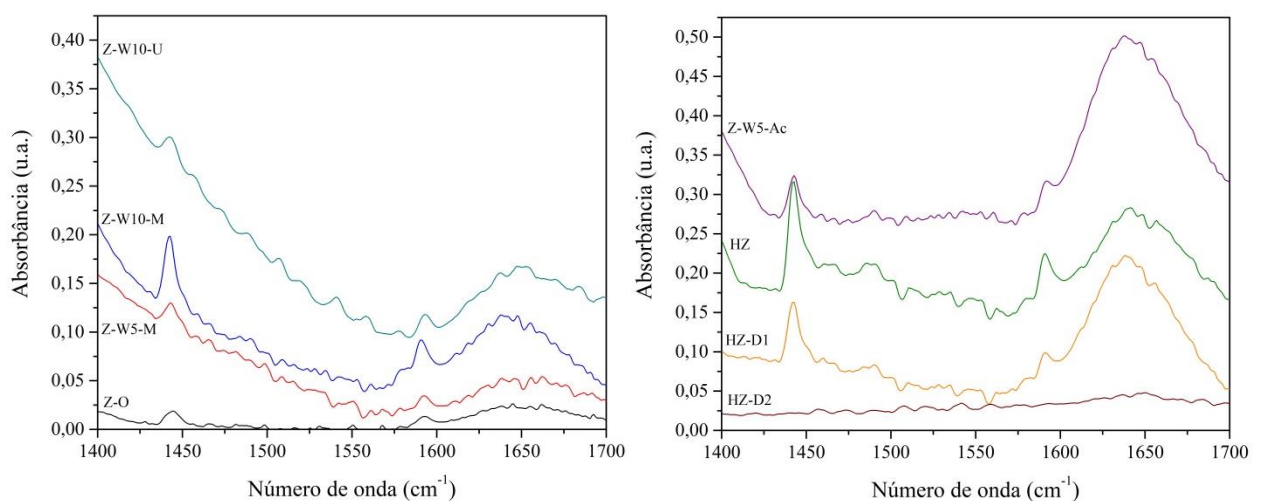
As bandas alargadas observadas para todas as amostras na faixa $3200 - 3700\text{ cm}^{-1}$ são devidas à presença de água adsorvida e de grupos hidroxila existentes na superfície da zeólita (WU et al., 2013). Os grupos hidroxila presentes nas zeólitas, assim como a natureza das ligações entre as unidades componentes da matriz zeolítica, também podem ser caracterizados e distintos de acordo com as faixas do espectro onde as bandas se manifestam. Na Tabela A3 são apresentados os diferentes tipos de grupos hidroxila e suas respectivas regiões do espectro.

No entanto, com relação às amostras aqui trabalhadas, nenhuma dessas bandas pôde ser evidenciada claramente. Mesmo com grande aproximação para melhor observação dos espectros, não é possível que seja feita uma clara e precisa distinção entre as bandas nessa faixa do espectro. Ainda que não seja possível a distinção de bandas características dos grupos OH, a ocorrência da banda alargada em $3200 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ é mais um indicativo da adequação dos resultados aqui obtidos, por ser uma região típica e característica da zeólita, tanto pela presença dos grupos hidroxila quanto da água adsorvida.

4.2.4 Adsorção de piridina em fase líquida (FTIR – Py) – Caracterização de propriedades de acidez

O método de adsorção de piridina em fase líquida e posterior caracterização das amostras via espectroscopia no infravermelho possibilita uma análise qualitativa das propriedades de acidez dos catalisadores. A natureza dos sítios presentes nas zeólitas pôde ser identificada, distinguindo-os, mas sem a quantificação dos mesmos. A Figura 20 apresenta os espectros obtidos para as oito amostras, avaliados na faixa de $1400 - 1700 \text{ cm}^{-1}$. Os espectros exibidos foram elaborados pela diferença entre os espectros obtidos para os catalisadores com piridina adsorvida e os obtidos para os catalisadores sem a presença da molécula sonda.

Figura 20 - Espectros de FTIR das oito amostras, após saturação com piridina líquida para identificação dos sítios ácidos



É possível observar que, de uma maneira geral, a maioria das amostras apresenta espectros visualmente semelhantes, podendo-se destacar ao menos duas bandas pronunciadas

e claramente identificáveis: em números de onda em torno de $1442 - 1443 \text{ cm}^{-1}$ e em $1590 - 1593 \text{ cm}^{-1}$. Ligações de hidrogênio (*hydrogen-bonded pyridine*) são indicadas pelos picos observados na primeira faixa destacada (PARRY, 1963; WU; WEITZ, 2014). A presença de uma banda pronunciada e bem definida na faixa do espectro compreendida entre $1590 - 1593 \text{ cm}^{-1}$ é, muito provavelmente, devida à presença de sítios de Lewis (GOULD; XU, 2018; BUSCA, 2017; PHUNG et al., 2014). Parry (1963), ao caracterizar as propriedades de acidez da sílica via espectroscopia no infravermelho após adsorção de piridina, reportou resultados semelhantes aos espectros das zeólitas aqui obtidos, com bandas bem definidas em 1447 cm^{-1} e 1599 cm^{-1} . Os resultados observados para a ZSM-5 são, então, coerentes e, levando em conta a alta razão Si/Al da zeólita comercial utilizada, é razoável considerar os resultados dessa referência como comparativo.

A região próxima a um número de onda de 1600 cm^{-1} ($> 1595 \text{ cm}^{-1}$) é usualmente atribuída também a ligações de hidrogênio (WU; WEITZ, 2014; AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003; PARRY, 1963). No entanto, nenhuma das amostras apresentou uma banda claramente identificável e significativa nessa região, além de as bandas referentes às ligações de hidrogênio apresentarem outro perfil, indicando que o que se observa em torno de 1590 cm^{-1} são um indicativo de sítios de Lewis.

Um grande número de trabalhos faz uso ou da piridina como molécula sonda para caracterização das propriedades de acidez dos catalisadores. Para efeitos de comparação e uma melhor compreensão dos tipos de sítio que podem ser identificados, a Tabela B1 (Apêndice B) traz uma série de trabalhos que descrevem o efeito da piridina adsorvida como molécula sonda sobre catalisadores sólidos para a caracterização das propriedades de acidez, indicando a correspondência entre as regiões do espectro identificáveis e os tipos de sítio.

O espectro da zeólita de partida (Z-O) mostra-se bastante atípico, apresentando uma baixa intensidade e pouca definição das bandas. Ainda assim, em um número de onda próximo a 1442 cm^{-1} é possível observar uma banda muito discreta, como indicativo da presença de sítios devidos às ligações de hidrogênio; e em 1590 cm^{-1} , a banda característica aos sítios de Lewis apresenta-se igualmente muito discreta.

Similarmente, os espectros das amostras Z-W5-M e Z-W10-U não são claros, mas uma banda pouco intensa pode ser vista na região $1440 - 1443 \text{ cm}^{-1}$ nas duas amostras. No espectro do catalisador Z-W10-U, uma banda relativamente definida também é vista em 1590 cm^{-1} . Esse perfil de espectro pouco definido das amostras Z-W5-M e Z-W10-U pode estar, possivelmente, relacionado ao bloqueio dos sítios da zeólita, decorrente da impregnação da fase ativa, que impediu o acesso dos sítios pela molécula de piridina. Esse bloqueio já foi

indicado pelos resultados da fisissorção de N₂, com a diminuição do tamanho de poros e da área específica.

Os catalisadores Z-W10-M e Z-W5-Ac têm espectros com bandas mais bem definidas e, da mesma forma, nas regiões em torno de 1442 cm⁻¹ e 1590 cm⁻¹, como já descrito. É importante observar que para a amostra acidificada com H₂SO₄, há a presença discreta de uma nova banda discreta na região 1540 – 1545 cm⁻¹, atribuída aos sítios ácidos de Brønsted (ZANATTA et al., 2017; VEIGA et al., 2017; JIN; LI, 2009).

A amostra HZ preparada a partir da troca iônica é a amostra que apresenta a melhor definição das bandas, com menos variações de intensidade no espectro e com um perfil mais familiar e semelhante aos observados na literatura. Além das bandas referentes às ligações de hidrogênio (1442 cm⁻¹) e aos sítios de Lewis (1591 cm⁻¹), essa amostra possui uma banda levemente pronunciada na região 1540 – 1545 cm⁻¹, indicando a existência de sítios ácidos de Brønsted. A observação da presença desse tipo de sítio indica que o tratamento pós-síntese ao qual a amostra foi submetida mostrou-se eficaz em gerar a forma ácida da zeólita. Os sítios de Brønsted tornam-se identificáveis e mais disponíveis com a aplicação da troca iônica. Como são sítios mais fortes, o sódio presente originalmente na zeólita se liga a esses sítios, bloqueando-os; com a aplicação da troca iônica, os íons Na⁺ são removidos e os sítios ácidos de Brønsted tornam-se mais disponíveis, sendo identificáveis no espectro.

As zeólitas submetidas à dessilicalização apresentaram espectros bastante distintos entre si. A amostra HZ-D1 tem um espectro semelhante às demais amostras, onde é possível identificar as duas bandas características, relativamente intensas, devidas às ligações de hidrogênio e aos sítios de Lewis, conforme já observado. Além dessas, uma banda muito discreta aparece na região 1540 – 1545 cm⁻¹, sugerindo a presença de sítios de Brønsted, uma vez que a dessilicalização associada à subsequente troca iônica é capaz de tornar esses sítios mais disponíveis. Em relação à amostra HZ-D2, não se pode identificar claramente nenhuma banda no espectro, o que o torna pouco conclusivo a respeito das propriedades do catalisador.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A caracterização da morfologia dos catalisadores pôde ser feita através da microscopia eletrônica. As imagens obtidas para as oito amostras são apresentadas na Figura 21, todas com ampliação de 5000x. É possível observar para a zeólita original Z-O estruturas bem definidas e pouco dispersas, com uma morfologia ligeiramente arredondada, em pequenos aglomerados

e tamanhos de partícula bastante semelhantes, sem grandes variações. As estruturas e formas bem definidas, especialmente as arestas angulares e as faces planas das partículas, são características das zeólitas em geral e, nesse caso, estão de acordo com os resultados observados a partir da difração de raios X, onde a estrutura cristalina mostrou-se bem definida e estável. Além disso, Bal'zhinimaev et al. (2019) obtiveram micrografias bastante semelhantes às aqui observadas, ao caracterizar a mesma zeólita comercial (Zeoflair 100, ZEOCHEM®).

Figura 21 - Micrografias obtidas para as oito amostras (a) Z-O; (b) Z-W5-M; (c) Z-W10-M; (d) Z-W10-U; (e) Z-W5-Ac; (f) HZ; (g) HZ-D1; (h) HZ-D2

(continua)

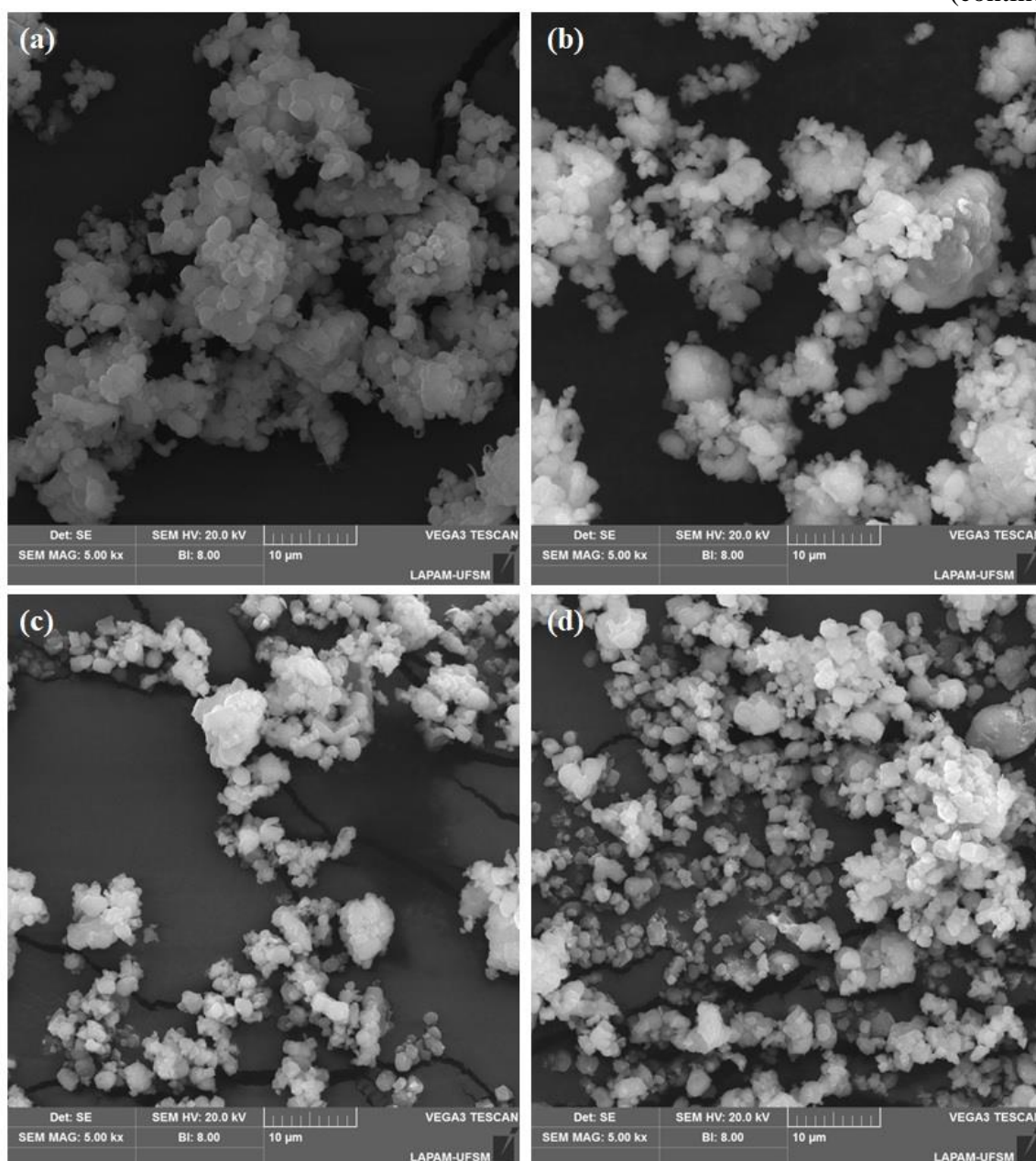
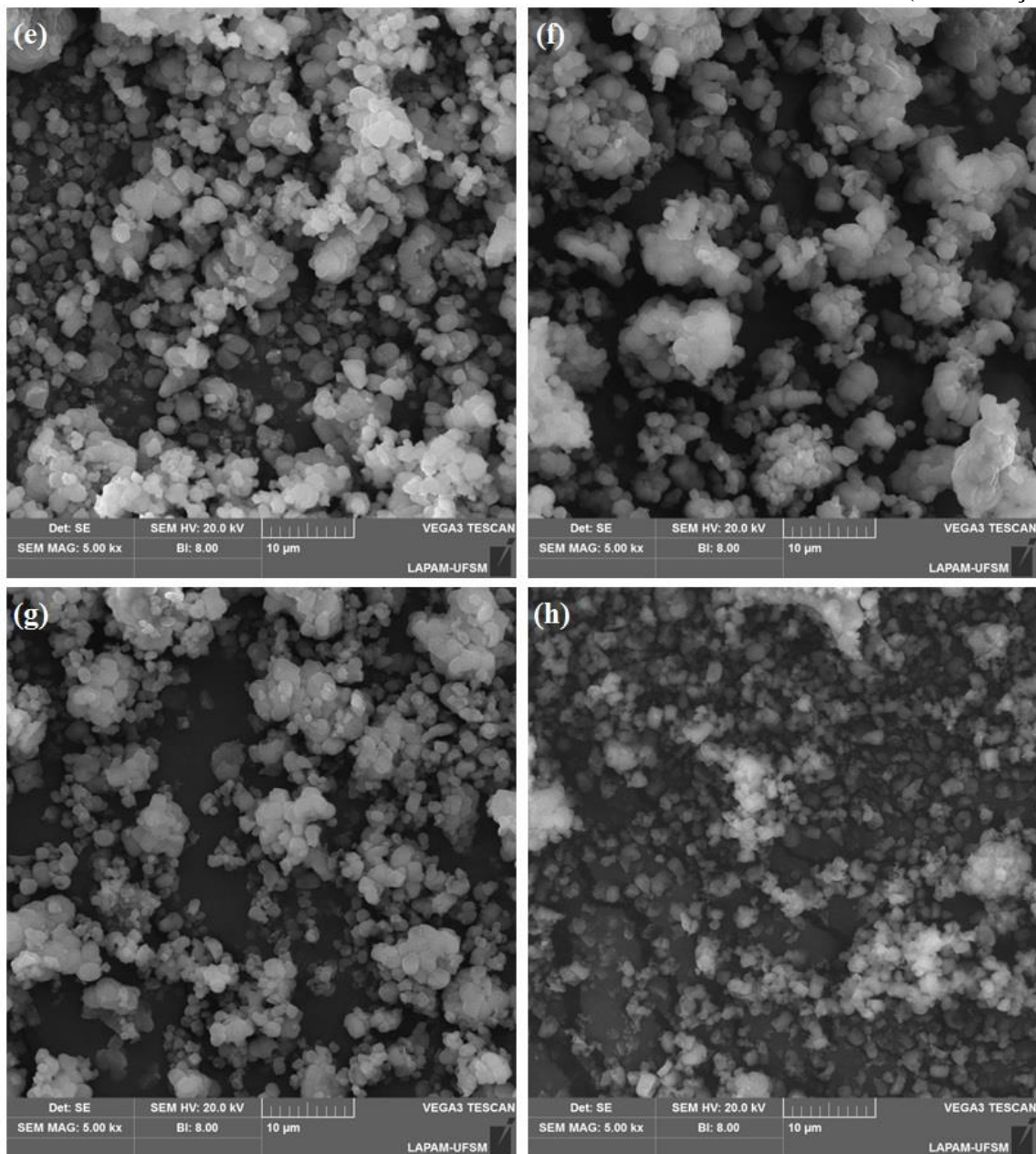


Figura 21 - Micrografias obtidas para as oito amostras (a) Z-O; (b) Z-W5-M; (c) Z-W10-M; (d) Z-W10-U; (e) HZ; (f) HZ-D1; (g) HZ-D2

(continuação)



As imagens obtidas para as amostras preparadas pela impregnação do óxido de tungstênio (Z-W5-M, Z-W10-M e Z-W10-U) nas Figuras 21(b), 21(c) e 21(d) apresentam diferenças em relação à zeólita de partida. Para a Z-W5-M, pode-se observar a manutenção da forma bem definida das partículas da zeólita e o aparecimento de aglomerados bastante visíveis em determinados pontos, originados provavelmente pelas espécies do óxido impregnado. Diferentemente da amostra contendo 5% de WO_3 , para a Z-W10-M, é possível notar uma maior dispersão do óxido de tungstênio sobre a superfície, sem o surgimento de

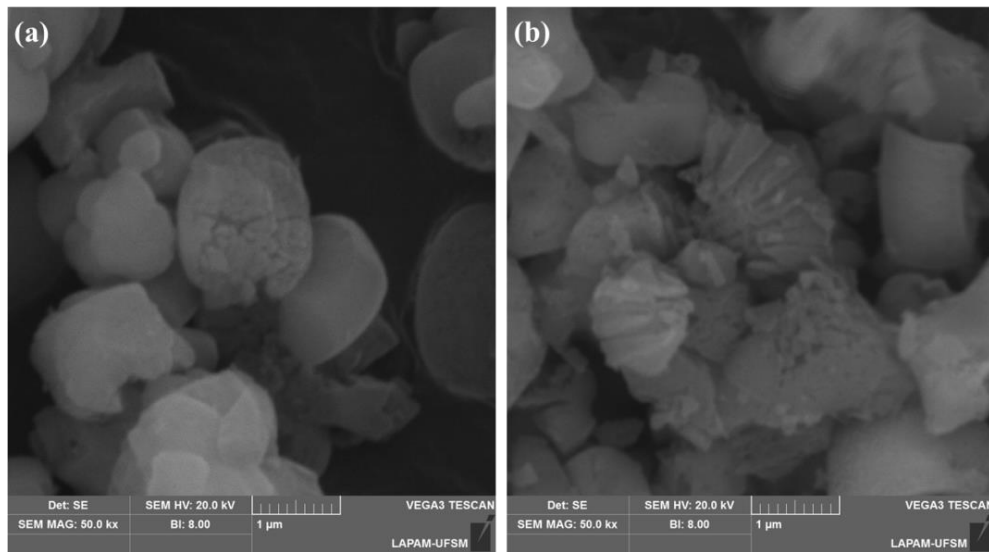
aglomerados tão pronunciados. Além disso, é notável também que a configuração de forma sofreu maiores alterações, com formas menos definidas. Na micrografia da amostra preparada via aplicação de ultrassom (Z-W10-U), pode-se observar que o método de impregnação foi eficiente ao promover uma maior dispersão do WO_3 sobre a superfície, já que os pontos de aglomeração observados são menos intensos e em menores concentrações em relação às outras duas amostras contendo tungstênio. Também se pode notar como a morfologia bem definida foi modificada, pela sua desconfiguração parcial e aparente diminuição dos tamanhos dos cristais. De uma maneira geral, a morfologia original das partículas sofreu pequenas alterações com a impregnação de WO_3 , podendo-se visualizar partículas com formatos e tamanhos menos regulares e menos homogêneos nas três amostras.

