

II SEMINÁRIO DE ENGENHARIA DE ENERGIA NA AGRICULTURA

Acta Iguazu

ISSN: 2316-4093

Desempenho catalítico de zeólita ácida aplicada como catalisador na síntese de ésteres alquílicos

Daniel Marcos Dal Pozzo¹, Edward Seabra Júnior³, Elciane Regina Zanatta⁴, Jeiciane de Souza Paula¹, Reginaldo Ferreira Santos², Glaucio José Gomes¹, Michelle Budke Costa¹, Paulo Rodrigo Stival Bittencourt¹, Nathieli Thomas¹, Giselle Back¹

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, PPGTAMB - Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais - Nível Mestrado, Medianeira - PR.

²Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, PPGA - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura - Nível Mestrado, Cascavel-PR.

³Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, DAPRO - Departamento Acadêmico de Produção e Administração - Medianeira - PR.

⁴Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, DAALM - Departamento Acadêmico de Alimentos - Medianeira - PR.

danielpozzo@utfpr.edu.br

Resumo: Estudos relacionados a síntese de biodiesel via catálise heterogênea tem recebido atenção devido a fácil separação dos catalisadores após a reação e possibilidade de reutilização destes em novos ciclos reacionais. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a atividade catalítica da zeólita ZSM5, em sua forma protonada, para a síntese de ésteres metílicos via esterificação. Para fins de avaliação de atividade catalítica foram conduzidas como reações modelo a esterificação do ácido oleico com metanol e esterificação do ácido octanóico com metanol. O catalisador heterogêneo utilizado (zeólita ZSM5) foi ativado para sua forma protonada e caracterizado por termogravimetria (TGA), espectrofotometria no infravermelho (FTIR), bem como avaliação da cristalinidade da estrutura por DRX. A seletividade do material utilizado foi observada e a forma protonada da zeólita foi obtida. Como resultado, foi obtido conversões do ácido octanóico acima de 80%. Desta forma, os experimentos realizados permitem observar que a zeólita ZSM5 utilizada tem atividade catalítica para a reação de esterificação e dentro deste contexto, a busca por zeólitas com atividade catalítica para a síntese de biodiesel é uma alternativa interessante por conta da fácil recuperação do catalisador ao final do ciclo reacional.

Palavras-chave: aluminossilicatos, sustentabilidade, energias renováveis.

Catalytic performance of acid zeolite applied as a catalyst in the synthesis of alkyl esters

Abstract: Studies related to the synthesis of biodiesel via heterogeneous catalysis have received attention due to easy separation of the catalysts after the reaction and the possibility of their reuse in new reaction cycles. In this context, the objective of this work was to evaluate the catalytic activity of zeolite ZSM5, in its protonated form, for the synthesis of methyl esters via esterification. For the purpose of evaluating catalytic activity, the esterification of oleic acid with methanol and esterification of octanoic acid with methanol

were conducted as model reactions. The heterogeneous catalyst used (zeolite ZSM5) was activated to its protonated form and characterized by thermogravimetry (TGA), infrared spectrophotometry (FTIR), as well as evaluation of the crystallinity of the structure by XRD. The selectivity of the material used was observed and the protonated form of the zeolite was obtained. As a result, conversions of octanoic acid above 80% were obtained. In this way, the experiments carried out show that the ZSM5 zeolite used has catalytic activity for the esterification reaction and within this context, the search for zeolites with catalytic activity for the synthesis of biodiesel is an interesting alternative due to the easy recovery of the catalyst end of the reaction cycle.

Key words: aluminosilicates, sustainability, renewable energies.

Introdução

A crescente demanda energética mundial juntamente com as consequências relacionadas ao uso de combustíveis fósseis, tem ampliado a busca por fontes de energia renováveis. Neste sentido, a produção de biodiesel vem se tornando mais atrativa, pelos seus benefícios ambientais e por ser uma fonte de combustível renovável, colaborando para a diversificação da matriz energética global, visando torná-la menos dependente de combustíveis fósseis (PHAN e PHAN, 2008).

Normalmente o biodiesel é obtido via transesterificação ou esterificação de óleos vegetais com alcoóis de cadeia curta, embora o uso de óleos refinados resulte em elevado custo o que dificulta o aumento da participação do biodiesel em substituição do óleo diesel convencional (HAJJARI et al., 2017).