A zeólita acidificada Z-W5-Ac (Figura 21(e)) apresenta morfologia semelhante às outras amostras contendo o óxido de tungstênio. O que é perceptível em sua observação é o fato de não haver a presença de aglomerados maiores e pronunciados formados a partir do WO_3 , assim como na amostra Z-W5-M que contém a mesma fração do óxido, evidenciando uma melhor dispersão da fase ativa impregnada. Ainda é possível observar a diminuição do tamanho dos cristalitos e uma clara desconfiguração da formatação das partículas originalmente presente na zeólita, justificadas pela aplicação de um tratamento presumidamente mais severo.

A amostra HZ (Figura 21(f)) submetida à troca iônica apresenta, em sua micrografia, características bastante semelhantes às da Z-O, como já poderia ser previsto pelo tratamento empregado e pelos resultados das caracterizações já descritas. A morfologia sofreu poucas alterações e quase nenhuma desconfiguração das partículas foi observada, de modo que os tamanhos dos cristalitos e o tipo de aglomerados de partículas são praticamente iguais aos que se observou nas imagens obtidas da zeólita de partida. Com isso, evidencia-se como a troca iônica pouco influencia na estrutura e morfologia da zeólita, sendo responsável, propriamente, apenas pela substituição dos íons Na^+ por NH_4^+ .

As mudanças na morfologia promovidas pela dessilicalização aplicada sobre as amostras HZ-D1 e HZ-D2 podem ser observadas nas Figuras 21(g) e 21(h). Nas duas amostras, pode-se perceber que a formatação morfológica foi modificada, pela observação de aglomerados de partículas significativamente menores e cristalitos com tamanhos inferiores. Como poderia se esperar, a amostra HZ-D2 duplamente dessilicalizada sofreu uma maior desconfiguração e mudanças mais significativas em sua morfologia. Na Figura 22, onde são apresentadas as ampliações de 50000x das amostras dessilicalizadas, é possível identificar pequenas fraturas e leves deformações texturais nas duas amostras.

Figura 22 - Ampliações de 50000x das micrografias das amostras dessilicalizadas (a) HZ-D1 e (b) HZ-D2



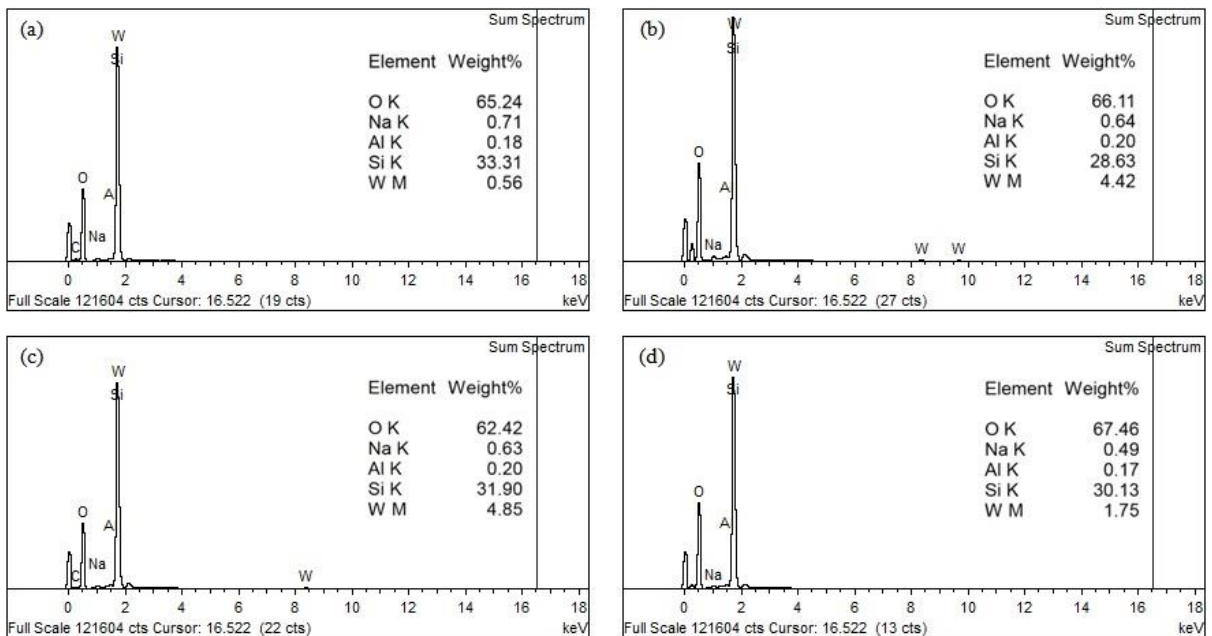
É interessante destacar que todas as imagens obtidas através da MEV estão plenamente de acordo com o que se pôde observar, especialmente, a partir da difração de raios X. A desestruturação e redução da cristalinidade observadas a partir dos difratogramas ficaram evidenciadas com as imagens das micrografias, havendo total consonância entre os resultados das duas caracterizações entre todas as amostras. As imagens obtidas também estão de acordo com o observado em trabalhos que também caracterizaram a ZSM-5 através da microscopia eletrônica de varredura (ZHU et al., 2010; XUE; WANG; HE, 2012).

As Figuras 23(a), 23(b), 23(c) e 23(d) apresentam os espectros de energia dispersiva das quatro amostras contendo frações de WO_3 (Z-W5-M, Z-W10-M, Z-W10-U, Z-W5-Ac). Foram identificados os elementos pertencentes à estrutura básica da zeólita, silício, alumínio, sódio e oxigênio, além do tungstênio adicionado. Não foram adquiridos os espectros de EDS das demais amostras, já que a questão central de sua aplicação é a identificação da presença do tungstênio nas amostras preparadas via impregnação. Apesar de possibilitar, além da identificação, a quantificação de elementos, a técnica fornece resultados pouco precisos sob esse ponto de vista. Assim, não é aplicável tais resultados para a determinação das razões Si/Al dos catalisadores; para as amostras HZ-D1 e HZ-D2, por exemplo, seria interessante determinar com precisão o quanto do silício pôde ser removido, mas, para tanto, seria ideal a aplicação da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) ou espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

De qualquer forma, os valores da quantificação dados pelo EDS permitem calcular as frações do óxido impregnado, como comparativo às frações nominais. Baseado nos valores

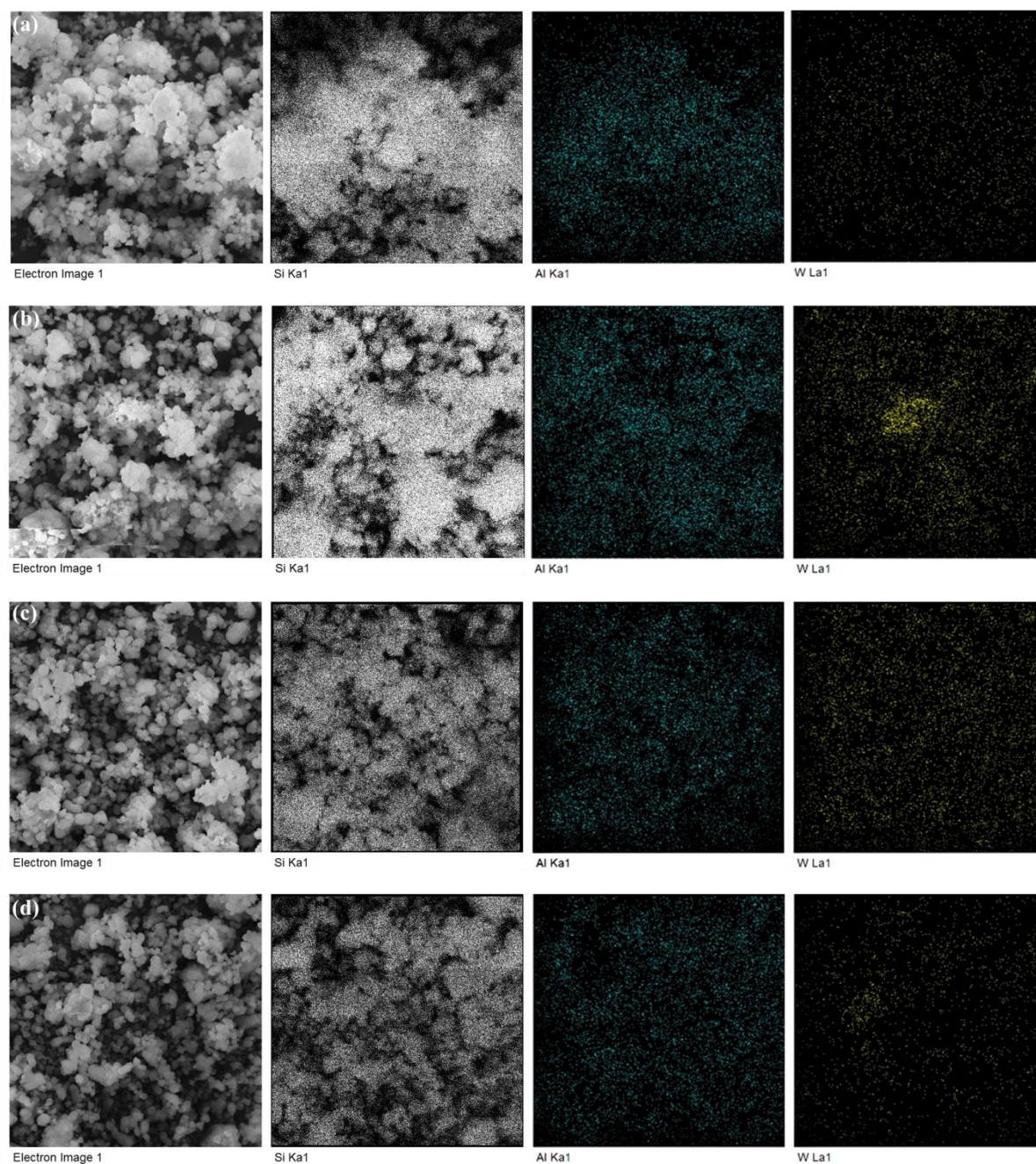
elementares dados pelos espectros, as frações de WO_3 calculadas para as amostras Z-W5-M, Z-W10-M, Z-W10-U e Z-W5-Ac são 0,71%, 5,6%, 6,11% e 2,21%, respectivamente. Os valores podem ser considerados consistentes. A diferença entre os valores calculados e as frações nominais ocorre pois as quantidades dos elementos é determinada em relação apenas à superfície da zeólita; com isso, os poros e canais não são caracterizados e as espécies WO_3 nesses locais não são quantificadas. Ademais, os espectros deixam clara a inexistência de eventuais contaminantes que poderiam estar presentes em decorrência do tratamento pós-síntese aplicado.

Figura 23 - Espectros de energia dispersiva (EDS) das amostras impregnadas (a) Z-W5-M; (b) Z-W10-M; (c) Z-W10-U; (d) Z-W5-Ac



Os mapeamentos dos elementos das quatro amostras são apresentados nas Figuras 24(a), 24(b), 24(c) e 24(d). De uma maneira geral, é possível observar uma distribuição uniforme e coerente dos elementos de todas as amostras preparadas. O mapeamento possibilita a observação da dispersão do tungstênio impregnado sobre a zeólita e dá indicativos da distribuição dos componentes básicos da ZSM-5, silício e alumínio. Pode-se constatar como a fase ativa foi efetiva e uniformemente dispersa sobre o suporte, estando de acordo com o que se observou nas micrografias das amostras. E é possível visualizar, ainda, a quantidade significativamente menor de Al presente na composição das amostras, evidenciando a alta razão Si/Al nominal da zeólita comercial aqui utilizada ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 400$).

Figura 24 - Mapeamento elemental das amostras impregnadas (a) Z-W5-M; (b) Z-W10-M; (c) Z-W10-U; (d) Z-W5-Ac



4.3 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

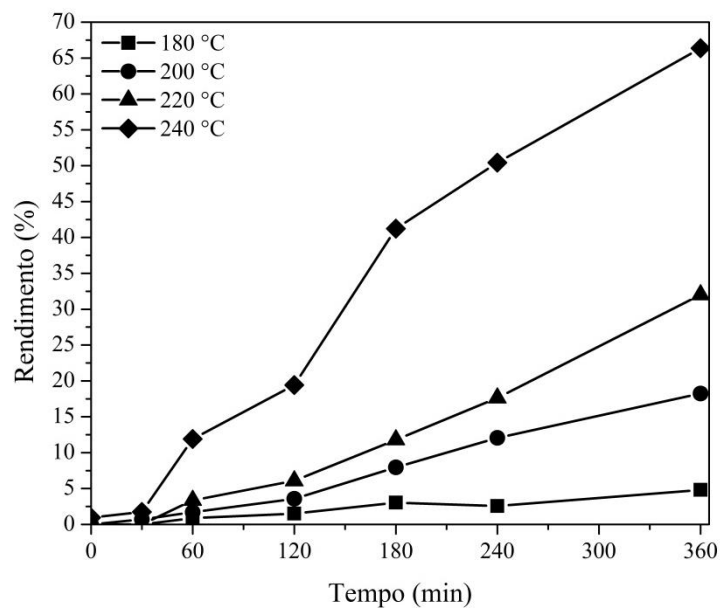
4.3.1 Efeito da temperatura

Como o principal objetivo do trabalho era a avaliação das mudanças promovidas sobre as propriedades texturais, estruturais e de acidez decorrentes de diferentes tratamentos/modificações aplicados à zeólita original, considerou-se mais adequada a fixação

das condições de reação, de modo a se avaliar prioritariamente as diferenças entre os catalisadores. Com isso, aplicando-se condições reacionais razoáveis (com base em trabalhos semelhantes, envolvendo reações de esterificação e catálise heterogênea), os primeiros testes catalíticos foram feitos aplicando-se uma razão molar de 1:10 (ácido oleico:acetato de metila) e uma quantidade de catalisador igual a 10% em massa de ácido oleico presente no meio reacional.

Assim, as primeiras reações foram realizadas em quatro temperaturas: 180 °C, 200 °C, 220 °C e 240 °C, com uso da zeólita em sua forma original. Empregando as condições reacionais já mencionadas, avaliou-se o melhor desempenho do catalisador, de acordo com as curvas de rendimento obtidas e que são apresentadas na Figura 25.

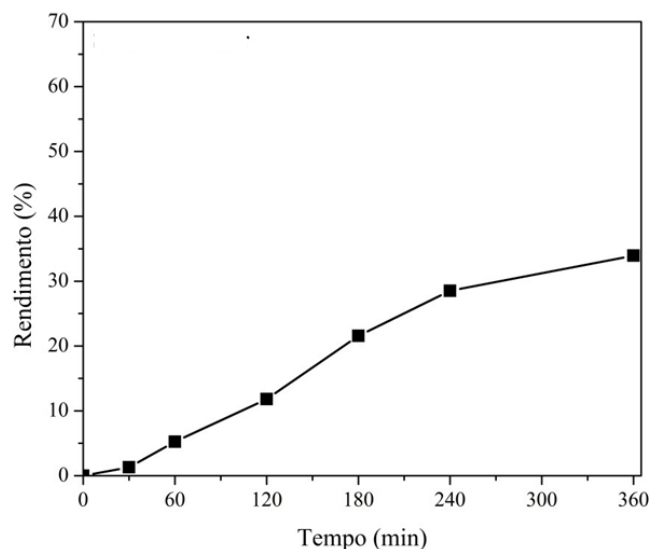
Figura 25 - Rendimentos da reação de esterificação em quatro temperaturas, utilizando a zeólita original (1:10 ácido oleico:acetato de metila, 10% catalisador (m/m))



Com base nos resultados desses primeiros testes, selecionou-se a condição de temperatura em que o maior rendimento foi alcançado (240 °C). Como se pôde observar, o aumento da temperatura influencia diretamente no aumento da conversão da matéria-prima, já que a reação de esterificação é endotérmica, ou seja, o aumento da temperatura desloca o equilíbrio da reação na direção dos produtos e, assim, favorece a ocorrência de maiores rendimentos (RAMESH; PRAKASH; BHAT, 2010; NIU et al., 2018; STURT; VIEIRA; MOURA, 2019). Sendo assim, por se apresentar como a mais adequada e promissora, a temperatura 240 °C foi selecionada para a realização das próximas reações.