O óleo de fritura usado bem como óleos e gorduras com elevado teor de ácidos graxos livres estão se tornando uma alternativa promissora para a produção de biodiesel, principalmente devido ao baixo custo das matérias-primas (MARCHETTI e ERRAZU, 2008). No entanto, a desvantagem do processo convencional, que ocorre em sua maior parte via transesterificação homogênea alcalina, está relacionada à qualidade da matéria-prima (FUKUDA et al., 2001). A presença de água e ácidos graxos acima de 1% no meio reacional resulta na formação de emulsões o que dificulta a purificação dos ésteres e diminui o rendimento da reação (LEE e SAKA, 2010; MADDIKERI et al., 2012).

Dentro deste contexto, uma das alternativas é a busca por catalisadores heterogêneos ativos para a produção de biodiesel, devido à fácil separação e simplificação das etapas de purificação dos produtos bem como a possibilidade de reutilização em novos ciclos reacionais (FECHETE et al., 2012; SEMWAL et al., 2011). Na literatura, dentre os catalisadores heterogêneos mais comumente pesquisados para a síntese de biodiesel é possível citar os

óxidos de metais de transição, as resinas de troca iônica e as zeólitas em suas diferentes topologias (CAMPANATI et al., 2003; GULDHE et al., 2017).

As zeólitas são materiais cristalinos altamente simétricos, muito utilizados como catalisadores na indústria petroquímica, além de serem empregadas em outras aplicações como adsorventes, bem como trocadores de íons no tratamento de águas residuais (KOOHSARYAN e ANBIA, 2016). As zeólitas são compostas por tetraedros de silício $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e alumínio $[\text{AlO}_4]^{5-}$ unidos no vértice por átomos de oxigênio e arranjados em uma estrutura tridimensional com estrutura de poros de dimensões moleculares, com elevada área específica, estabilidade térmica e química (CORMA, 1995; SMART e MOORE, 2005). A zeólita ZSM5 (topologia MFI) normalmente é sintetizada com elevada razão Si/Al e devido a sua elevada atividade catalítica tal zeólita é muito utilizada pela indústria petroquímica para reações para reações de craqueamento de hidrocarbonetos e isomerização. O acesso a maior estrutura de poros presente por padrão em uma zeólita de topologia MFI é controlado por anéis de 10 átomos de oxigênio, resultando em poros com dimensão de aproximadamente 6 Å (SMART e MOORE, 2005), o que restringe o acesso das moléculas de maior dimensão, como o triacilglicerídeo, por exemplo, que tem dimensão cinética na faixa de 20-30 Å (VIEIRA et al., 2013).

O mecanismo de esterificação catalisador por zeólitas ácidas proposto por Kirumakki et al. (2004), complementado por Bedard et al. (2012), envolve a adsorção da carboxila do ácido graxo sobre o sítio de Brønsted (B) do material, para que depois a reação prossiga via suas etapas intermediárias seguida da dessorção do éster formado, ou seja, é necessário que o catalisador seja ácido para poder catalisar a reação, além do fato de que a reação ocorre no interior da estrutura de poros do material, e desta forma, é necessário que as moléculas de reagentes e produtos sejam menores do que a dimensão de abertura de poros das zeólitas para que a reação possa ocorrer.

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a atividade catalítica da forma protonada da zeólita ZSM5 para as reações de esterificação do ácido oleico e octanóico com metanol visando evidenciar as limitações do uso deste material como catalisador para a produção de biodiesel, além de gerar informações que auxiliem na busca por zeólitas com atividade catalítica melhorada para a síntese de ésteres, colaborando na busca por alternativas ao processo de produção convencional.

Material e Métodos

Ativação da zeólita

Foi utilizado como catalisador uma zeólita de topologia ZSM5 (SAR = 16), fornecida em sua forma amoniacal (NH₄-ZSM5). Para as reações de esterificação realizadas, tal zeólita foi ativada para sua forma protonada.

A forma protonada desta zeólita foi obtida por meio da calcinação em forno mufla a 550 °C por 5 h, utilizando razão de aquecimento de 3 °C min⁻¹. Antes das reações efetuadas a zeólita protonada foi submetida a um tratamento de desidratação com o auxílio de uma estufa digital microprocessada da marca SP Labor, modelo: SP 400, a 105 °C por um período de 1 h.

Caracterização da zeólita

A obtenção da forma protonada da zeólita ZSM5 foi acompanhada por termogravimetria (TGA) e espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Já a avaliação da manutenção da cristalinidade do material quando da ativação da zeólita para as reações foi avaliada por Difração de Raios-X.

O perfil termogravimétrico da zeólita NH₄-ZSM5 foi obtido com o auxílio de um analisador térmico da marca PerkinElmer, modelo: STA 6000 Thermo-Analyzer. Para cada análise foi utilizado uma amostra de 10 mg de zeólita. As amostras foram submetidas ao aumento de temperatura desde a temperatura ambiente até 600 °C, sob fluxo de nitrogênio de 20 L min⁻¹ utilizando razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ para a dessorção de compostos do interior dos materiais e obtenção da forma protonada da zeólita ZSM5 (H-ZSM5).

A confirmação da protonação bem como a caracterização estrutural da zeólita foi realizada por espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Para este procedimento, a amostra de zeólita foi dispersada em KBr (seco a 105 °C por 3 horas) e prensada a 8 t para a formação da pastilha. A pastilha obtida foi analisada com resolução de 2 cm⁻¹ para a região de 4000 a 500 cm⁻¹.

Utilizou-se a análise de difração de raios X para determinar qualitativamente a manutenção estrutural das fases cristalinas presentes na zeólita de topologia ZSM5 utilizada quando da realização do tratamento térmico de ativação do material. Para tanto, foi utilizado um Difrátômetro de raios-X da marca PANalytical, modelo Empyrean, com radiação monocromática de CuK α ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) em um intervalo de variação angular 2θ entre 3° e 50°, velocidade de varredura 7,6° min⁻¹ e passo 0,013°. As fases cristalinas foram

identificadas de acordo com o banco de dados da comissão estrutural da *International Zeolite Association* (IZA).

Avaliação da atividade catalítica

A avaliação da atividade catalítica da zeólitas foi efetuada utilizando como reação modelo a reação de esterificação do ácido oleico com metanol e esterificação do ácido octanóico com metanol, visando diminuir a limitação de difusão de reagentes pelo interior dos canais das zeólitas. Os ensaios catalíticos foram conduzidos em um balão de fundo de redondo de 250 mL acoplado a um sistema de refluxo, inserido em um banho de óleo mantido sob uma chapa de aquecimento com controle de temperatura e agitação magnética. As reações para as zeólitas foram realizadas em triplicata.

Os ensaios catalíticos foram realizados para as razões molares de ácido graxo:metanol de 1:2, 1:3 e 1:6, e temperaturas de 65 e 78°C, utilizando 10 de zeólita em relação a massa de ácido graxo. Uma reação não catalisada com razão molar ácido graxo:metanol de 1:3 e temperatura de 78°C foi efetuada.

Nos intervalos especificados (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12 e 16h), uma alíquota de 3 mL de amostra foi retirada do sistema e centrifugada a 3800 rpm durante 4 min. Na sequência, para o caso do ácido octanóico, o sobrenadante foi coletado e analisado.

O rendimento para os produtos foi determinado por titulação com solução 0,1 N de KOH e fenolftaleína como indicador, de acordo com as Equações 1 e 2, considerando a metodologia proposta por Doyle et al. (2016). Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

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

Onde:

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

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

Resultados e Discussão

Caracterização da zeólita

O perfil termogravimétrico obtido para a zeólita $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$ é apresentado na Figura 1, onde a partir da curva de TG (linha vermelha), podem ser observados dois processos principais de perda de massa, confirmado pela derivada da curva (DTG).