Como não foram obtidos altos rendimentos nos menores tempos de reação e, a partir da análise das curvas, o catalisador deu mostras de, mesmo após 6 h, não ter sido saturado/desativado e ainda poder continuar atuando na reação, as demais condições reacionais (razão molar e quantidade de catalisador) foram mantidas para as oito reações realizadas com a zeólita, em sua forma original e com as modificações pós-síntese propostas. Com a temperatura de 240 °C, uma reação sem a adição de catalisador foi conduzida. Com isso, obteve-se um parâmetro de comparação para a avaliação da atividade catalítica da zeólita. A Figura 26 apresenta o resultado da reação na ausência de catalisador. Mesmo a uma alta temperatura e um longo tempo de reação, o máximo rendimento alcançado foi de 33,95%, o que justifica a utilização de um catalisador para o aumento da velocidade da reação. A zeólita mostrou-se ativa, com rendimentos superiores aos da reação promovida sem a presença de catalisador, conforme já observado nas curvas de rendimento dos testes catalíticos em diferentes temperaturas.

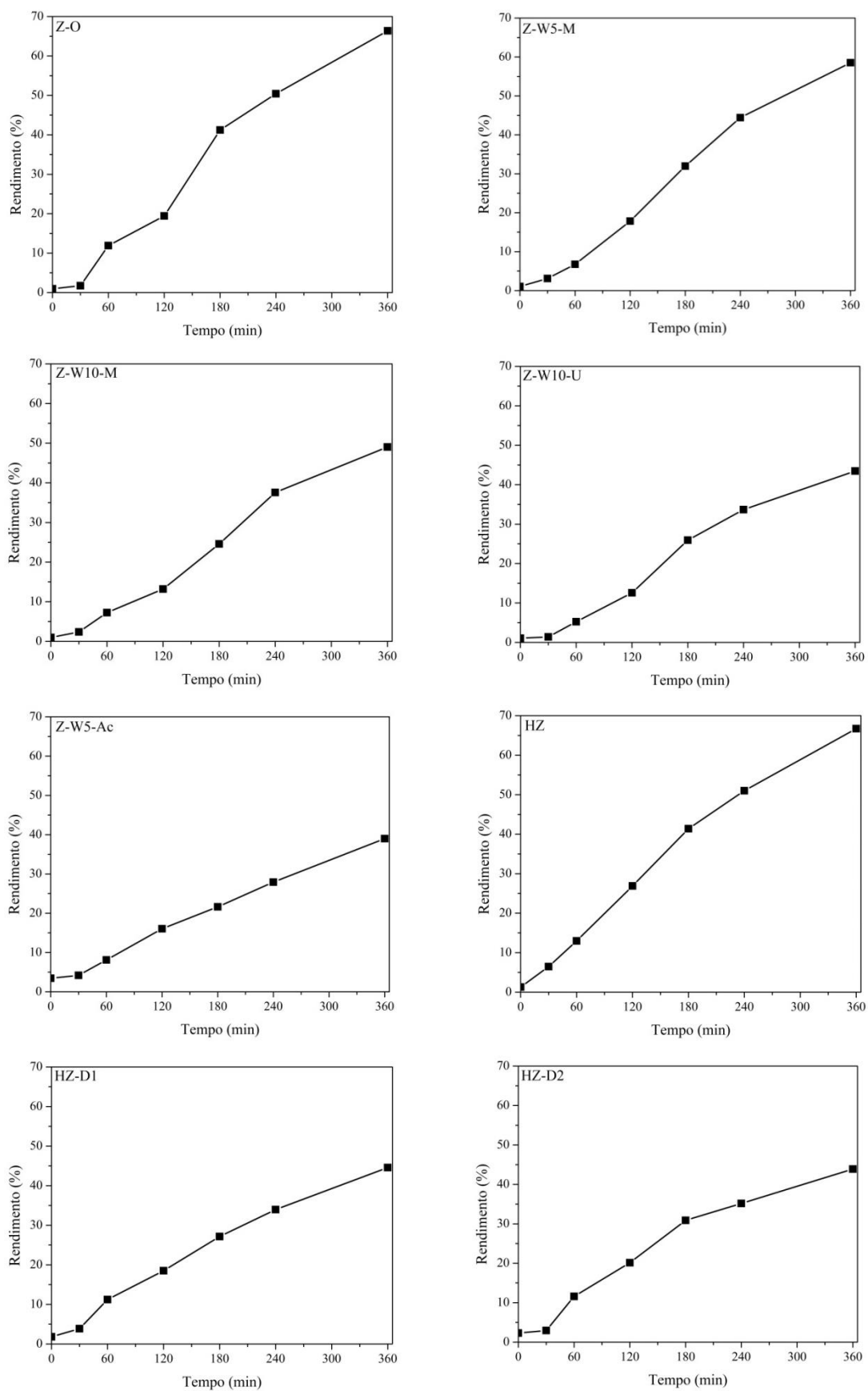
Figura 26 - Curva de rendimento da reação sem catalisador (240 °C, 1:10 ácido oleico:acetato de metila)



4.3.2 Rendimentos das reações

A Figura 27 apresenta as curvas de rendimento obtidas para as oito reações promovidas com os diferentes catalisadores.

Figura 27 - Rendimentos das oito reações com os catalisadores preparados (240 °C, 1:10 ácido oleico:acetato de metila, 10% catalisador (m/m))



A partir das curvas de rendimento, é possível concluir que para todos os catalisadores utilizados, mesmo mantendo-se as condições reacionais por 6 h, a reação não atingiu o equilíbrio. Os rendimentos mais altos foram alcançados com a zeólita em sua forma original (Z-O) e em sua forma ácida obtida após troca iônica (HZ), obtendo-se 66,36% e 66,71%, respectivamente.

A impregnação do óxido de tungstênio como fase ativa e a impregnação do mesmo óxido combinada com acidificação da amostra preparada não promoveram efeitos positivos no rendimento da reação. Para as amostras preparadas via impregnação, mecânica e por ultrassom (Z-W5-M, Z-W10-M e Z-W10-U), os rendimentos alcançados mostraram-se menores de acordo com o aumento da fração do óxido de tungstênio presente. Com a amostra contendo 5% de WO_3 preparada via impregnação mecânica, obteve-se um rendimento máximo de 58,53%, enquanto que com as amostras contendo 10% de WO_3 rendimentos iguais a 49,02% e 43,48% foram alcançados, para os catalisadores preparados via impregnação mecânica e com ultrassom, respectivamente. A reação realizada com a amostra Z-W5-Ac apresentou o menor rendimento em comparação aos demais catalisadores empregados: 38,99%. Diante disso, cabe observar que os diferentes métodos de impregnação aplicados não apresentaram diferenças significativas entre si sobre os resultados das reações, visto que os desempenhos dos catalisadores preparados pela via mecânica e com o uso do ultrassom foram bastante semelhantes.

As amostras dessilicalizadas HZ-D1 e HZ-D2 apresentaram desempenhos catalíticos semelhantes. Com a zeólita submetida a apenas uma dessilicalização, obteve-se um rendimento igual a 44,58%, enquanto que para a amostra duplamente dessilicalizada, observou-se um rendimento de 43,88%.

É válido comparar os resultados observados com o que é reportado na literatura em reações de esterificação do ácido oleico com catalisadores heterogêneos, em condições reacionais similares. Costa et al. (2012), ao utilizar a zeólita USY em sua forma ácida e impregnada com diferentes concentrações de óxido de tungstênio obtiveram conversões variando entre 73,9% e 80% ($T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, em 2 h de reação, razão molar igual a 1:6 (ácido oleico:etanol) e 10% em massa de catalisador). Costa (2011), com a HZSM-5 pura e ativada com WO_3 , obteve rendimentos que variaram entre 72% e 91%, em 2 h e nas mesmas condições reacionais descritas no trabalho mencionado anteriormente.

Vieira et al. (2015) obtiveram rendimentos variando entre 35% e 66% ao empregar a ZSM-5 (em sua forma protônica e desaluminizada sob diferentes condições) como catalisador da esterificação do ácido oleico com metanol, a $100\text{ }^\circ\text{C}$ e com uma razão ácido/álcool igual a

1:10 em 4 h de reação. Vieira et al. (2017), ao promover a impregnação e acidificação da ZSM-5 com La_2O_3 e $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$, reportaram conversões iguais a 27% e 64% nas mesmas condições reacionais mencionadas (temperatura, razão molar, quantidade de catalisador e tempo de reação).

Alves et al. (2019) promoveram a esterificação do ácido oleico com acetato de metila, utilizando fosfato de níbio como catalisador. O melhor resultado foi uma conversão igual a 76,9%, obtido a uma temperatura de 240 °C, com razão molar 1:10 (ácido:acetato de metila), 10% m/m de catalisador, em 2 h de reação. Ketzer, Celante e Castilhos (2020) também utilizaram o acetato de metila como agente esterificante do ácido oleico. Empregando a zeólita USY em sua forma ácida e com WO_3 impregnado, uma conversão igual a 80,8% foi obtida na reação em que a zeólita contendo uma fração de 20% (m/m) do óxido metálico, nas mesmas condições reacionais aplicadas no trabalho de Alves et al. (2019).

Assim, os resultados aqui obtidos mostram-se consistentes e razoáveis com o que poderia ser esperado na esterificação do ácido oleico com a aplicação da ZSM-5 como catalisador. A certa maneira, os rendimentos das reações inferiores em relação a outros trabalhos podem ser justificados pelo emprego do acetato de metila como agente esterificante, além da óbvia diferença entre os catalisadores utilizados. Os álcoois amplamente empregados na esterificação são consideravelmente mais reativos (MA; HANNA, 1999) com os ácidos graxos e, por isso, proporcionam taxas reacionais maiores e reações mais rápidas.

Considerando os resultados dos rendimentos de reação observados, pode-se constatar que nenhum efeito positivo sobre a obtenção total dos produtos de interesse foi alcançado a partir das modificações empregadas sobre a zeólita ZSM-5 original. De uma maneira geral, as reações como as de esterificação, quando realizadas com a presença de catalisadores heterogêneos, são regidas primordialmente pelas propriedades de acidez e tamanho dos poros do sólido. Levando em conta as propriedades da zeólita original (especialmente a elevada razão Si/Al, que é determinante às características de acidez da zeólita; e ainda os microporos característicos da ZSM-5), os tratamentos pós-síntese foram propostos e aplicados justamente para modificar tais propriedades e, idealmente, aprimorar o desempenho da zeólita como catalisador.

Os sítios ácidos da zeólita, que são fundamentais para proporcionar atividade catalítica ácida e, conseqüentemente, acelerar a reação, localizam-se majoritariamente no interior dos canais e poros da mesma. Além de se considerar as propriedades relacionadas à acidez, é importante levar em conta o tamanho dos poros do catalisador, pois, já que os sítios ácidos

encontram-se dentro dos poros, as moléculas orgânicas envolvidas na reação devem ser capazes de acessar tais sítios.

Sabendo disso, é fundamental utilizar os resultados das caracterizações das propriedades texturais (adsorção-dessorção de N_2) e de acidez como ferramentas para compreender os resultados dos rendimentos obtidos nas reações. Em relação às amostras Z-W5-M, Z-W10-M e Z-W10-U, como se pôde observar nos resultados da fisissorção de N_2 (Figura 18), a presença do óxido de tungstênio impregnado causou a obstrução parcial dos poros da zeólita, constatado pela diminuição do diâmetro médio de poros. Além disso, nos espectros da caracterização de acidez feita através da adsorção de piridina líquida, observou-se a ausência de sítios ácidos de Brønsted (os mais importantes para a catálise ácida), o que se deve também à obstrução dos poros pela presença da fase impregnada, que impediu o acesso tanto das moléculas envolvidas na reação quanto da molécula sonda (piridina) utilizada na caracterização.

A amostra acidificada com H_2SO_4 (Z-W5-Ac) também apresentou um baixo desempenho como catalisador devido às mudanças promovidas pelo tratamento pós-síntese. Da mesma forma como as demais amostras impregnadas com WO_3 , o diâmetro médio dos poros tornou-se menor, evidenciando a obstrução dos mesmos e o impedimento ao acesso dos sítios ácidos. Pela caracterização de acidez, pôde-se observar a presença discreta de bandas na região característica dos sítios de Brønsted. No entanto, mesmo que tais sítios tenham sido criados ou se tornado mais acessíveis, isso não foi suficiente para a melhora do rendimento da reação.

Os rendimentos das reações realizadas com as amostras dessilicalizadas HZ-D1 e HZ-D2 também se mostraram relativamente baixos, mesmo com mudanças mais profundas nas propriedades desses dois catalisadores promovidas pelos tratamentos. A proposta do aumento do tamanho dos poros e geração de uma mesoporosidade relacionada à dessilicalização foi bem-sucedida para ambas as amostras, o que, idealmente, permitiria um melhor acesso das moléculas em reação ao interior dos poros e aos sítios ativos. No entanto, apesar de um aumento considerável no diâmetro, área e volume dos poros promovidos pela dessilicalização nas duas amostras, isso não foi capaz de garantir a obtenção de rendimentos maiores. Isso indica que, ao contrário do esperado, a presença de poros maiores não é um parâmetro determinante, nesse caso, para que o catalisador tenha um melhor desempenho e maiores conversões sejam alcançadas.

A partir da caracterização das propriedades de acidez das duas amostras dessilicalizadas, observou-se que, além dos sítios identificáveis nas demais amostras (ligações

de hidrogênio e de Lewis), os sítios de Brønsted também foram identificados, mostrando-se mais acessíveis ou em maior número. Ainda assim, a maior disponibilidade desses sítios não proporcionou a geração de maiores quantidades dos produtos de interesse. Possivelmente, para a obtenção de rendimentos maiores, seria necessária a geração de uma acidez maior a ponto de favorecer mais eficientemente a catálise ácida e promover a ocorrência de maiores conversões das reações.

O rendimento da reação realizada com a amostra HZ submetida apenas à troca iônica foi o mais alto, seguido pelos resultados da zeólita comercial Z-O, conforme observado anteriormente. Os dois catalisadores apresentam propriedades bastante semelhantes entre si, em termos quantitativos. O que as diferencia das demais amostras são os valores de área específica e área superficial externa consideravelmente superiores, indicando que essas propriedades podem ser mais importantes para um melhor desempenho catalítico da zeólita e para a obtenção de maiores rendimentos nesse caso. Em relação à acidez, as duas amostras apresentaram características semelhantes, sendo identificáveis as ligações de hidrogênio, os sítios de Lewis e Brønsted em ambas.

Dados os resultados das caracterizações e dos rendimentos obtidos nas reações, é razoável afirmar que a reação de esterificação ocorre, na verdade, na superfície da zeólita. Isso porque é pouco provável que as moléculas do ácido oleico sejam capazes de difundir ao interior dos poros e acessarem devidamente os sítios ativos, que se localizam predominantemente dentro dos canais e poros. A dificuldade de acesso se deve ao diâmetro cinético da molécula de ácido oleico (5,51 Å x 23,31 Å) (VIEIRA et al., 2018), que é muito próximo ao tamanho da abertura média dos poros da ZSM-5 (5,1 x 5,5 Å – canais retos e 5,3 x 5,6 Å – canais sinusoidais) (CHUNG; CHANG; PARK, 2008; LI et al., 2014). Com isso, a maioria das moléculas do ácido graxo não poderá entrar nos poros e será adsorvida na superfície externa do catalisador, onde a reação acontece propriamente, considerando o mecanismo de esterificação em que o ácido graxo é adsorvido na superfície para reagir com um agente esterificante livre (YAN; SALLEY; NG, 2009). Considerando a hipótese de o acetato de metila ser adsorvido na superfície, convém dizer que seu diâmetro cinético (4,7 Å) (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2013), apesar de menor, também pode ser um fator limitante à sua difusão ao interior dos poros e acesso aos sítios ativos.

Sabendo disso, a ocorrência dos maiores rendimentos nas reações realizadas com os catalisadores Z-O e HZ é justificável, uma vez que essas duas amostras possuem as maiores áreas específica e superficial externa. Sendo assim, com maiores áreas disponíveis e,

consequentemente, um número maior de sítios reacionais disponíveis na superfície, é compreensível que a eficiência catalítica dessas amostras seja maior.

Além das observações relacionadas às áreas superficiais, a constatação da inexistência de influência positiva do aumento dos poros sobre os rendimentos também deve ser levada em conta para justificar a provável ocorrência da reação na superfície. Uma vez que com o aumento considerável do tamanho, área e volume dos poros nas amostras dessilicalizadas (HZ-D1 e HZ-D2), os rendimentos das reações não aumentaram, isso indica que, mesmo com a maior possibilidade de acesso aos sítios ativos no interior dos poros, as moléculas do ácido oleico preferencialmente são adsorvidas na superfície externa para reagir. A atividade catalítica inferior das zeólitas dessilicalizadas pode estar relacionada também ao bloqueio ou desativação dos sítios ativos decorrentes do tratamento pós-síntese aplicado, assim como nas amostras submetidas à impregnação de WO_3 . Nesse caso, apesar da não desestruturação severa da zeólita, o tratamento alcalino para a dessilicalização provavelmente foi responsável por desconfigurar a distribuição, força e atividade dos sítios originalmente presentes na zeólita comercial.

Do ponto de vista das propriedades da acidez, é relativamente complicado avaliar e relacionar essas propriedades com os rendimentos reacionais. Como a caracterização (via FTIR após adsorção de piridina) possibilitou apenas a identificação de sítios ativos, não se pode afirmar que uma amostra possui acidez maior ou menor, maior número de sítios ácidos ou uma maior força ácida, em termos quantitativos. Dada a variedade dos tratamentos pós-síntese empregados, pode-se afirmar que muito provavelmente essas propriedades de acidez foram influenciadas e alteradas de acordo com os tratamentos aplicados, apesar de não serem devidamente quantificadas.

Como auxílio para entender as propriedades de acidez e sua influência sobre a atividade catalítica, é válido utilizar novamente a caracterização do *silicalite-I*, dada a sua semelhança com a ZSM-5 aqui utilizada, tanto em relação à estrutura quanto à composição, e a caracterização de zeólitas MFI com alta razão Si/Al. Chung e Park (2009), através da caracterização de acidez via dessorção de amônia a temperatura programada (TPD- NH_3), reportaram que o *silicalite-I* claramente não apresenta sítios ácidos fortes; pelo contrário, possui sítios ácidos muito fracos. Ademais, para as zeólitas MFI com diferentes razões Si/Al (25 – 335), a mesma técnica indicou que o número de sítios ácidos fortes diminui significativamente com a diminuição do alumínio presente na composição. Ou seja, quanto maior a razão Si/Al, menor é a quantidade de sítios ácidos fortes.

Chung e Park (2009), além da caracterização do *silicalite-I* e das zeólitas MFI, promoveram ainda a esterificação do ácido oleico utilizando os materiais mencionados como catalisadores. O *silicalite-I* apresentou a pioratividade catalítica, devido a sua baixíssima acidez; as reações realizadas com as zeólitas, por sua vez, tiveram conversões maiores. Relacionando a caracterização via TPD-NH₃ e os resultados das reações, foi observado que as zeólitas mais ácidas apresentaram rendimentos superiores. No entanto, os autores puderam concluir que uma acidez elevada não é o fator determinante para a obtenção de um bom desempenho de um catalisador: zeólitas com uma diferença considerável na quantidade de sítios e na força ácida dos mesmos apresentaram conversões absolutamente semelhantes.

Costa et al. (2012) e Ketzer, Celante e Castilhos (2020), ao promover a impregnação de WO₃ sobre a zeólitas USY e aplicá-la na esterificação do ácido oleico, fizeram observações equivalentes, com base na caracterização via TPD-NH₃. A presença do óxido impregnado tornou a acidez total das zeólitas maior; entretanto, os sítios tiveram suas forças ácidas reduzidas de altas para moderadas. Apesar da redução da força ácida, as zeólitas impregnadas com fase ativa tiveram novos sítios ácidos gerados e apresentaram uma maior atividade catalítica, de maneira geral. Corroborando as conclusões feitas por Chung e Park (2009), as zeólitas com maior acidez total não apresentaram necessariamente os maiores rendimentos reacionais.

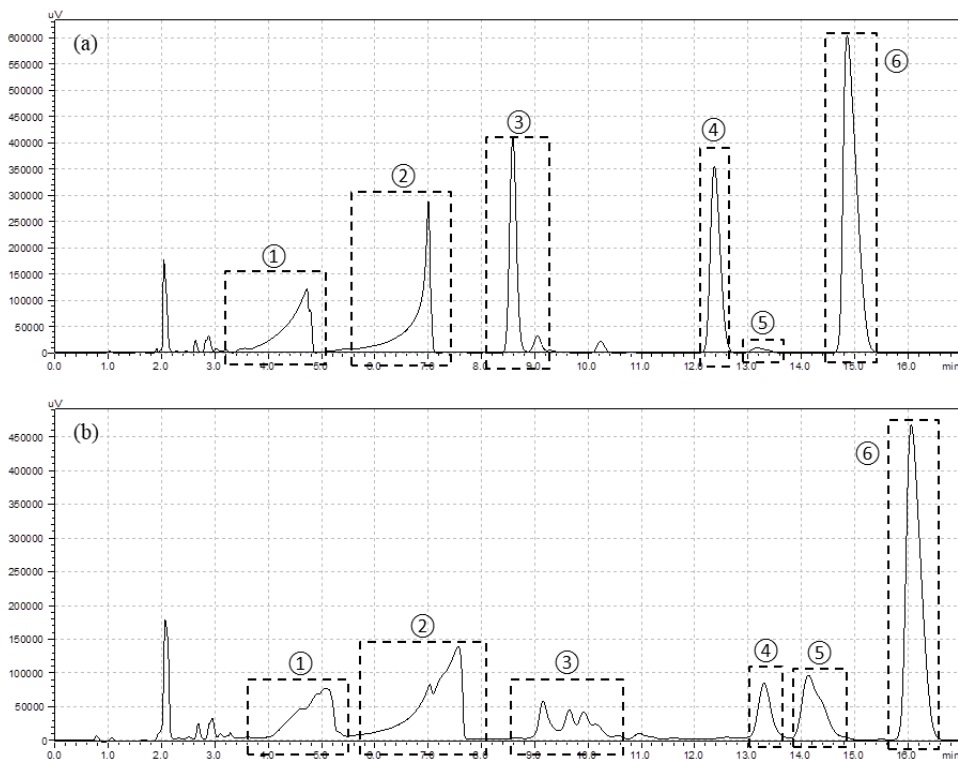
Sabendo disso, é possível compreender, de certa maneira, o fato de os rendimentos das reações não terem aumentado, apesar dos tratamentos aplicados. A impregnação de WO₃, a acidificação e a troca iônica foram responsáveis por, provavelmente, aumentar a acidez total dos catalisadores e gerar novos sítios ativos. A caracterização via adsorção de piridina apresentou os indicativos de que as propriedades de acidez foram alteradas. No entanto, mesmo promovendo-se o provável aumento de acidez total, a atividade catalítica das amostras veio a diminuir. Somando essas observações às constatações de outros trabalhos, fica claro que a adição e incorporação de espécies ácidas aos catalisadores não é suficiente para a melhora do desempenho dos mesmos, indicando que a distribuição e disponibilidade dos sítios ativos são parâmetros mais importantes.

4.3.3 Distribuição dos produtos

Um ponto interessante a ser observado e discutido a respeito dos rendimentos das reações é a distribuição dos produtos. A utilização da cromatografia líquida para quantificação das amostras reacionais permitiu a distinção entre os produtos *cis* e *trans*. Considerando que

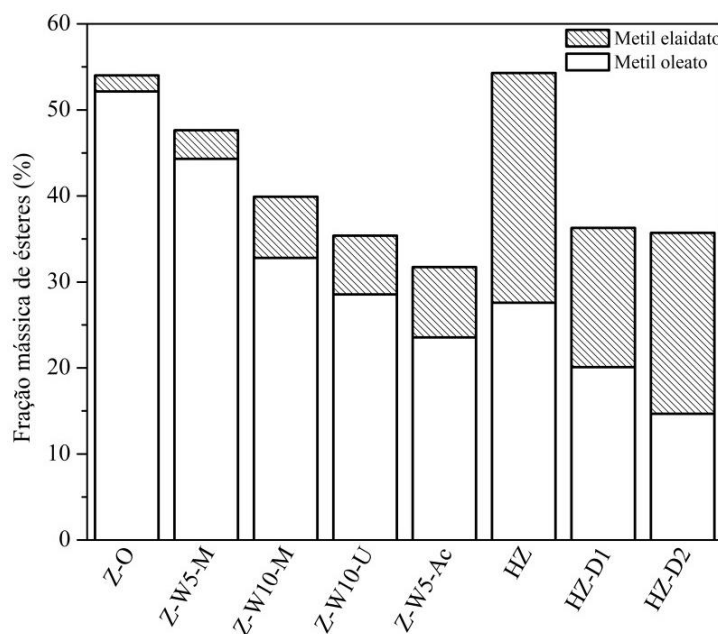
as condições reacionais foram mantidas nas oito reações, a produção dos dois isômeros do éster do ácido oleico, metil oleato (*cis*) e metil elaidato (*trans*), foi influenciada diretamente pelo catalisador utilizado em cada uma das reações. Ou seja, os tratamentos pós-síntese aplicados à zeólita comercial foram determinantes para a formação diferenciada dos dois possíveis produtos. Essa distribuição dos produtos pode ser observada nas Figuras 28 e 29, que apresentam os cromatogramas das amostras retiradas do meio reacional com 6 h de reação e as frações de cada éster formado em cada reação, respectivamente. São apresentados os cromatogramas das reações realizadas com as amostras Z-O e HZ-D2, onde fica clara a distinta distribuição dos isômeros ao final das reações; os demais cromatogramas estão no Apêndice C.

Figura 28 - Cromatogramas das amostras retiradas ao final das reações ($t = 6$ h) utilizando os catalisadores (a) Z-O e (b) HZ-D2



Legenda: picos destacados referem-se a ① ácido linoleico; ② ácido oleico; ③ ésteres dos diferentes ácidos graxos (não quantificados); ④ metil oleato; ⑤ metil elaidato; ⑥ etil oleato (padrão interno)

Figura 29 - Frações mássicas dos produtos (isômeros) em cada reação



É possível observar a partir dos cromatogramas em conjunto com o diagrama das frações dos ésteres, que nas reações em que se utilizou catalisadores que não foram submetidos à troca iônica (Z-O, Z-W5-M, Z-W10-M, Z-W10-U e Z-W5-Ac), uma quantidade significativamente maior do produto *cis* (metil oleato) foi produzida. Já nas reações em que as amostras HZ, HZ-D1 e HZ-D2 foram empregadas, observa-se uma distribuição muito mais igualitária e proporcional dos produtos, sendo que com a amostra duplamente dessilicalizada, obteve-se uma quantidade superior de metil elaidato (*trans*).

Os mecanismos de formação de produtos com diferentes configurações geométricas (*cis* e *trans*) não estão exatamente claros e, de uma maneira geral, não são explorados na literatura. Essencialmente, os trabalhos que tratam da diferenciação e/ou quantificação de isômeros geométricos estão relacionados a reações de isomerização propriamente ditas. Ou seja, converte-se um isômero (*cis*) em seu correspondente, através da aplicação de catalisadores e condições reacionais específicas (VIGIER; BARRAULT; POUILLOUX, 2009; REAUME; ELLIS, 2011).

No caso da formação dos ésteres do ácido oleico através da esterificação, os mecanismos propostos para a isomerização encontrados na literatura tornam-se distantes e pouco explicativos para a compreensão de como os compostos se originam. Isso porque não ocorre, inicialmente, a formação do éster *cis* (metil oleato) e, em seguida, a sua isomerização. Na Figura 30 são apresentadas as curvas cinéticas (fração mássica vs tempo) da formação dos dois isômeros ao longo das 6 h de reação, sendo possível observar que os ésteres são

formados juntamente. É importante atentar especialmente para os resultados das reações realizadas com as amostras HZ, HZ-D1 e HZ-D2, onde a quantidade do isômero *trans* formada foi consideravelmente maior em relação às demais reações, e é claramente visível a formação significativa de metil elaidato ao longo da reação, em conjunto com seu equivalente *cis*.

Figura 30 - Perfil temporal das frações mássicas dos isômeros metil oleato e metil elaidato, para todos os catalisadores

(continua)

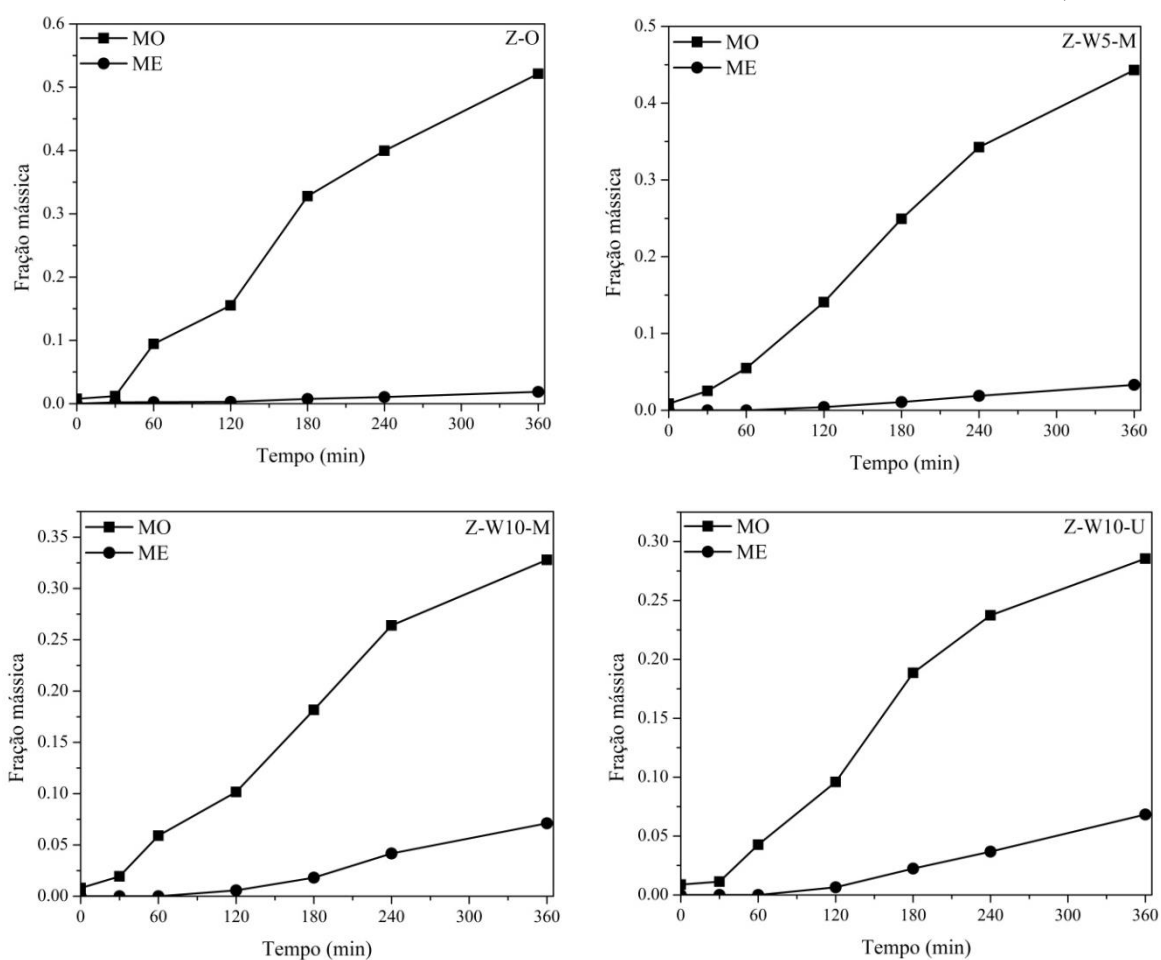
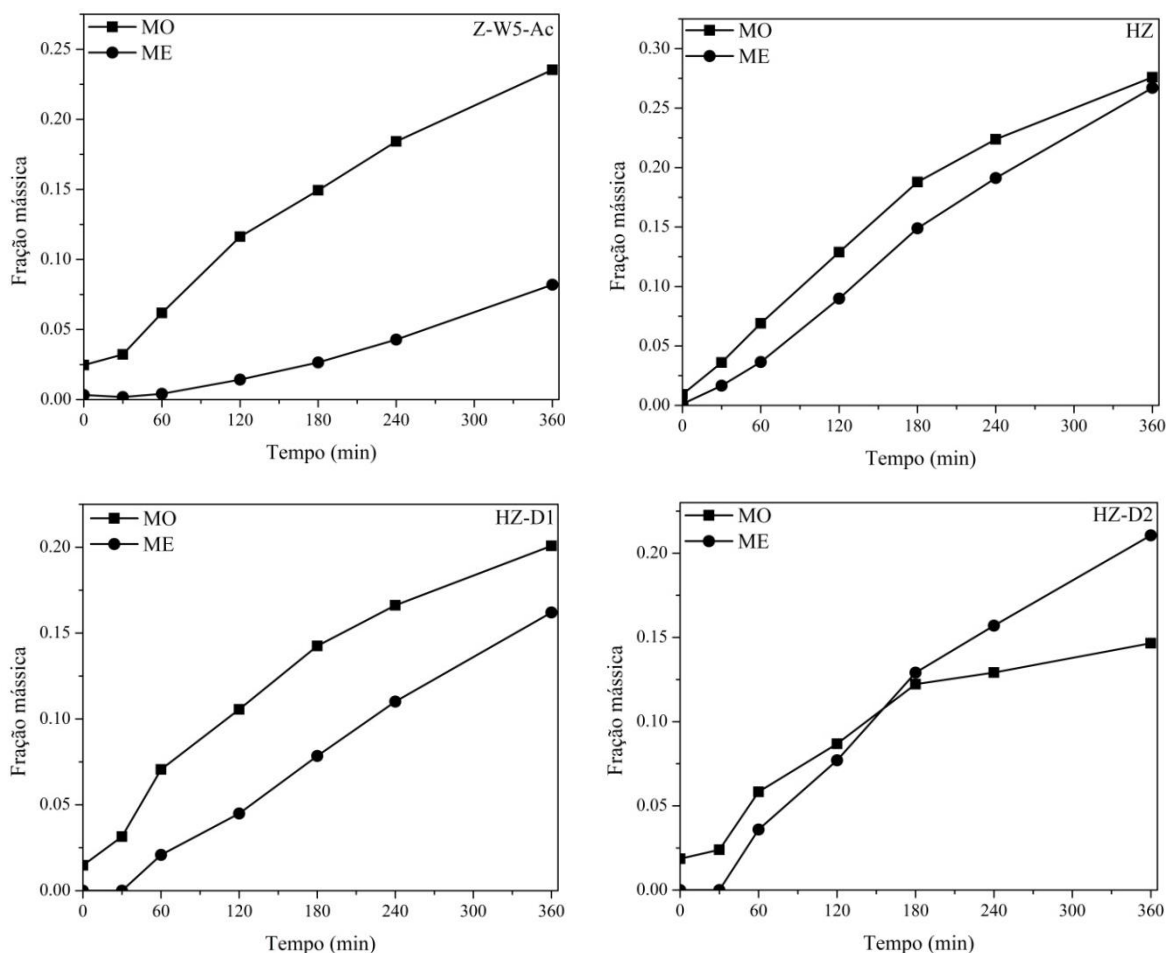


Figura 30 - Perfil temporal das frações mássicas dos isômeros metil oleato e metil elaidato, para todos os catalisadores

(continuação)



Uma vez que os mecanismos da formação dos isômeros são complexos de serem propostos e desenvolvidos, é válido utilizar as informações fornecidas pelos resultados das reações e pelas caracterizações para sugerir e compreender como a formação dos dois produtos pode ter ocorrido e foi influenciada pelos catalisadores utilizados. Na Tabela 9, são relacionadas as frações dos ésteres obtidas após 6 h de reação e algumas das propriedades texturais determinadas pela fisissorção de N_2 (apresentadas anteriormente). Essa relação entre as frações mássicas dos ésteres e as propriedades texturais também é apresentada graficamente nas Figuras 31 e 32.