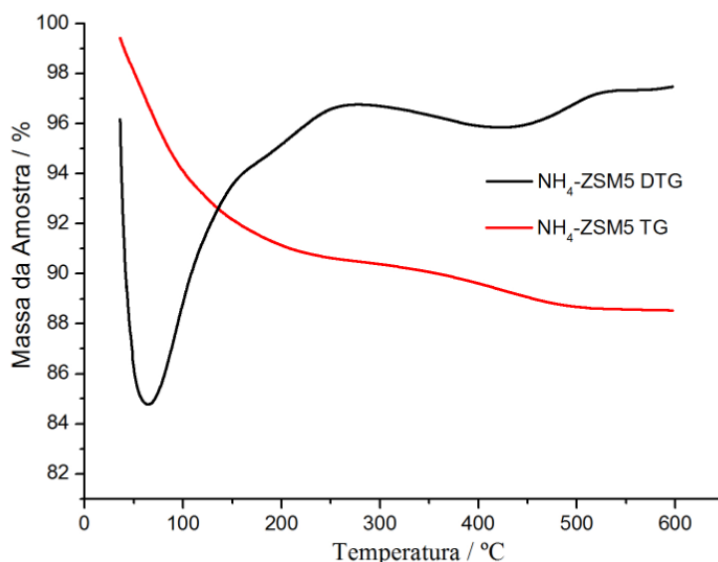


Figura 1. Perfil termogravimétrico obtido para a faixa de 40 a 600 °C para a amostra de zeólita $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$, utilizando razão de aquecimento de 10 °C min e fluxo de N_2 .

No primeiro processo ocorreu a dessorção das moléculas de água adsorvidas no interior das da estrutura até a temperatura de aproximadamente 200 °C, na sequência, foi observado um segundo processo de perda de massa que é referente a decomposição térmica de NH_4^+ que ocorreu na faixa de 270 a 520 °C. Ao final deste processo os prótons se ligam aos átomos de oxigênio ao lado do alumínio da estrutura das zeólitas, gerando os sítios ácidos de Brønsted, fazendo com que a superfície tenha um caráter ácido (BOLIS et al. 2006).

A confirmação da protonação do material foi obtida por FTIR conforme apresentado na Figura 2. No espectro das amostras de zeólita antes e após a ativação, as bandas na região de 1630 e 3445 cm^{-1} podem ser atribuídas à presença de moléculas de água no interior das cavidades e canais da zeólita (ISERNIA, 2013); as bandas em 550, 793, 950, 1095 e 1222 cm^{-1} estão atreladas a estrutura, podendo ser encontradas em zeólitas de diferentes topologias (BORDIGA et al., 2015). A alteração da banda em 3640 cm^{-1} , que pode ser atribuída à presença dos sítios ácidos de Brønsted na estrutura das zeólitas (MURPHY et al., 2015) e a ausência da banda na região de 1401 cm^{-1} confirma a dessorção de NH_3 durante o processo de ativação (GONZALEZ et al., 2014).

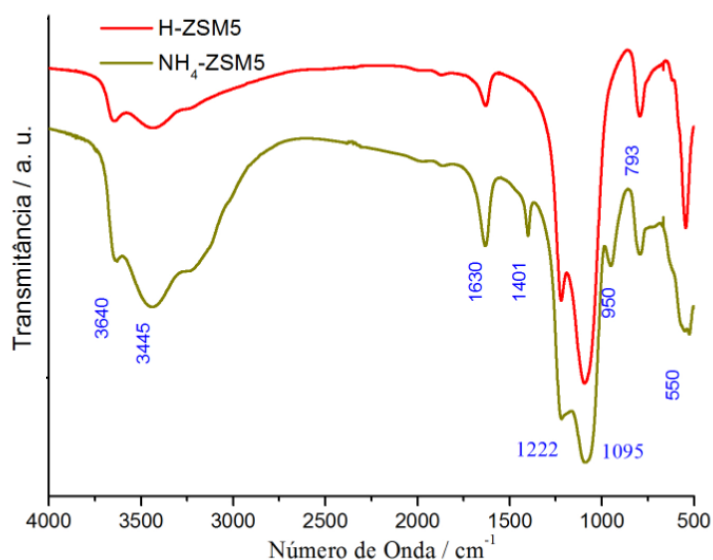


Figura 2. Espectro de infravermelho (FTIR) da amostra de zeólita ZSM5 na forma amoniacal e amostra de zeólita ZSM5 submetida ao processo de ativação para a obtenção de sua forma protonada. Ambos para a região de 4000 a 500 cm^{-1} .

Os difratogramas de Raios-X obtidos para as amostras de zeólita ZSM5 antes e depois do processo de ativação são apresentados na Figura 3. Os picos mais intensos localizados nos ângulos de 7,94, 8,90, 23,18, 23,99 e 24,45° são característicos da estrutura de uma zeólita de topologia MFI (ZSM5), de acordo com os dados relatados pela comissão estrutural da *International Zeolite Association* (IZA) (TREACY e HIGGINS, 1986).