Tabela 9 - Relação entre propriedades texturais dos catalisadores e frações mássicas dos isômeros

Catalisador	Propriedade		Frações mássicas [6 h]	
	S_{BET} (m^2/g)	V_{meso} (cm^3/g)	MO (%)	ME (%)
Z-O	313	0,150	52,13	1,87
Z-W5-M	295	0,142	44,31	3,32
Z-W10-M	283	0,132	32,79	7,10
Z-W10-U	285	0,133	28,55	6,82
Z-W5-Ac	280	0,138	23,53	8,19
HZ	327	0,175	27,59	26,70
HZ-D1	290	0,160	20,08	16,20
HZ-D2	295	0,303	14,66	21,06

Figura 31 - Correlação entre área específica dos catalisadores e frações mássicas dos isômeros em cada reação

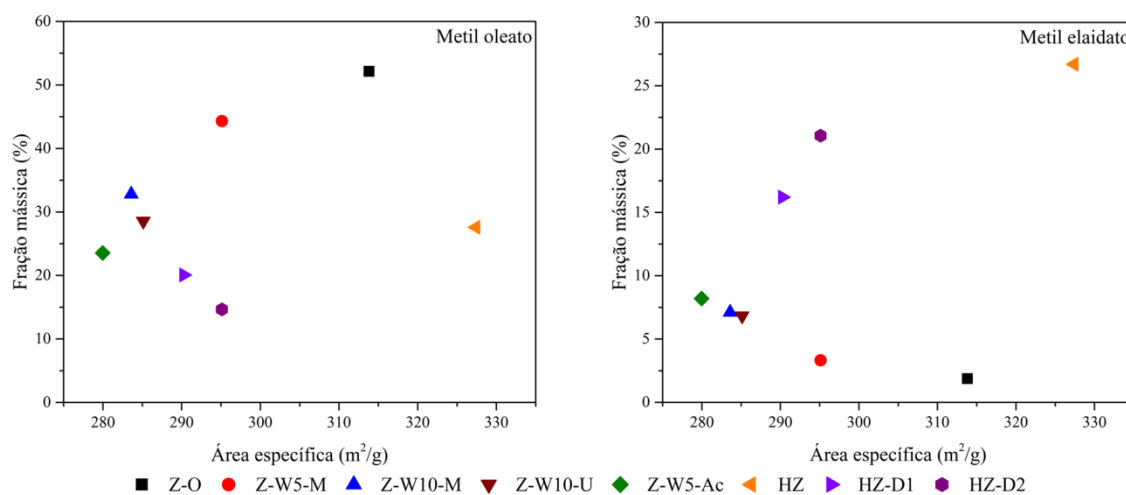
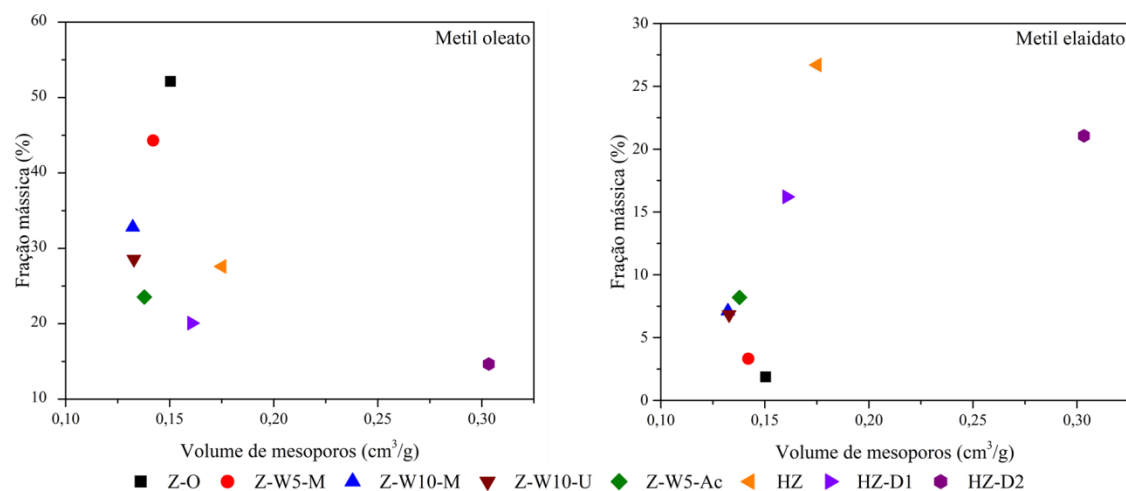


Figura 32 - Correlação entre volume de mesoporos dos catalisadores e as frações mássicas dos isômeros em cada reação



Assim, fica claro novamente que as maiores frações do isômero *trans* foram obtidas nas reações em que se utilizou os catalisadores cujas propriedades foram mais profundamente alteradas pelos tratamentos pós-síntese: HZ, HZ-D1 e HZ-D2. Sendo assim, pode-se estabelecer uma relação entre as propriedades e a formação desse isômero: o aumento do tamanho dos poros e conseqüente aumento da mesoporosidade, bem como o aumento da área específica aparentam favorecer a formação do metil elaidato. Comparando-se as três amostras mencionadas à zeólita de partida, pode-se dizer que a combinação do aumento dos dois parâmetros é responsável pela maior formação do produto com configuração *trans*.

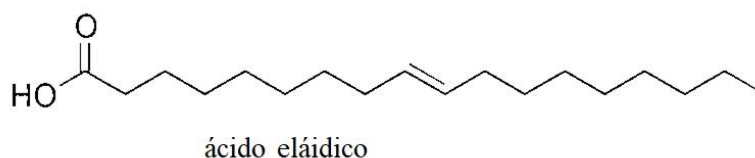
A caracterização da acidez dos catalisadores também é relevante para o entendimento da distribuição dos produtos. Em comparação à zeólita comercial Z-O, as amostras preparadas via impregnação de WO_3 promoveram a formação de uma maior quantidade de metil elaidato. Como discutido anteriormente, as propriedades de acidez dos catalisadores impregnados provavelmente foram influenciadas pelos tratamentos pós-síntese aplicados, o que, de certa maneira, também foi responsável por uma maior formação do isômero *trans*. Apesar da diminuição dos parâmetros determinados pela fisissorção de N_2 em todas as amostras impregnadas e da obtenção de rendimentos globais menores, as modificações na acidez e na distribuição de sítios ácidos provenientes da adição da fase ativa favoreceram a formação do metil elaidato.

Como os difratogramas indicaram e os espectros do FTIR (após adsorção de piridina) das amostras HZ, HZ-D1 e HZ-D2 sugeriram, a aplicação da troca iônica promoveu a obtenção da forma protônica HZSM-5 e a geração (ou maior disponibilidade) de sítios ativos. Com isso, além das propriedades texturais modificadas nesses catalisadores, pode-se relacionar a obtenção da forma ácida da zeólitas com as maiores frações de metil elaidato encontradas nessas reações.

É importante observar que, ao considerar e confrontar os resultados da formação dos ésteres e das propriedades determinadas pelas caracterizações, não se pode estabelecer relações estritamente diretas e absolutas entre tais resultados. Por exemplo, apesar de um diâmetro de poro maior indicar o favorecimento da formação do produto *trans*, não necessariamente o catalisador com menor tamanho de poro é responsável por favorecer direta e unicamente a formação do isômero *cis*. Nesse caso exemplificado, a amostra com menor diâmetro médio de poro (Z-W10-U) permitiu a formação de uma fração maior de metil elaidato do que a amostra Z-O, cujo diâmetro de poro é superior. Tanto os parâmetros determinados pela fisissorção de N_2 quanto os resultados da caracterização de acidez devem ser levados em conta como indicativos para a compreensão da formação dos isômeros.

Com base na observação de que não ocorre a isomerização do metil oleato e os dois isômeros são formados juntos ao longo da reação, conforme explicitado pelas curvas de fração mássica *vs* tempo (Figura 30), é válido considerar que antes da formação dos ésteres ocorre, na verdade, a mudança na configuração do ácido oleico, passando a ter geometria *trans* (ácido eláidico – Figura 33). As condições reacionais estabelecidas, em termos de temperatura e pressão, os reagentes envolvidos e o catalisador aplicado, podem ser agentes favoráveis à isomerização do ácido graxo para que, então, o composto com configuração *trans* possa reagir com o acetato de metila e dar origem ao éster correspondente.

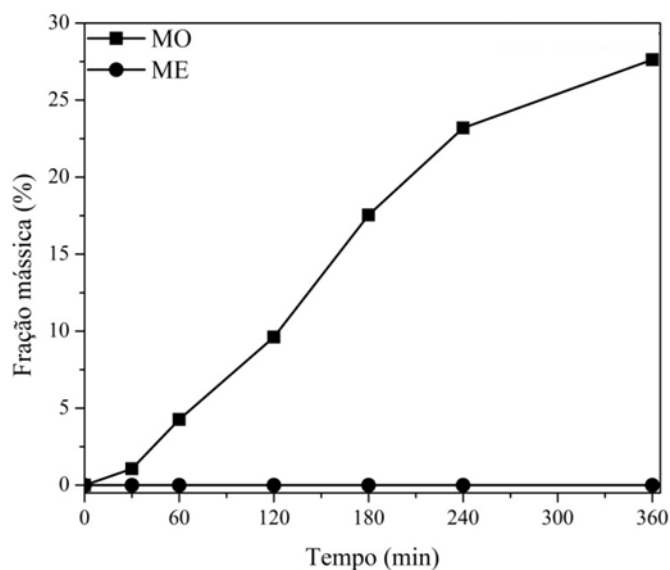
Figura 33 - Molécula do ácido eláidico



É plausível fazer essa consideração, já que as zeólitas podem ser aplicadas como catalisadores em reações de isomerização de ácidos graxos. Zhang e Zhang (2007) e Ha et al. (2009) promoveram a isomerização do ácido oleico utilizando a zeólita Beta em sua forma ácida (H-Beta) a uma temperatura elevada (250 °C); Jęczmionek e Krasodomski (2015) reportam a aplicação das zeólitas Beta e ZSM-5 na isomerização de diferentes óleos vegetais. Além disso, Zhang et al. (2004), ao comparar diferentes zeólitas aplicadas na isomerização de ácidos graxos, reportaram que o emprego de um catalisador com poros maiores (mesoporos) favorece uma maior atividade catalítica, com pouca desativação em comparação às zeólitas convencionais (com poros menores). Na isomerização do ácido oleico especificamente, a temperatura exerce papel importante para a conversão do mesmo em ácido eláidico. Em temperaturas acima de 120 °C, há energia suficiente para que a isomerização seja iniciada (CHENG et al., 2018).

Nesse sentido, a provável influência da zeólita sobre a formação do composto com configuração *trans* pode ser justificada através da curva da cinética de formação dos ésteres na reação feita sem uso de catalisador, apresentada na Figura 34. Sem a presença da zeólita, não há qualquer sinal da formação do éster com configuração *trans*. Levando em conta que as condições reacionais são as mesmas nas reações com e sem catalisador, fica evidente que a ZSM-5 é responsável por, de certa maneira, influenciar a obtenção do metil elaidato.

Figura 34 - Perfil temporal dos isômeros na reação sem catalisador



A possível formação do isômero do ácido oleico em um primeiro momento, antes da esterificação, pode ser apontada por um indicativo extraído a partir das curvas cinéticas (Figura 30). Nas curvas, pode-se observar que a formação do metil elaidato é sempre mais lenta nos tempos iniciais, com quantidades maiores de metil oleato sendo formadas. Isso não se observa claramente para todas as amostras, uma vez que a quantidade de metil oleato é significativamente maior em algumas (Z-O, Z-W5-M, Z-W10-M e Z-W10-U). Já na amostra impregnada com WO_3 e acidificada Z-W5-Ac, é possível ver que a quantidade de metil elaidato aumenta em uma velocidade maior a partir de 3 h de reação, em comparação aos tempos reacionais anteriores.

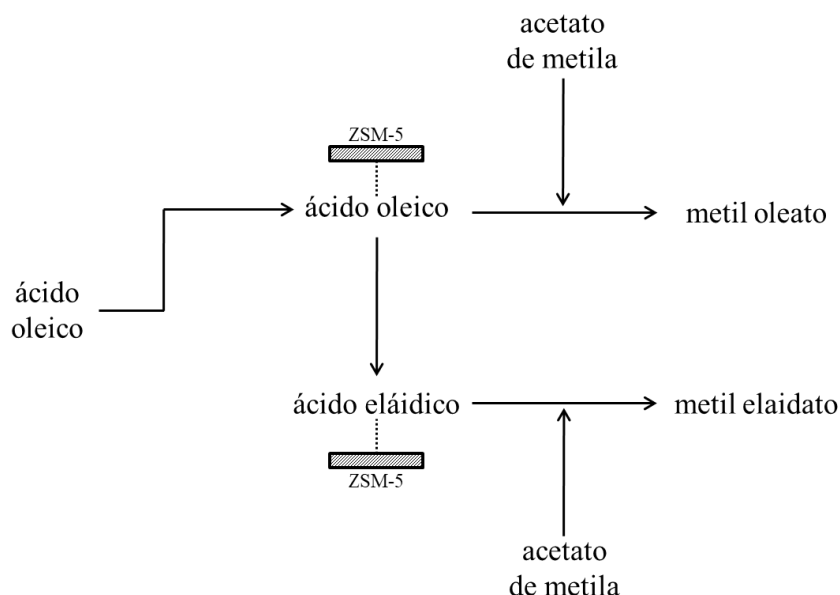
Nas curvas cinéticas das reações realizadas com as amostras HZ, HZ-D1 e (principalmente) HZ-D2, esse comportamento é observado de maneira mais clara: a partir de pelo menos 2 h de reação, a fração do isômero *trans* presente passa a crescer mais rapidamente. Na curva da amostra duplamente dessilicalizada especificamente, é possível observar que as frações de metil elaidato são menores em até 120 min de reação, e tornam-se maiores em relação ao metil oleato desse ponto em diante. Dessa forma, pode-se inferir que essa “demora” ou “atraso” na formação do isômero *trans* em relação ao *cis* nos tempos iniciais está relacionada à isomerização do ácido oleico. Ou seja, inicialmente o ácido graxo passa a ser reconfigurado, tornando-se o ácido correspondente com configuração *trans*; havendo a presença do ácido eláidico no meio reacional, este passa a também reagir com o acetato de metila para dar origem ao seu éster correspondente, o metil elaidato.

A mudança na configuração estrutural do ácido oleico pode ser indicada por outra observação dos resultados, além do que se apresenta nas curvas cinéticas de formação dos isômeros. Nos cromatogramas, apresentados na Figura 28 e na Figura C1, pode-se observar uma mudança na forma dos picos representativos dos ácidos graxos, especialmente do ácido oleico. Comparando-se os resultados das oito amostras, fica clara a mudança que se manifesta no formato dos picos, em particular nas reações realizadas com os catalisadores HZ, HZ-D1 e HZ-D2. É possível observar que o pico do ácido oleico possui um formato bem definido e bastante intenso nas reações realizadas com os catalisadores Z-O e Z-W5-M, onde uma maior quantidade do isômero *cis* foi formada; nos demais cromatogramas, o pico passa a ter um formato menos definido, com a ocorrência de uma espécie de “degrau” em sua configuração; e nas reações em que se utilizou os catalisadores que foram submetidos à troca iônica e à dessilicalização (HZ, HZ-D1 e HZ-D2), nas quais maiores frações de metil elaidato foram geradas, o pico tem seu formato drasticamente alterado, tornando-se mais alargado e menos intenso. Considerando as observações a partir dos cromatogramas e das frações de cada isômero, é possível relacionar maiores quantidades de metil elaidato com mudanças mais profundas no pico relativo ao ácido oleico, indicando, assim, a provável alteração na configuração estrutural da molécula do ácido graxo, que se converte em seu correspondente *trans* antes de reagir com o acetato de metila e formar o éster correspondente.

Levando em conta as observações feitas pelos trabalhos da literatura e as informações extraídas dos resultados, considerar a hipótese levantada para a obtenção de maiores quantidades do isômero *trans* nas reações em que as amostras HZ, HZ-D1 e HZ-D2 foram empregadas torna-se razoável. Aparentemente, as condições reacionais empregadas para a esterificação do ácido oleico foram favoráveis à isomerização do ácido graxo antes da sua conversão em éster. A temperatura elevada, a forma ácida da zeólita aplicada nas três reações (onde sítios ácidos de Brønsted foram criados e/ou tornaram-se mais acessíveis) e a mesoporosidade gerada nas amostras dessilicalizadas são fatores em comum aos trabalhos anteriores e que indicam o favorecimento da formação do isômero *trans* do ácido oleico. Dessa forma, é possível relacionar os resultados da distribuição diferenciada dos produtos da esterificação, com a formação considerável do metil elaidato, às propriedades dos catalisadores e ter indicativos que auxiliam na compreensão de como a formação desse isômero se deu nas três reações. Na Figura 35, é apresentado um possível mecanismo simplificado com as etapas que possivelmente ocorrem na formação dos isômeros, considerando a adsorção do ácido oleico na superfície da zeólita (mecanismo de Eley-Rideal),

conforme sugerido por Yan, Salley e Ng (2009) ao propor as etapas da esterificação do ácido oleico com o emprego de catalisador heterogêneo.

Figura 35 - Possível mecanismo envolvido na formação dos isômeros metil oleato e metil elaidato



4.3.4 Isômeros e propriedades do biodiesel

Dentro do contexto da produção de biodiesel, na determinação e quantificação de produtos, a discriminação de isômeros de ésteres de ácidos graxos ou de ésteres formados a partir de triglicerídeos é pouco comum. Uma vez que o biodiesel é propriamente uma mistura de ésteres, a prioridade é, essencialmente, a obtenção de maiores conversões das matérias-primas em ésteres, a maioria dos trabalhos pouco explora ou investiga a formação dos diferentes produtos formados nas reações de esterificação, transesterificação e interesterificação.

No entanto, é importante considerar que a composição e as características dos ésteres estão relacionadas às propriedades do combustível e ao seu desempenho: as características de cada um dos ésteres que compõem o biodiesel determinam as propriedades globais do biocombustível; por sua vez, as propriedades dos ésteres são determinadas pelas características estruturais do ácido graxo. Características estruturais que influenciam as propriedades físicas e de combustão de uma molécula de éster de ácido graxo são comprimento da cadeia carbônica, grau de insaturação e ramificações da cadeia. As

propriedades do biodiesel influenciadas pelas características dos ésteres são o número de cetano, emissões, calor de combustão, propriedades de fluxo a frio (*cold flow properties*), estabilidade oxidativa, viscosidade e lubrificidade (KNOTHE, 2005). Ainda segundo Knothe (2008), número de cetano, propriedades de fluxo a frio, viscosidade cinemática e estabilidade oxidativa são propriedades críticas para o desempenho de um combustível em um motor.