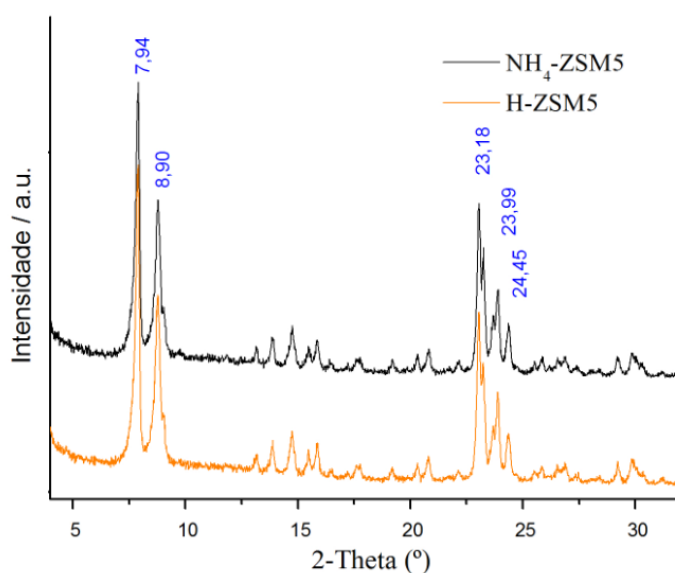


Figura 3. Difratogramas de raios-X para a amostra de zeólita ZSM5 na forma amoniacal e zeólita ZSM5 após o processo de ativação (H-ZSM5).

Em comparação com os picos de difração obtidos para a amostra de zeólita ZSM5 precursora, observa-se que para a amostra de zeólita ZSM5 ativada para sua forma protonada os padrões de difração são mantidos, bem como a intensidade dos picos de difração, o que indica que a cristalinidade do material foi mantida e consequentemente a integridade da estrutura foi preservada apesar das condições de temperatura utilizadas para obter a forma protonada do material.

Aplicação da zeólita como catalisador

O excesso de álcool utilizado teve por objetivo deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação dos produtos, já que a esterificação é um processo reversível. Como a esterificação também pode ser catalisada pela temperatura foi realizado um ensaio não catalisado para a esterificação do ácido oleico com metanol e ácido octanóico com metanol. Como resultado foi observado em torno de 16% de conversão após 16h de reação. Este valor serve de referência para evidenciar as condições em que a adição de catalisador ao meio realmente foi efetiva, colaborando para a avaliação da atividade catalítica da zeólita.

A forma protonada da zeólita ZSM5 foi obtida, fato este confirmado pela atividade catalítica deste material para a esterificação do ácido octanóico. A influência da temperatura do meio reacional e razão molar de ácido octanóico/metanol utilizada pode ser observada na Figura 4.

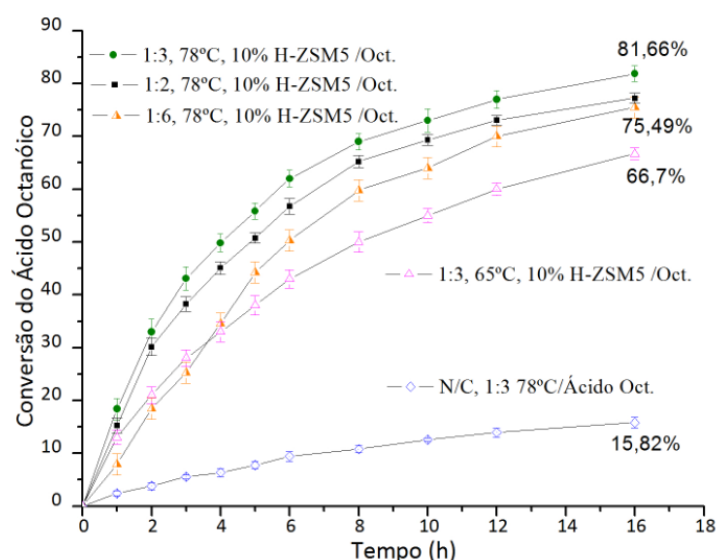


Figura 4. Conversão do ácido octanóico com metanol em função do tempo para diferentes condições de temperatura, quantidade de catalisador e razão molar, utilizando a zeólita H-ZSM5 como catalisador.