Sendo assim, é relevante relacionar as propriedades do biocombustível com a natureza e características físico-químicas e estruturais dos ésteres formados. A seguir, as diferentes propriedades são apresentadas e relacionadas à estrutura dos isômeros quantificados nas reações:

- Número de cetano: serve como indicador da qualidade dos combustíveis, relacionando o tempo entre a ignição/injeção de combustíveis e a combustão propriamente dita. A investigação sobre a influência da composição estrutural de ésteres de ácidos graxos, comparando-se metil oleato e metil elaidato, indicou que a configuração das ligações duplas possui pouca ou nenhuma influência sobre o número de cetano, havendo mínima diferença sobre os valores determinados experimentalmente para os dois isômeros (KNOTHE, 2014);
- Emissões: a fim de se diminuir as emissões de NO_x provenientes da combustão de biodiesel, sugeriu-se que a isomerização de compostos *cis* promoveria a diminuição das quantidades de NO_x gerado. A hipótese justifica-se pela semelhança estrutural (ambos com cadeia linear) entre os compostos insaturados *trans* e seus correspondentes saturados, que são responsáveis pela geração de menores quantidades de NO_x . No entanto, os ésteres com configuração *trans* acabam gerando níveis superiores de emissões de NO_x , indicando que a configuração das ligações duplas não influencia diretamente as propriedades de combustão (número de cetano e emissões de NO_x , por exemplo) (KNOTHE, 2014);
- Viscosidade: é um parâmetro que influencia a qualidade da atomização, a formação de incrustações no motor em que o combustível é empregado, a necessidade de maior energia para bombear o combustível, a eficiência da combustão, além dos níveis de emissões geradas (RAMÍREZ-VERDUZCO; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ; JARAMILLO-JACOB, 2012). A viscosidade aumenta com o tamanho da cadeia carbônica e do número de insaturações (KNOTHE, 2009). Em termos comparativos de isômeros, os compostos com configuração *trans* possuem viscosidade maior em relação aos *cis* (KNOTHE; STEIDLEY, 2005). Essa diferença é observada devido à flexão da cadeia proporcionada pela insaturação nos isômeros *cis*, que acarreta em interações intermoleculares mais fracas, tornando a viscosidade menor (RAMÍREZ-VERDUZCO; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ; JARAMILLO-JACOB, 2012). A presença de ésteres com configuração *trans* na composição do biodiesel pode ser, portanto,

uma desvantagem em termos da viscosidade; o metil elaidato, por exemplo, tem viscosidade superior ao limite da norma europeia, o que pode inviabilizar a utilização do biodiesel com maiores frações do éster com essa configuração (KNOTHE; STEIDLEY, 2005). As viscosidades cinemáticas do metil oleato e elaidato são 4,51 mm²/s e 5,86 mm²/s, respectivamente (KNOTHE, 2014);

- Ponto de fusão: a configuração da ligação dupla apresenta-se como um determinante do ponto de fusão. Os ésteres do ácido oleico apresentam pontos de fusão bastante distintos: enquanto que o do metil oleato é -20,2 °C, o ponto de fusão do metil elaidato é 9,9 °C (KNOTHE, 2014; REAUME; ELLIS, 2013). Assim como a variação na viscosidade, as diferenças observadas entre os pontos de fusão de ésteres isômeros devem-se à flexão na molécula decorrente da configuração *cis*. Um isômero *trans* com dupla ligação possui ponto de fusão bastante semelhante ao seu correspondente saturado, devido à semelhança da configuração molecular (KNOTHE; DUNN 2009). O ponto de fusão é um parâmetro importante do ponto de vista do armazenamento do biodiesel, especialmente em localidades de clima frio.

- *Cloud point*: o *cloud point* (“ponto de nuvem”) é a temperatura na qual os primeiros sólidos aparecem em um combustível, quando este ainda é capaz de fluir, embora os sólidos possam dificultar seu fluxo e ocasionar obstruções no motor em que o combustível é aplicado (KNOTHE, 2009). Em relação aos ésteres de ácidos graxos, a configuração linear *trans* afeta negativamente o *cloud point*, sendo responsável pelo aumento desse parâmetro em relação ao seu equivalente com geometria *cis* (REAUME; ELLIS, 2011; REAUME; ELLIS, 2013);

- Lubricidade: a lubricidade também pode ser influenciada pelas diferentes estruturas das moléculas *cis* e *trans*. Experimentalmente, ao se avaliar metil oleato e metil elaidato, observou-se que a lubricidade torna-se maior na presença de uma maior quantidade do isômero *trans*. Ou seja, o metil elaidato apresenta uma maior lubricidade. Com a cadeia mais longa e linear do éster com configuração *trans*, as suas moléculas são capazes de se acomodar mais próximas à superfície e estabelecer-se como um filme fino lubrificante eficiente, protegendo a superfície de um desgaste intenso. Por outro lado, a configuração não-linear do isômero *cis* leva à formação de um filme fino lubrificante mais fraco e menos eficiente. Em um teste de tempo, a camada lubrificante do éster *trans* também se mostrou mais estável (SUKJIT et al., 2019);

- Estabilidade oxidativa: a estabilidade oxidativa é um parâmetro bastante importante que pode afetar o biodiesel em situações de armazenamento prolongado (KNOTHE, 2005).

Os ésteres insaturados constituintes do biodiesel são particularmente sensíveis à auto-oxidação, justamente pela presença das ligações duplas: altos níveis de insaturação nas moléculas tornam o biodiesel propenso à oxidação devido à sua alta reatividade com O_2 . A auto-oxidação traz consequências indesejáveis: deterioração do combustível e formação de produtos de oxidação, que podem conduzir à corrosão do motor, dificuldades de filtração, bloqueios e instabilidade. Por isso, a estabilidade oxidativa é determinante tanto para o biodiesel em si quanto para os motores em que o combustível é empregado. (KUMAR, 2017; LIU et al., 2019).

Diferentes estratégias são buscadas e aplicadas para a melhoria da estabilidade oxidativa. O emprego de antioxidantes é o método usualmente mais aplicado, apesar de apresentar diversas limitações, já que sua aplicação depende de cada matéria-prima utilizada na produção do biodiesel. Diante disso, mudanças estruturais dos componentes do biodiesel podem ser conduzidas para a melhoria da estabilidade oxidativa (LIU et al., 2019). Uma delas é a transformação de ésteres com configuração *cis* em ésteres *trans*, já que estes possuem uma maior estabilidade oxidativa em relação aos seus correspondentes (KUMAR, 2017). A maior sensibilidade à auto-oxidação dos compostos *cis*, na verdade, caracteriza-se pela velocidade em que estes são oxidados. Comparando-se, experimentalmente, sob as mesmas condições metil oleato e metil elaidato, o primeiro apresentou uma taxa de oxidação 10,4 vezes mais rápida. A diferença nas taxas de oxidação entre metil oleato e metil elaidato é decorrente da diferente afinidade da molécula de O_2 com a ligação dupla (IKEDA; FUKUZUMI, 1978).

Levando em conta toda a influência que a configuração geométrica dos ésteres componentes do biodiesel pode exercer sobre as propriedades do bicomcombustível, a discriminação e quantificação dos produtos *cis* e *trans* desenvolvida aqui torna-se bastante importante. Indo além, a aplicação dos catalisadores preparados ou de catalisadores com propriedades semelhantes, relacionando-se à distribuição dos produtos, mostra-se de grande utilidade, dentro do contexto da produção de biodiesel, para a produção de combustíveis com características próprias e que se adequem a necessidades específicas.

Considerando os resultados das reações promovidas, é relativamente complicado determinar qual dos produtos obtidos possui uma melhor qualidade como combustível e qual o melhor catalisador a ser empregado. Isso porque, além das propriedades dos produtos não terem sido devidamente avaliadas, como a literatura indica, a presença dos isômeros pode influenciar as propriedades do biodiesel de diferentes maneiras. Dependendo das circunstâncias, a presença de um ou outro isômero pode ser prejudicial em relação a uma propriedade, mas vantajosa considerando-se uma segunda propriedade, em determinada

situação. Por exemplo, a utilização de um catalisador com poros maiores indicou ser responsável pela formação de uma maior quantidade de isômero *trans*. Do ponto de vista da estabilidade oxidativa, uma propriedade bastante importante a ser considerada, a presença desse isômero no biodiesel é um ponto positivo; no entanto, a presença do mesmo isômero *trans* é responsável por uma maior quantidade de emissões de NO_x após a combustão e por prejudicar o *cloud point* do combustível.

Assim, o que é fundamental e importante ter em mente com base nas observações feitas a partir das reações, aliado com as informações fornecidas pela literatura, é que as propriedades do biodiesel como produto final podem ser, até certo ponto, manipuladas a partir das características do catalisador empregado em sua produção e por modificações aplicadas no mesmo. Como se pôde observar, dois catalisadores podem promover rendimentos globais muito semelhantes, mas com uma distinta distribuição dos isômeros, bem como propriedades diferentes. Então, a partir daí, há a possibilidade de se avaliar o que é mais relevante para a obtenção do biocombustível: se por um lado é possível a ocorrência de maiores rendimentos globais com o emprego de determinado catalisador, por outro, os isômeros formados a partir da aplicação deste podem proporcionar a geração de biodiesel com características não tão desejáveis para determinada situação. Indo além, torna-se possível também avaliar a seleção do catalisador a ser utilizado de maneira mais particular e criteriosa, aliando o conhecimento de suas características e de sua influência sobre as propriedades (desejáveis ou não) do produto final.

Pensando em termos de produção em uma escala maior, o conhecimento de como os isômeros dos ésteres podem ser formados e os fatores que influenciam a sua formação é bastante relevante, uma vez que possibilita à indústria definir quais são suas prioridades na produção do biodiesel e qual tipo de catalisador é mais adequado a dada circunstância. Dependendo das necessidades relacionadas às propriedades e à qualidade do biocombustível, o equacionamento dos custos de produção pode ser mais bem elaborado e estruturado, tendo a compreensão da formação dos isômeros como uma ferramenta auxiliar e consideravelmente útil.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, diferentes tratamentos pós-síntese foram aplicados à zeólita comercial ZSM-5. A zeólita de partida foi modificada através das metodologias de impregnação de fase ativa com diferentes quantidades de óxido de tungstênio (WO_3) suportadas, acidificação com solução de H_2SO_4 combinada à impregnação, troca iônica e dessilicalização. Oito catalisadores foram preparados e tiveram suas propriedades físico-químicas caracterizadas, além de serem empregados na reação de esterificação de ácido oleico com acetato de metila.

A estrutura cristalina da zeólita, caracterizada pela difração de raios X, foi mantida para todas as amostras, apesar dos tratamentos aplicados. Os padrões de difração mostraram-se semelhantes entre si e os parâmetros calculados a partir da caracterização corroboraram, em grande parte, as observações feitas a partir dos difratogramas a respeito da manutenção da cristalinidade, além de estarem de acordo com os valores reportados na literatura referente à ZSM-5. Apesar de a estrutura cristalina ser mantida, pequenas perdas de cristalinidade foram observadas em todas as amostras modificadas, sendo as maiores delas sendo observadas nas amostras preparadas via acidificação e impregnação com ultrassom.

As propriedades texturais dos catalisadores foram avaliadas com base na fisissorção de N_2 . Pôde-se observar uma variação considerável nos parâmetros determinados de acordo com as modificações promovidas. Nas amostras em que o óxido de tungstênio foi impregnado, observou-se a diminuição da área específica e do diâmetro e do volume de poros, decorrentes da obstrução parcial dos poros da zeólita pela presença da espécie impregnada. As amostras submetidas à dessilicalização também tiveram suas áreas específicas reduzidas, porém com aumento de mesoporosidade.

Os resultados de FTIR foram úteis na caracterização e identificação das vibrações de estrutura características da ZSM-5, estando de acordo com os padrões esperados para a zeólita e reportados na literatura. A microscopia eletrônica de varredura possibilitou a análise morfológica dos catalisadores, onde se evidenciou os efeitos dos tratamentos aplicados: a dispersão do WO_3 sobre a superfície da zeólita e as mudanças decorrentes especialmente da dessilicalização, como menores aglomerados de partículas, cristalitos menores e pequenas fraturas e deformações na superfície das amostras.

Os sítios ácidos das amostras puderam ser identificados e analisados qualitativamente através da adsorção de piridina líquida e posterior caracterização via FTIR. Pelas bandas do espectro, constatou-se a presença de sítios de Lewis e ligações de hidrogênio em praticamente todas as amostras. Os sítios de Brønsted mostraram-se inexistentes ou não identificáveis na

maioria dos catalisadores; na amostra submetida à troca iônica, entretanto, pôde-se observar mais claramente as bandas referentes a esses sítios, além dos demais identificados.

Todos os catalisadores mostraram-se ativos na reação de esterificação do ácido oleico com acetato de metila, sendo que a zeólita em sua forma protônica (HZSM-5) preparada via troca iônica apresentou o maior rendimento global. As demais modificações aplicadas à zeólita não exibiram efeitos positivos sobre sua atividade catalítica, obtendo-se rendimentos inferiores à zeólita original. O melhor desempenho da HZSM-5 está relacionado, provavelmente, à presença e/ou à maior disponibilidade dos sítios ácidos nesse catalisador. Ainda com base nos resultados das reações, pôde-se verificar que aumento do tamanho dos poros não é fator determinante para obtenção de maiores rendimentos, uma vez que as amostras dessilicalizadas, com maiores diâmetros de poro e mesoporos formados em sua estrutura, apresentaram baixos rendimentos semelhantes às amostras com diâmetro de poro significativamente inferior. Aliada a essa observação, o fato da amostra HZ apresentar a maior área específica é um forte indicativo que a reação de esterificação acontece na superfície do catalisador, e não no interior dos poros.

A utilização da cromatografia líquida como método de quantificação dos produtos permitiu a discriminação dos dois isômeros do éster do ácido oleico, metil oleato (*cis*) e metil elaidato (*trans*). Foi possível constatar que a formação de cada isômero foi influenciada pelos tratamentos pós-síntese: nas reações realizadas com amostras submetidas à troca iônica (HZ, HZ-D1 e HZ-D2), os dois isômeros foram formados em proporções similares, enquanto que com as demais amostras, houve um predomínio da formação do composto *cis*. Com base no perfil de formação de cada isômero e na literatura, foi possível propor um mecanismo de reação considerando a formação dos dois isômeros. Na formação do composto com configuração *trans*, propôs-se que inicialmente ocorre a isomerização do ácido oleico, que se converte em seu correspondente *trans*, o ácido eláidico. Esse reage, enfim, com o acetato de metila para a formação do metil elaidato. Ademais, com a quantificação independente dos isômeros, pôde-se estabelecer relações entre as propriedades do biodiesel e a presença de cada isômero no biocombustível, explorando os pontos positivos e negativos de cada um sobre as propriedades.

Apesar de rendimentos não tão elevados em termos globais terem sido alcançados nas reações de esterificação promovidas, muito provavelmente devido às propriedades da zeólita comercial utilizada, é válido ressaltar a atividade da zeólita comercial com e sem pós-tratamento na reação estudada e o ineditismo do estudo a respeito da distribuição de produtos isômeros e o mecanismo de formação envolvido na produção dos mesmos. Além disso, cabe

ressaltar também o estudo da influência das características de cada isômero sobre as propriedades do biodiesel, sendo possível verificar que através de modificações promovidas no catalisador, as propriedades desse combustível podem ser significativamente alteradas. Assim, torna-se possível manipular e moldar as características do biocombustível a ser produzido a partir da seleção ou preparo do catalisador, o que possui grande relevância e aplicabilidade de um ponto de vista de produção industrial em larga escala.

6 REFERÊNCIAS

- ABBASZAADEH, A. et al. Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Conversion and Management**, v. 63, p. 138–148, 2012.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>.
- ALABA, P. A. et al. Synthesis and application of hierarchical mesoporous HZSM-5 for biodiesel production from shea butter. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 59, p. 405–412, 2016.
- AL-DUGHAITER, A. S.; DE LASA, H. HSZM-5 Zeolites with Different SiO₂/Al₂O₃ Ratios. Characterization and NH₃ Desorption Kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 15303–15316, 2014.
- ALESSIO, C. **Estudo Cinético da Produção de Ésteres Metílicos com Dimetil Carbonato Catalisada por Fosfato de Nióbio**. 2017. 85 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS. 2017.
- ALESSIO, C. et al. Kinetics of methyl esters production with dimethyl carbonate over niobium phosphate. **Energy Conversion and Management**, v. 151, p. 670–680, 2017.
- ALISMAEEL, Z. T. et al. Biodiesel from batch and continuous oleic acid esterification using zeolite catalysts. **Fuel**, v. 234, p. 170–176, 2018.
- ALMEIDA, R. M. et al. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO₂-base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, p. 100–105, 2008.
- AL-SAKKARI, E. G. et al. Kinetic study of soybean oil methanolysis using cement kiln dust as a heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 206, p. 146–157, 2017.
- ALVES, I. C. et al. Geração de mesoporos em zeólitas ZSM-5 e seus efeitos na conversão do etanol em olefinas. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1554–1559, 2012.
- ALVES, M. A. L. et al. Assessment of niobium phosphate as heterogeneous catalyst in esterification with methyl acetate. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 94, n. 10, p. 3172–3179, 2019.
- AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 356–369, 2018.
- AMIN, N. A. S.; PHENG, S. E. Methane conversion to higher hydrocarbons over W/HZSM-5-based catalysts in the presence of oxygen. **Catalysis Communications**, v. 7, p. 403–407, 2006.

ANGGORO, D. D.; AMIN, N. A. S. Methane to liquid hydrocarbons over tungsten-ZSM-5 and tungsten loaded Cu/ZSM-5 catalysts. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 15, p. 340–347, 2006.

ARANDA, D. A. G. et al. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 22, p. 709–716, 2009.

ARANSIOLA, E. F. et al. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 276–297, 2014.

ARDIT, M.; MARTUCCI, A.; CRUCIANE, G. Monoclinic-Orthorhombic Phase Transition in ZSM-5 Zeolite: Spontaneous Strain Variation and Thermodynamic Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 7351–7359, 2015.

ATADASHI, I. M. et al. The effects of catalysts in biodiesel production: A Review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 14–26, 2013.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**, Marcel Dekker, Inc., New York, 2003.

AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 696–718, 2015.

AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16 p. 2671–2686, 2012.

AZIZ, M. A. A. et al. Transesterification of croton *megalocarpus* oil to biodiesel over WO_3 supported on silica mesoporous-macroparticles catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 882–892, 2017.

BAL'ZHINIMAEV, B. S. et al. Effect of water on toluene adsorption over high silica zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 277, p. 70–77, 2019.

BARROS, I. C. L. **Estudo e Aplicação dos Sistemas ZSM-5 Contendo Nióbio**. 2007. 140 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2007.

BERGMANN, J. C. et al. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411–420, 2013.

BHAGIYALAKSHMI, M.; VINOBA, M.; GRACE, A. N. Transesterification of Jatropha Oil over Ceria-Impregnated ZSM-5 for the production of Biodiesel. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 34, n. 10, p. 3059–3064, 2013.

BUSCA, G. Acid Catalysts in Industrial Hydrocarbon Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 11, p. 5366–5410, 2007.

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

CALDEIRA, V. P. S. **Avaliação da síntese e Caracterização de zeólita ZSM-5 ausente de direcionador orgânico estrutural**. 2011. 90 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2011.

CALERO, J. et al. An overview on glycerol-free processes for the production of renewable biofuels, applicable in diesel engines. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1437–1452, 2015.

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

CAMPANELLI, P.; BANCHERO, M.; MANNA, L. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. **Fuel**, v. 89, p. 3675–3682, 2010.

CARMO JR., A. et al. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. **Fuel**, v. 88, p. 461–468, 2009.

CASAS, A. et al. Effects of Triacetin on Biodiesel Quality. **Energy and Fuels**, v. 24, p. 4481–4489, 2010.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, A. Adsorption equilibrium and kinetics of methyl acetate/methanol and methyl acetate/water mixtures on zeolite 5A. **Chemical Engineering Journal**, v. 220, p. 337–342, 2013a.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, A. Production of biodiesel through interesterification of triglycerides with methyl acetate. In: SANDERS, D. A. *Acetate: Versatile Building Block of Biology and Chemistry*. Nova York: Nova Science Publishers, Inc. 2013b, p. 143–186.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, A. New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 1702–1709, 2011.

CHAO, K-J.; TASI, T. C.; CHEN, M-S. Kinetic studies on the formation of zeolite ZSM-5. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I**, v. 77, p. 547–555, 1981.

CHENG, N. et al. Computational and experimental research on mechanism of cis/trans isomerization of oleic acid. **Heliyon**, v. 4, e00768, 2018.

CHESTER, A. V.; DEROUANE, E. G. **Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial**, Springer, 2009.

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

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

CID, R. et al. Characterization of Tungsten-Modified Ultrastable Y Zeolite Catalysts and Their Activity in Thiophene Hydrodesulfurization. **Journal of Catalysis**, v. 141, p. 206–218, 1993.

COOPER, C. A.; LIN, Y. S. Synthesis and characterization of silicalite powders and membranes with micro-meso bimodal pores. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 320–327, 2007.

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

CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Material and Their Use in Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, n. 6, p. 2373–2419, 1997.

COSTA, A. A. **Modificação de zeólitas com trióxido de tungstênio para aplicações em catálise e adsorção**. 2011. 205 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2011.

COSTA, A. A. et al. Structural effects of WO₃ incorporation in USY zeolite and application to free fatty acids esterification. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 147, p. 142–148, 2012.

CRÉPEAU, G. et al. Nature, Structure and Strength of the Acidic Sites of Amorphous Silica Alumina: an IR and NMR Study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 15172–15185, 2006.

DAL POZZO, D. M. et al. Free fatty acids esterification catalyzed by acid Faujasite type zeolite. **RSC Advances**, v. 9, p. 4900–4907, 2019.

DARIM, H. R. A. **Propriedades ácidas e texturais de zeólitas ZSM-5 dessilicalizadas ou desaluminizadas – Análise do rendimento e seletividade a olefinas leves durante a transformação de cicloexano e metilcicloexano**. 2015. 103 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos – São Carlos, SP, 2015.

DE LUCAS, A. et al. Modified W/HZSM-5 catalysts: structure and catalytic properties. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 171, p. 195–203, 2001.

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

DEKA, R. C. Acidity in zeolites and their characterization by different spectroscopic methods. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 5, p. 109–123, 1998.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, p. 466–487, 2005.

DONÁ, G. et al. Biodiesel Production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 605–610, 2013.

DONG, T. et al. Selective esterification to produce microalgal biodiesel and enrich polyunsaturated fatty acid using zeolite as a catalyst. **RSC Advances**, v. 5, p. 84894–84900, 2015.

DOS SANTOS, P. R. S. et al. Esterification of fatty acids with supercritical ethanol in a continuous tubular reactor. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 126, p. 25–36, 2017.

DOYLE, A. M. et al. Biodiesel production by esterification of oleic acid over zeolite Y prepared from kaolin. **Renewable Energy**, v. 97, p. 19–23, 2016.

EL-MALKI, E. M.; VAN SANTEN, R. A.; SACHTLER, W. M. H. Introduction of Zn, Ga, and Fe into HZSM-5 Cavities by Sublimation: Identification of Acid Sites. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, p. 4611–4622, 1999.

FAROBIE, O.; MATSUMURA, Y. State of the art of biodiesel production under supercritical conditions. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 63, p. 173–203, 2017.

FEYZI, M.; KHAJAVI, G. Investigation of biodiesel production using modified strontium nanocatalysts supported on the ZSM-5 zeolite. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 298–304, 2014.

FLANIGEN, E. M. et al. Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve. **Nature**, v. 271, p. 512–516, 1978.

FLANIGEN, E. M.; KHATAMI, H.; SZYMANSKI, H. A. Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks. **Molecular Sieve Zeolites-I**, Chapter 16, p. 201–229, 1974.

FOLETTI, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. Síntese da Zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. **Cerâmica**, v. 46, p. 210–213, 2000.

FREEDMAN, M. L. The Tungstic Acids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 81, n. 15, p. 3834–3839, 1959.

GIL, B. et al. Desilication of ZSM-5 and ZSM-12 zeolites: Impact on textural, acidic and catalytic properties. **Catalysis Today**, v. 152, p. 24–32, 2010.

GOEMBIRA, F.; SAKA, S. Advanced Supercritical Methyl acetate method for biodiesel production from Pongamia Pinnata oil. **Renewable Energy**, v. 83, p. 1245–1249, 2015.

GOEMBIRA, F.; SAKA, S. Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 47–52, 2013.

GOULD, N.; XU, B. Quantification of acid site densities on zeolite in the presence of solvents via determination of extinction coefficients of adsorbed pyridine. *Journal of Catalysis*, v. 358, p. 80–88, 2018.

GROEN, J. C. et al. Optimal Aluminum-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 13062–13065, 2004.

GROEN, J. C. et al. Role of intrinsic zeolite properties on mesopore formation by desilication of MFI structures. In: JARONIEC, M.; SAYARI, A. **Studies in Surface Science and Catalysis 156**. Amsterdam: Elsevier B.V. 2005, p. 401–408.

GUAN, G. et al. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether. **Fuel**, v. 88, p. 81–86, 2009.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Les Zéolithes: un nanomonde au service de la catalyse**, EDP Sciences, Les Ulis, 2006.

HA, L. et al. Skeletal Isomerization of unsaturated fatty acids on Beta zeolites: Effects of calcination temperature and additives. **Applied Catalysis A: General**, v. 356, p. 52–56, 2009.

HAN, D. et al. Synergistic effect of W and P on ZSM-5 and its catalytic performance in the cracking of heavy oil. **Journal of Energy Chemistry**, v. 23, p. 519–526, 2014.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, p. 475–476, 1973.

HASAN, Z. et al. Desilication of ZSM-5 zeolites for mesoporosity development using microwave irradiation. **Materials Research Bulletin**, v. 61, p. 469–474, 2015.

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

IKEDA, N.; FUKUZUMI, K. Autoxidation of Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters. **Journal of Japan Oil Chemists' Society**, v. 27, n. 1, p. 21–25, 1978.

ISERNIA, L. F. FTIR Study of the Relation, between Extra-framework Aluminum Species and the Adsorbed Molecular Water, and its Effect on the Acidity in ZSM-5 Steamed Zeolite. **Materials Research**, v. 16, n. 4, p. 792–802, 2013.

IZA, International Zeolite Association, MFI structure. <<http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MFI>>. 2019.

JACOBS, P. A.; BEYER, H. K.; VALYON, J. Properties of the end members in the Pentasil-family of zeolites: characterization as adsorbents. **Zeolites**, v. 1, p. 161–168, 1981.

JĘCZMIONEK, Ł.; KRASODOMSKI, W. Hydroconversion of Vegetable Oils Isomerized over ZSM-5: Composition and Properties of Hydroraffinates. **Energy & Fuels**, v. 29, p. 3739–3747, 2015.

JIMÉNEZ-MORALES, I. et al. Zirconium doped MCM-41 supported WO₃ solid acid catalysts for the esterification of oleic acid with methanol. **Applied Catalysis A: General**. v. 379, p. 61–68, 2010.

JIN, F.; LI, Y. A FTIR and TDP examination of the distributive properties of acid sites on ZSM-5 zeolite with pyridine as a probe molecule. **Catalysis Today**, v. 145, p. 101–107, 2009.

KARGE, H. G. Characterization by IR Spectroscopy. In: ROBSON, H.; LILLERUD, K. P. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. Amsterdam, Elsevier, 2nd ed., 2001. <http://iza-online.org/synthesis/Vs_2ndEd/IR_Spectroscopy.htm>

KARINEN, R. S.; KRAUSE, A. O. I. New biocomponents from glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 306, p. 128–133, 2006.

KARTHIKEYAN, M. Production of biodiesel from *Cordiamyxa* bio-oil using BaMoO₄-Ce₂O₃ nanoparticles as an alternative fuel for diesel engine. **Material Letters**, v. 243, p. 199–201, 2019.

KAUR, N.; ALI, A. Preparation and application of Ce/ZrO₂ – TiO₂/SO₄²⁻ as solid catalyst for the esterification of fatty acids. **Renewable Energy**, v. 81, p. 421–431, 2015.

KETZER, F.; CELANTE, D.; CASTILHOS, F. Catalytic performance and ultrasonic-assisted impregnation effects on WO₃/USY zeolites in esterification of oleic acid with methyl acetate. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 291, 109704, 2020.

KNOTHE, G. “Designer” Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 1358–1364, 2008.

KNOTHE, G. A comprehensive evaluation of the cetane numbers of fatty acid methyl esters. **Fuel**, v. 119, p. 6–13, 2014.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1059–1070, 2005.

KNOTHE, G. Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition. **Energy & Environmental Science**, v. 2, p. 759–766, 2009.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O. A Comprehensive Evaluation of Melting Points of Fatty Acids and Esters Determined by Differential Scanning Calorimetry. **Journal of the American Oil Chemists’ Society**, v. 856, p. 843–856, 2009.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. Champaign, Illinois, 2005.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, v. 84, p. 1059–1065, 2005.

KULKARNI, S. B. et al. Studies in the synthesis of ZSM-5 zeolites. **Zeolites**, v. 2, p. 313–318, 1982.

KUMAR, N. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. **Fuel**, v. 190, p. 328–350, 2017.

KUSMIYATI, K.; AMIN, N. A. S.; SISWNATO, W. A. Highly active W-H₂SO₄/HZSM-5 catalyst for direct conversion of methane into aromatic. **Reaktor**, v. 11, n. 2, p. 61–65, 2007.

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

LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; DE OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, v. 45, p. 138–145, 2012.

LI, J. et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass with mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by desilication with NaOH solutions. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 115–122, 2014.

LIN, L. et al. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. **Applied Energy**, v. 88, p. 1020–1031, 2011.

LIU, G. et al. Direct oxidation of dimethyl ether to ethanol over WO₃/HZSM-5 catalysts. **Catalysis Communications**, v. 26, p. 173–177, 2012.

LIU, W. et al. Improving oxidative stability of biodiesel by cis-trans isomerization of carbon-carbon double bonds in unsaturated fatty acid methyl esters. **Fuel**, v. 242, 133–139, 2019.

LLEWELLYN, P. et al. A microcalorimetric study of the different states of argon and nitrogen adsorbed AT 77 K on silicatite-I and ZSM-5. **Journal of Thermal Analysis**, v. 38, p. 683–692, 1992.

LLEWELLYN P. et al. Adsorption by MFI-Type Zeolites Examined by Isothermal Microcalorimetry and Neutron Diffraction. 2. Nitrogen and Carbon Monoxide. **Langmuir**, v. 9, n. 7, p. 1852–1856, 1993.

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

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 01–15, 1999.

MADDIKERI, G. L.; PANDIT, A. B.; GOGATE, P. R. Ultrasound assisted interesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 241–249, 2013.

MADDIKERI, G. L.; GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. Intensified synthesis of biodiesel using hydrodynamic cavitation reactors based on the interesterification of waste cooking oil. **Fuel**, v. 137, p. 285–292, 2014.

MAHMUDUL, H. M. et al. Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 497–509, 2017.

MANSIR, N. et al. Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 171–182, 2017.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence the triglycerides. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p. 892–895, 2008a.

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

MARDHIAH, H. H. et al. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 1225–1236, 2017.

MARX, S. Glycerol-free biodiesel production through transesterification: a review. **Fuel Processing Technology**, v. 131, p. 139–147, 2016.

MELÉNDEZ-ORTIZ, H. I.; et al. Hydrothermal Synthesis of Mesoporous Silica MCM-41 Using Commercial Sodium Silicate. **Journal of the Mexica Chemical Society**, v. 57, n. 2, p. 73–79, 2013.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A reação da transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63–73, 2013.

MLEKODAJ, K. et al. Porosity and accessibility of acid sites in desilicated ZSM-5 zeolites studied using adsorption of probe molecules. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 183, p. 54–61, 2014.

MOCHIZUKI, H. et al. Effect of desilication of H-ZSM-5 by alkali treatment on catalytic performance in hexane cracking. **Applied Catalysis A, General**, v. 449, p. 188–197, 2012.

MOHAMED, R. M. et al. Effect of the silica sources on the crystallinity of nanosized ZSM-5 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, p. 7–12, 2005.

MOHEBBI, S.; ROSTAMIZADEH, M.; KAHFOROUSHAN, D. Efficient Sulfated high silica ZSM-5 nanocatalyst for esterification of oleic acid with methanol, **Microporous and Mesoporous Materials**, (In Press), 2020.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538–542, 2009.

MÜLLER, U. et al. High-resolution sorption studies of argon and nitrogen on large crystals of microporous zeolite ZSM-5. **Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie**, v. 333, p. 433–436, 1989.

MUSIĆ, S.; FILIPOVIĆ-VINCEKOVIĆ, N.; SEKOVANIĆ, L. Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 1, p. 89–94, 2011.

NANDIWALE, K. Y. et al. Catalytic upgrading of renewable levulinic acid to ethyl levulinate biodiesel using dodecatungstophosphoric acid supported on desilicated H-ZSM-5 as catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 460–461, p. 90–98, 2013.

NANDIWALE, K. Y. et al. Esterification of renewable levulinic acid to ethyl levulinate biodiesel catalyzed by highly active and reusable desilicated H-ZSM-5. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 89, p. 1507–1515, 2014.

NANDIWALE, K. Y.; BOKADE, V. V. Environmentally Benign Catalytic Process for Esterification of Renewable Levulinic Acid to Various Alkyl Levulinates Biodiesel. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 34, n. 3, p. 795–801, 2015.

NIU, S. et al. Esterification of oleic acid to produce biodiesel catalyzed by sulfonated activated carbon from bamboo. **Energy Conversion Management**, v. 163, p. 59–65, 2018.

NOGUEIRA, H. I. S. et al. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acid. **Materials Research Bulletin**, v. 39, p. 683–693, 2004.

OLIVEIRA, C. F. et al. Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 372, p. 153–161, 2010.

OGURA, M. et al. Alkali treatment technique – new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 219, p. 33–43, 2001.

OUMER, A. N. et al. Bio-based liquid fuels as a source of renewable energy: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 82–98, 2018.

PARK, J. W.; SEO, G. IR study on methanol-to-olefin reaction over zeolites with different pore structures and acidities. **Applied Catalysis A, General**, v. 356, p. 180–188, 2009.

PARK, Y. M. et al. Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO_3/ZrO_2 catalyst of production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 559–561, 2010.

PARRY, E. P. An Infrared Study of Pyridine Adsorbed on Acidic Solids. Characterization of Surface Acidity. **Journal of Catalysis**, v. 2, p. 371–379, 1963.

PAYSEPAR, H. et al. Improving activity of ZSM-5 zeolite catalyst for the production of monomeric aromatics/phenolics from hydrolysis lignin via catalytic fast pyrolysis. **Applied Catalysis A, General**, v. 563, p. 154–162, 2018.

PEREGO, C.; VILLA P. Catalyst preparation methods, **Catalysis Today**, v. 34, p. 281–305, 1997.

PHUNG, T. K. et al. Catalytic conversion of ethyl acetate over faujasite zeolites. **Applied Catalysis A, General**, v. 470, p. 72–80, 2014.

POST, J. G.; VAN HOOFF, H. C. Acidity and activity of H-ZSM-5 measured with NH_3 -t.p.d. and n-hexane cracking. **Zeolites**, v. 4, p. 9–14, 1984.

RAC, V. et al. Influence of the desilication process on the acidity of HSZM-5 zeolite. **Thermochimica Acta**, v. 567, p. 73–78, 2013.

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

RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, J. E.; JARAMILLO-JACOB, A. R. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. **Fuel**, v. 91, p. 102–111, 2012.

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.

REAUME, S. J.; ELLIS, N. Optimizing Reaction Conditions for the Isomerization of Fatty Acids and Fatty Acid Methyl Esters to Their Branch Chain Products. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 88, p. 661–671, 2011.

REAUME, S. J. ELLIS, N. Use of Isomerization and Hydroisomerization Reactions to Improve the Cold Flow Properties of Vegetable Oil Based Biodiesel, **Energies**, v. 6, p. 619–633, 2013.

RIBEIRO, J. S. et al. Efficiency of heterogeneous catalysts in interesterification reaction from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate. **Fuel**, v. 200, p. 499–505, 2017.

SADOWSKA, K. et al. Hierarchic zeolites: Zeolite ZSM-5 desilicated with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 167, p. 82–88, 2013a.

SADOWSKA, K. et al. Desilication of highly siliceous zeolite ZSM-5 with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, p. 195–205, 2013b.

SAITO A.; FOLEY, H.C. High-resolution nitrogen and argon adsorption on ZSM-5 zeolites: effects of cation exchange and Si/Al ratio. **Microporous Materials**, v. 3, p. 543–556, 1995.

SAKA, S.; ISAYAMA, Y. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. **Fuel**, v. 88, p. 1307–1313, 2009.

SAKA, S.; KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel**, v. 80, p. 225–231, 2001.

SCHÜCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 199–210, 1998.

SELS, B. F.; KUSTOV, L. M. **Zeolite and Zeolite-like Materials**. Elsevier, Amsterdam, 2016.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 4732–4745, 2011.

SHIRAZI, L.; JAMSHIDI, E.; GHASEMI, M. R. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. **Crystal Research and Technology**, v. 43, n. 12, p. 1300–1306, 2008.

SHUKLA, D. B.; PANDYA, V. P. Estimation of Crystalline Phase in ZSM-5 Zeolites by Infrared Spectroscopy. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 44, p. 147–154, 1989.

SIETSMA, J. R. A. et al. Application of ordered mesoporous materials as model supports to study catalyst preparation by impregnation and drying. In: GAIGNEAUX, E. M. et al. **Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts**. Amsterdam: Elsevier B.V. 2006, p. 95–102.

SILAGHI, M. C.; CHIZALETT, C.; RAYBAUD, P. Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 191, p. 82–96, 2014.

SILVA, L. S. et al. Desilication of ZSM-5 and ZSM-12 Zeolites with Different Crystal Sizes: Effect on Acidity and Mesoporous Initiation. **Materials Research**, v. 22, n. 2, e20180872, 2019.

SIMÕES, S. S. et al. Heterogeneous catalyst screening for fatty acid methyl esters production through transesterification reaction. **Renewable Energy**, v. 146, p. 719–726, 2020.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 200–216, 2010.

ŠKUNDRIĆ, J. P. et al. Textural and catalytic characteristics of decationized mordenite and ZSM-5 zeolite. **Contemporary Materials**, VII-1, p. 11–20, 2016.

STORCK, S.; BRETTINGER, H.; MAIER, W.F. Characterization of micro and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. **Applied Catalysis A, General**, v. 174, p. 137–146, 1998.