Os resultados obtidos permitem observar que o aumento do tempo reacional levou a conversão. A conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos foi fortemente dependente da temperatura, tal fato está relacionado a maior probabilidade de colisão entre as moléculas o que favorece a reação, além disso, temperaturas maiores favorecem a transferência de massa pelo interior da estrutura dos materiais catalíticos (SARAVANAN et al., 2015).

Foi obtida como melhor condição a razão molar de 1:3 e temperatura de 78 °C, o que resultou em 81,66% de conversão após 16 h de reação. o excesso de álcool com razão molar de 1:6 resultou em inibição da conversão, sugerindo que o álcool competiu pela adsorção sobre os sítios ativos da zeólita. Neste sentido, Kirumakki et al. (2004) estudando a esterificação do ácido acético com alcoóis de cadeia curta observaram redução na velocidade inicial da reação de acordo com aumento do excesso de álcool no meio reacional, sugerindo álcool bloqueia o acesso aos sítios ativos, dessa forma foi concluído que a adsorção ácida é necessária para que a reação ocorra.

Os resultados obtidos a partir da aplicação da ZSM5 na esterificação do ácido oleico, bem como a comparação entre a conversão do ácido oleico e ácido octanóico com metanol em função do tempo são apresentados na Figura 5.

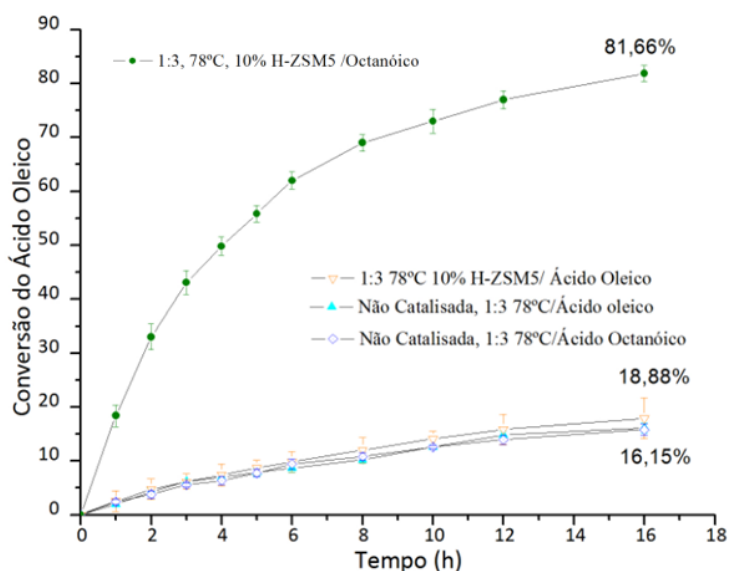


Figura 3. Conversão do ácido oleico com metanol e ácido octanóico com metanol em função do tempo, nas mesmas condições de temperatura, quantidade de catalisador e razão molar, utilizando a zeólita H-ZSM5 como catalisador.

Não foi observada atividade catalítica significativa na zeólita ZSM5 para a esterificação do ácido oleico. Utilizando razão molar de 1:3 e temperatura de 78 °C foi obtida conversão de 18,88% após 16 h de reação, resultados similares a uma reação não catalisada,

ao passo que na esterificação do ácido octanóico foi obtido 81,66% nas mesmas condições. O tamanho dos poros da zeólita restringiu o acesso das moléculas de ácido oleico. Segundo Vieira et al. (2015) é pouco provável que a molécula de ácido oleico (5,51 x 21,31 Å) acesse o interior da estrutura destas zeólita que é onde a maioria dos sítios ácidos fortes é encontrada. Tal restrição de acesso não foi observada na esterificação do ácido octanóico onde a zeólita ZSM5 se mostrou ativa.

Tais resultados sugerem que a seletividade imposta pela abertura de poros das zeólitas é um fator determinante para a aplicação destes materiais como catalisadores para a síntese de ésteres. Neste sentido, a busca por zeólitas com elevada acidez e estrutura de poros maiores se faz necessária para que estes materiais apresentem um desempenho melhor como catalisadores para a síntese de ésteres, visando à produção de biodiesel. Dentro deste contexto, (SERRANO et al., 2011) citam que zeólitas com estrutura hierárquica de poros podem ser utilizadas para incrementar a acessibilidade de moléculas de reagentes e produtos a sua estrutura de poros, o que permite ajustar as propriedades destes materiais para a reação que se pretende. Ainda neste sentido, (WANG et al., 2017) por meio de estudos experimentais, propuseram mecanismos que auxiliam no entendimento dos modos como as zeólitas ZSM5 com estrutura hierárquica podem ser obtidas, permitindo desta forma o acesso das moléculas de maior dimensão.

Conclusões

A ativação da zeólita ZSM5 foi confirmada pelo perfil termogravimétrico da zeólita e espectro FTIR obtido para o material antes e após o processo de ativação, bem como pela atividade catalítica da zeólita durante as reações de esterificação efetuadas. Os difratogramas obtidos confirmam a manutenção da integridade estrutural do material durante o processo de ativação, e desta forma, a forma protonada do material foi obtida de modo satisfatório.

A zeólita ZSM5 foi ativa para a reação de esterificação. Foi obtida conversão de 81,66% do ácido octanóico com metanol após 16 h de reação, utilizando razão molar de 1:3 e temperatura de 78 °C. Desta forma, observa-se que a zeólita utilizada tem atividade catalítica para a reação de esterificação embora a dimensão dos seus poros seja uma restrição para o acesso das moléculas de maior dimensão. Dentro deste contexto, a busca por zeólitas com atividade catalítica para a síntese de biodiesel devido a fácil separação do catalisador após o final da reação e simplificação das etapas de lavagem, além da possibilidade de utilização destas zeólitas em novos ciclos reacionais.

Referências

- BEDARD, J.; CHIANG, H.; BHAN, A. Kinetics and mechanism of acetic acid esterification with ethanol on zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 290, p. 210–219, 2012.
- BOLIS, V.; BUSCO, C.; UGLIENGO, P. Thermodynamic study of water adsorption in high-silica zeolites. **The journal of physical chemistry. B**, v. 110, n. 30, p. 14849–59, 2006.
- BORDIGA, S.; LAMBERTI, C.; BONINO, F.; TRAVERT, A.; THIBAUT-STARYK, F. Probing zeolites by vibrational spectroscopies. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 20, p. 7262–7341, 2015.
- CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 299–314, 2003.
- CORMA, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 559–614, 1995.
- DOYLE, A. M.; ALBAYATI, T. M.; ABBAS, A. S.; ALISMAEEL, Z. T. Biodiesel production by esterification of oleic acid over zeolite Y prepared from kaolin. **Renewable Energy**, v. 97, p. 19–23, 2016.
- FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 189, n. 1, p. 2–27, 2012.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405–416, 2001.
- GULDHE, A.; SINGH, P.; ANSARI, F. A.; SINGH, B.; BUX, F. Biodiesel synthesis from microalgal lipids using tungstated zirconia as a heterogeneous acid catalyst and its comparison with homogeneous acid and enzyme catalysts. **Fuel**, v. 187, p. 180–188, 2017.
- HAJJARI, M.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; GHANAVATI, H. A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, n. November 2016, p. 445–464, 2017.
- 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.
- KIRUMAKKI, S. R.; NAGARAJU, N.; NARAYANAN, S. A comparative esterification of benzyl alcohol with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM5. **Applied Catalysis A: General**, v. 273, n. 1–2, p. 1–9, 2004.
- KOOHSARYAN, E.; ANBIA, M. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 4, p. 447–467, 2016.
- LEE, J. S.; SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7191–7200, 2010.

LEZCANO-GONZALEZ, I.; DEKA, U.; ARSTAD, B.; et al. Determining the storage, availability and reactivity of NH₃ within Cu-Chabazite-based Ammonia Selective Catalytic Reduction systems. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, n. 4, p. 1639–1650, 2014.

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

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

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

PHAN, A. N.; PHAN, T. M. Biodiesel production from waste cooking oils. **Fuel**, v. 87, n. 17–18, p. 3490–3496, 2008.

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

SEMWAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. Bioresource Technology Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2151–2161, 2011.

SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M. **Hierarchical zeolites: materials with improved accessibility and enhanced catalytic activity**. 2011.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. **SOLID STATE CHEMISTRY: An Introduction**. 2005.
TREACY, M. M. J. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. **Applied Catalysis**, v. 21, n. 2, p. 388–389, 1986.

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

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

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

Recebido para publicação em: 01/12/2017

Aceito para publicação em: 04/12/2017