STURT, N. R. M.; VIEIRA, S. S.; MOURA, F. C. C. Catalytic activity of sulfated niobium oxide for oleic acid esterification. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, 102866, 2019.

SUKJIT, E. et al. Improvement of tribological behavior of palm biodiesel via partial hydrogenation of unsaturated fatty acid methyl esters. **Wear**, v. 426–427, p. 813–818, 2019.

SULIKOWSKI, B.; KLINOWSKI, J. Preparation and characterization of titanosilicates with ZSM-5 structure. **Applied Catalysis A, General**, v. 84, p. 141–153, 1992.

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

SUPPES, G. J. et al. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 257, p. 213–223, 2004.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

THOMMES, M. Textural Characterization of zeolites and ordered mesoporous materials by physical adsorption. In: CEJKA, J. et al. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. Amsterdam: 3rd ed, Elsevier B. V. 2007, p. 495–524.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. Elsevier, 4th ed., Amsterdam, 2001.

USAI, E. M. et al. Simultaneous enzymatic synthesis of FAME and triacetyl glycerol from triglycerides and methyl acetate. **Bioresource Technology**, v.101, p. 7707–7712, 2010.

VAN KONINGSVELD, H.; JANSEN, J. C.; VAN BEKKUM, H. The orthorhombic/monoclinic transition in single crystals of zeolite ZSM-5. **Zeolites**, v. 7, p. 564–568, 1987.

VAN KONINGSVELD, H.; JANSEN, J. C.; VAN BEKKUM, H. The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5. **Zeolites**, v. 10, p. 235–242, 1990.

VÉDRINE, J. C. et al. Infrared, Microcalorimetric, and Electron Spin Resonance Investigations of the Acidic Properties of the H-ZSM-5 Zeolite. *Journal of Catalysis*, v, 59, p. 248–262, 1979.

VEIGA, P. M. et al. Acid zeolites for glycerol etherification with ethyl alcohol: Catalytic activity and catalyst properties. **Applied Catalysis A, General**, v. 548, p. 2–15, 2017.

VELJKOLVIĆ, V. B.; AVRAMOVIĆ, J. M.; STAMENKOVIĆ, O. S. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 1193–1209, 2012.

VIEIRA, S. S. **Produção de Biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalizadores heterogêneos ácidos**. 2011. 117 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG. 2011.

VIEIRA, S. S. et al. Biodiesel production by free fatty acid esterification using lanthanum (La^{3+}) and HZSM-5 based catalysts. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 248–255, 2013.

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

VIEIRA, S. S. et al. Production of biodiesel using HZSM-5 zeolites modified with citric acid and $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$. **Catalysis Today**, v. 279, p. 267–273, 2017.

VIEIRA, S. S. et al. Influence of calcination temperature on catalytic, acid and textural properties of $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ type catalysts for biodiesel production by esterification. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 270, p. 189–199, 2018.

VIGIER, K. O.; BARRAULT, J.; POUILLOUX, Y. *Cis-trans* isomerization of methyl *cis*-9-octadecenoate in the presence of cobalt tin catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 306, p. 102–106, 2009.

VISIOLI, L. J. et al. Esters production in continuous reactor from macauba pulp oil using methyl acetate in pressurized conditions. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 14, p. 238–247, 2018.

VISIOLI, L. J.; CASTILHOS, F.; SILVA, C. Use of heterogeneous acid catalyst combined with pressurized conditions for esters production from macauba pulp oil and methyl acetate. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 150, p. 65–74, 2019.

WANG, J. et al. Successive desilication and dealumination of HZSM-5 in catalytic conversion of waste cooking oil to produce aromatics. **Energy Conversion Management**, v. 147, p. 100–107, 2017.

WANG, Y. T.; FANG, Z.; ZHANG, F. Esterification of oleic acid to biodiesel catalyzed by a highly acidic carbonaceous catalyst. **Catalysis Today**, v. 319, p. 172–181, 2019.

WATTANAKIT, C. **The novel synthesis of microporous and mesoporous materials and their applications for hydrocarbon transformation and chiral recognition**. 2013. 207 p. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) - Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, Bordeaux, França, 2013.

WEITKAMP, J. Zeolites and Catalyses. **Solid States Ionics**, v. 131, p. 175–188, 2000.

WU, E. L. et al. ZSM-5 – Type Materials. Factors Affecting Crystal Symmetry. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 83, n. 21, p. 2777–2781, 1979.

WU, W.; WEITZ, E. Modification of acid sites in ZSM-5 by ion-exchange: An *in-situ* FTIR Study. **Applied Surface Science**, v. 316, p. 405–415, 2014.

XIE, W.; WANG, T. Biodiesel production from soybean oil transesterification using tin oxide-supported WO_3 catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 109, p. 150–155, 2013.

XIE, W.; YANG, D. Transesterification of soybean oil over WO_3 supported on AlPO_4 as a solid acid catalyst. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 60–65, 2012.

XIONG, Z-T. et al. Study of $\text{W}/\text{HZSM-5}$ -based catalysts for dehydro-aromatization of CH_4 in absence of O_2 . I. Performance of catalysts. **Catalysis Letters**, v. 74, n. 3–4, p. 227–232, 2001.

XUE, T.; WANG, Y. M.; HE, M-Y. Synthesis of ultra-high-silica ZSM-5 zeolites with tunable crystal sizes. **Solid States Sciences**, v.14, p. 409–418, 2012.

YAH, N. F.; OUMER, A. N.; IDRIS, M. S. Small scale hydro-power as a source of renewable energy in Malaysia: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 228–239, 2017.

YAHIA, M. B. et al. Models for Type VI Adsorption Isotherms from a Statistical Mechanical Formulation. *Adsorption Science & Technology*, v. 31, n. 4, p. 341–357, 2013.

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

YARIPOUR, F. et al. Conventional hydrothermal synthesis of nanostructured H-ZSM-5 catalysts using various templates for light olefins production from methanol. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 22, p. 260–269, 2015.

YOU, S. J.; PARK, E. D. Effects of dealumination and desilication of H-ZSM-5 on xylose dehydration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 186, p. 121–129, 2014.

YUAN, Y. et al. Dehydro-aromatization of CH₄ over W/HZSM-5-based catalysts. **Fuel Chemistry Preprints**, v. 47, n. 1, p. 307–308, 2002.

YUREKLI, Y. et al. Removal of heavy metals in wastewater by using zeolite nano-particles impregnated polysulfone membranes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 309, p. 53–64, 2016.

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

ZHANG, S.; ZHANG, Z. C. Skeletal isomerization of unsaturated fatty acids: the role of mesopores in HBeta zeolites. **Catalysis Letters**, v. 115, n. 3–4, p. 114–121, 2007.

ZHANG, Z. C. et al. New Process for the Production of Branched-Chain Fatty Acids. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 7, n. 3, p. 211–215, 2004.

ZHU, X. et al. Tailoring the mesopore structure of HZSM-5 to control product distribution in the conversion of propanal. **Journal of Catalysis**, v. 271, p. 88–98, 2010.

APÊNDICES

APÊNDICE A – CARACTERÍSTICAS DAS ZEÓLITAS NO ESPECTRO DO INFRAVERMELHO

Tabela A1 - Bandas características da ZSM-5 no infravermelho

Vibrações	Número de onda (cm ⁻¹)
Duplo anel	550
Flexão/deformação da ligação T-O	450
Estiramento simétrico interno	–
Estiramento simétrico externo	790
Estiramento assimétrico interno	1093
Estiramento assimétrico externo	1225

Fonte: Adaptado de Auerbach, Carrado e Dutta (2003).

Tabela A2 - Bandas características das zeólitas no infravermelho e seus respectivos grupos de vibrações e constituição

Constituição	Número de onda (cm ⁻¹)
Ligações internas aos tetraedros	
Estiramento assimétrico T-O	1250 – 920
Estiramento simétrico T-O	720 – 650
Flexão/deformação da ligação T-O	500 – 420
Ligações externas aos tetraedros	
Vibrações do anel duplo	650 – 500
Vibrações da abertura de poros	420 – 300
Estiramento assimétrico T-O	1150 – 1050
Estiramento simétrico T-O	820 – 750

Fonte: Adaptado de Karge (2001), Auerbach, Carrado e Dutta (2003) e Flanigen, Khatami e Szymanski (1974).

Tabela A3 - Bandas características dos grupos OH nas zeólitas

Tipo de grupo OH	Número de onda (cm ⁻¹)
Grupos silanol terminais	3740
Grupos OH em sítios defeituosos da zeólita	3720
Grupos OH ligados a átomos T extras a rede	3680
Grupos OH ligados a cátions compensadores de carga da estrutura	3580 – 3520
Grupos OH característicos da acidez de Brønsted (-Si(OH)Al-)	3600 – 3650

Fonte: Adaptado de Karge (2001).

APÊNDICE B – IDENTIFICAÇÃO DE SÍTIOS ATIVOS NO ESPECTRO DO INFRAVERMELHO, ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE PIRIDINA COMO MOLÉCULA SONDA

Tabela B1 - Regiões do espectro onde os sítios ativos são identificáveis após adsorção de piridina

Brønsted	Lewis	Ligações de hidrogênio	Brønsted + Lewis	Referência
Número de onda (cm ⁻¹)				
1540 – 1548	1450 – 1490	-	1490	Veiga et al. (2017)
1547	1455	1447	1490	Wu e Weitz (2014)
1640	1623	1599		
1485 – 1500	1447 – 1460	1400 – 1477	-	Auerbach, Carrado e Dutta (2003)
1540	1488 – 1503	1485 – 1490		
1640	1580	1580 – 1600		
1485 – 1500	1447 – 1460	1440 – 1447	-	Parry (1963)
1540	1488 – 1503	1485 – 1490		
~1620	~1580	1580 – 1600		
~1640	1600 – 1633			
1540	1455	-	1490	Vieira et al. (2015); Vieira et al. (2017)
1630	1600 – 1620			
1485 – 1500	1447 – 1460	1400 – 1477	-	Corma (1995)
1540	1488 – 1503	1485 – 1490		
~1640	~1580	1580 – 1600		
	1600 – 1633			
1550	1450 – 1640	-	1495	Védrine et al. (1979)
1645	1628			
1550	1450	-	1491	El-Malki, Van Santen e Sachtler (1999)
1636	1624			
~1540	~1450	-	1490	Jin e Li (2009)
	1440			
1545	1575	-	1490	Gould e Xu (2018)
	1590			
	1441 – 1444			
1546	1590 – 1595	-	-	Busca (2017)
	1613			

APÊNDICE C – CROMATOGRAMAS

Figura C1 - Cromatogramas das amostras retiradas em $t = 6$ h das reações realizadas com os catalisadores (a) Z-O; (b) Z-W5-M; (c) Z-W10-M; (d) Z-W10-U; (e) Z-W5-Ac; (f) HZ; (g) HZ-D1; (h) HZ-D2

(continua)

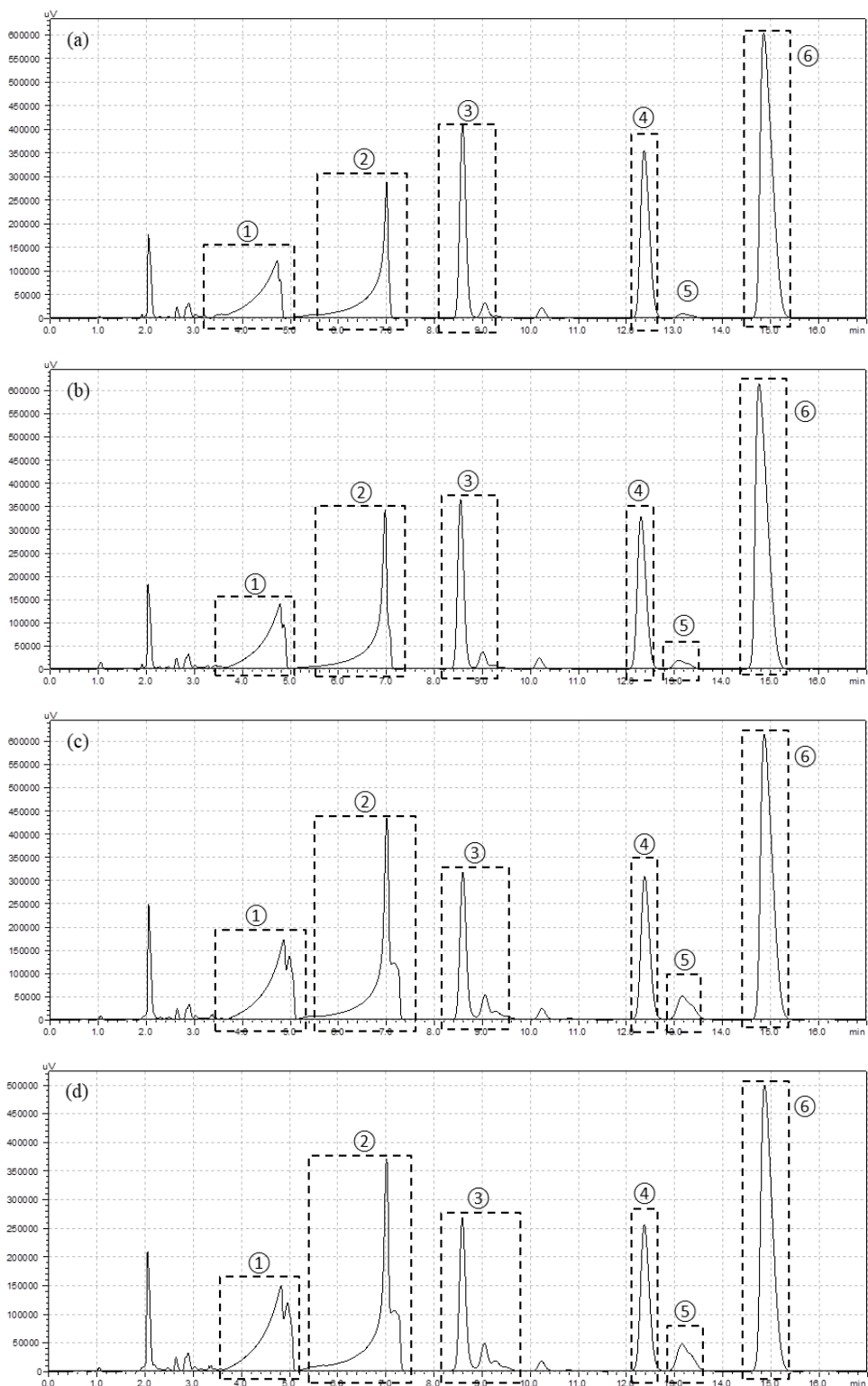
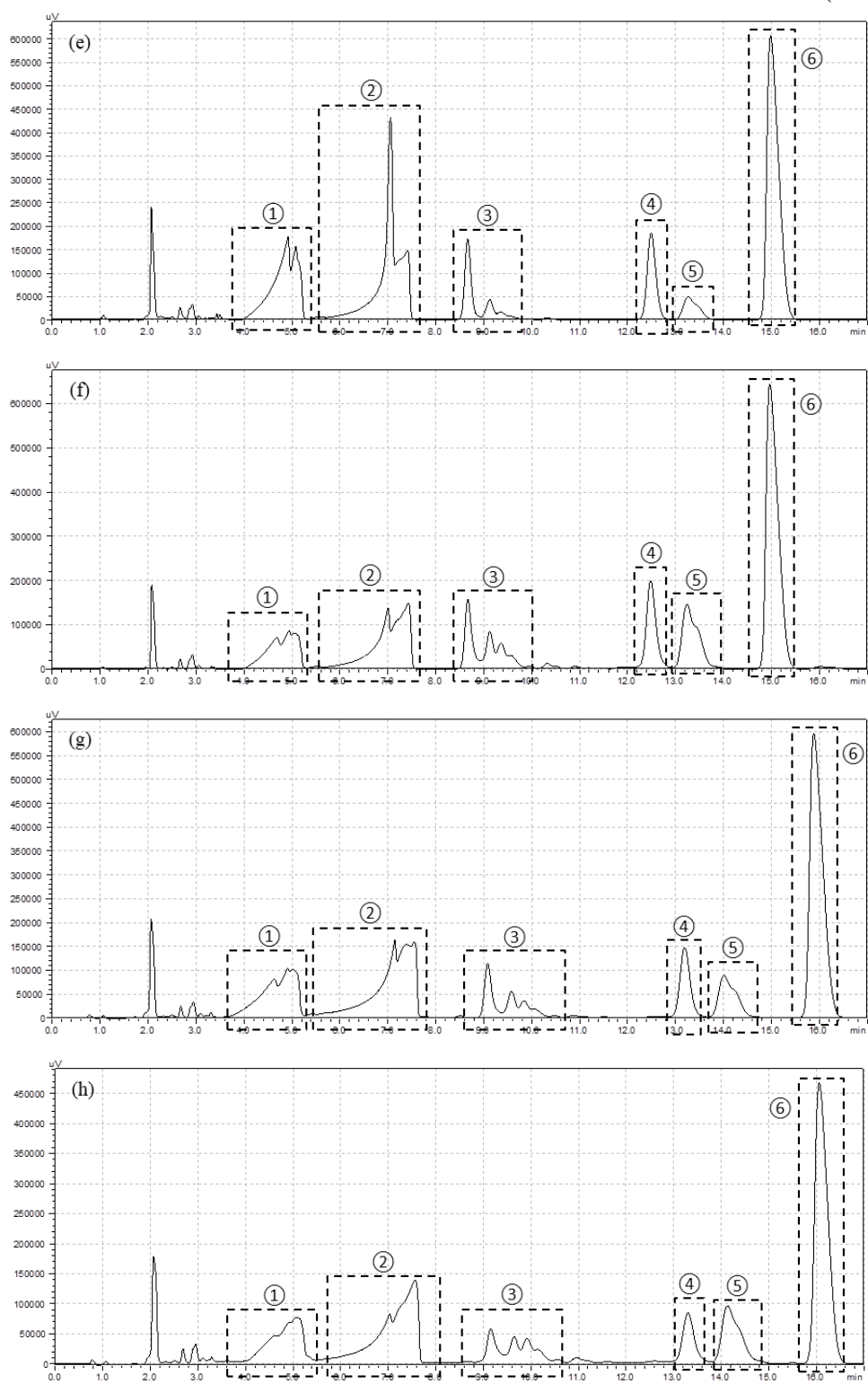


Figura C1 - Cromatogramas das amostras retiradas em $t = 6$ h das reações realizadas com os catalisadores (a) Z-O; (b) Z-W5-M; (c) Z-W10-M; (d) Z-W10-U; (e) Z-W5-Ac; (f) HZ; (g) HZ-D1; (h) HZ-D2

(continuação)



Legenda: picos destacados referem-se a ① ácido linoleico; ② ácido oleico; ③ ésteres dos diferentes ácidos graxos (não quantificados); ④ metil oleato; ⑤ metil elaidato; ⑥ etil oleato (padrão interno)