

ESDRAS SANTOS DE FIGUERÊDO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÁCIDAS
E CATALÍTICAS DA ZEÓLITA FERRIERITA**

Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

BRASÍLIA - DF

2013

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÁCIDAS E CATALÍTICAS DA ZEÓLITA FERRIERITA

ESDRAS SANTOS DE FIGUERÊDO

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

Brasília - DF

2013

Folha de Aprovação

(página intencionalmente deixada em branco)

Folha de Citação

“...chemistry, the most cosmopolitan of sciences, the most secret of arts.”

Sir D'Arcy Wentworth Thompson (1860 - 1948)

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar a Deus, Senhor e Criador de todas as coisas, sem Ele eu nada seria.

Aos meus pais, Ezequias e Eunice, pelo apoio e amor incondicional que me manteve são em meus momentos mais obscuros. Aos meus irmãos, Enéas e Élide, pelo companheirismo e amizade que me permitiu manter meu *momentum* nesta caminhada. Ao meu avô Bartolomeu, apesar de não estar mais entre nós, por seus conselhos que ainda me influenciam de maneira que nem sempre compreendo.

Agradeço ao meu orientador Prof. Júlio L. de Macêdo por sua infinita paciência, preocupação e amizade, sem o qual acredito que este trabalho não estaria nem perto do que aqui se encontra. Agradeço a Prof^a. Silvia C. L. Dias por me dar a chance de trabalhar no LabCat num momento de minha vida que nenhum outro professor me daria a chance, muito obrigado, isso foi um dos porquês de eu terminar o curso de química. Ao Prof. José Alves Dias sempre disponível para tirar dúvidas.

Obrigado a todos aqueles que fazem, ou já fizeram parte do LabCat (infelizmente é muita gente para nomear aqui), vocês me influenciaram de muitas maneiras diferentes e me permitiram chegar até aqui.

Muitas pessoas eu queria agradecer aqui, mas infelizmente não há como, então só posso terminar com Aquele que eu acredito ser O mais importante:

Deus

pois acredito que tudo em minha vida começa e termina por vontade Dele, e somente por sua vontade e misericórdia pude chegar até aqui e conhecer tantas pessoas maravilhosas.

Resumo

As preocupações atuais com o meio ambiente impulsionam a pesquisa por novas matérias primas, materiais e combustíveis que causem menos impactos. Uma possibilidade é a troca de combustíveis fósseis por biocombustíveis, dentre estes o biodiesel tem sido um grande campo de pesquisa. O presente trabalho visou a caracterização estrutural e ácida de uma zeólita ferrierita e o estudo de sua atividade catalítica na reação de isomerização do ácido oleico para obtenção de biodiesel de cadeia ramificada. Inicialmente, investigou-se a estabilidade das propriedades estruturais e ácidas da zeólita ferrierita quando submetida ao processo de desaluminização com soluções de HCl de 0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 mol L⁻¹. A caracterização das amostras foi feita utilizando-se DRX, FRX/EDX, TG/DTG/DTA, FTIR, medidas de área superficial e porosidade, adsorção gasosa de piridina e RMN no estado sólido. Os resultados mostraram que a zeólita ferrierita apresentou alta estabilidade frente à desaluminização, chegando a um valor máximo de razão Si/Al = 7,9 sem a formação de espécies de alumínio fora da rede, *i.e.*, todas as amostras apresentaram apenas sítios ácidos de Brønsted (temperatura de dessorção entre 400 e 800 °C). Além disso, a adsorção de piridina em diferentes temperaturas mostrou que a mudança de fase da zeólita ferrierita de *Pnnm* para *Immm* permitiu o acesso a novos sítios de Brønsted (temperatura de dessorção entre 200 e 400 °C). A análise da isomerização do ácido oleico por RMN de ¹H evidenciou a formação de espécies ramificadas (seletividade de 39,4%) e lactonas insaturadas (seletividade de 60,6%), com uma conversão total de 39,6% após 24 h. Medidas de FTIR/HATR dos produtos da reação permitiu a identificação do isômero *trans* do ácido oleico.

Abstract

The today concerns about the environment are boosting the scientific research for feedstocks, materials and fuels that are less harmful. One of many possibilities is the substitution of fossil fuels for biofuels. Among them, biodiesel has been widely investigated. The present work aimed the structure and acid characterization of zeolite ferrierite and the study of its catalytic activity in the skeletal isomerization of oleic acid to obtain branched-chain biodiesel. Initially, the structural and acidic properties of zeolite ferrierite were investigated by the dealumination process with 0.25, 0.50, 1.0, 2.0, 4.0 and 8.0 mol L⁻¹ HCl solutions. The samples were characterized by XRD, XRF/EDX, TGA/DTG/DTA, FTIR, surface area and porosity measurements, pyridine gaseous adsorption and solid state NMR. The results showed that zeolite ferrierite exhibited high stability towards dealumination, reaching a maximum value of Si/Al ratio = 7.9 without the formation of extra-framework aluminium species, *i.e.*, all the samples presented only Brønsted acid sites (desorption temperature between 400 and 800 °C). In addition, the adsorption of pyridine at different temperatures showed that the phase transition of zeolite ferrierite from *Pnmm* to *Immm* allowed the access to new Brønsted sites (desorption temperature between 200 and 400 °C). The analysis of oleic acid isomerization by ¹H NMR evidenced the formation of branched-chain species (39.4% selectivity) and unsaturated lactones (60.6% selectivity), with a total conversion of 39.6% after 24 h. FTIR/HATR measurements of the reaction products allowed the identification of the oleic acid *trans* isomer.

Índice

Folha de Rosto.....	i
Folha de Aprovação	ii
Folha de Citação.....	iii
Resumo	v
Abstract.....	vi
Índice.....	vii
Lista de Abreviaturas e Acrônimos	ix
Lista de Tabelas	x
Lista de Figuras.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1 Zeólitas.....	2
1.1.1 Desenvolvimento Histórico.....	2
1.1.2 Estrutura de Zeólitas.....	4
1.1.3 Estabilidade de Zeólitas.....	10
1.1.4 Zeólita Ferrierita.....	12
1.2 Biocombustíveis.....	15
1.3 Objetivos.....	18
2. METODOLOGIA.....	20
2.1 Materiais (ordem alfabética).....	20
2.2 Preparação e Identificação dos Catalisadores	21
2.3 Difração de Raios X (DRX).....	22
2.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	22
3.1 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)	23
3.2 Análise Térmica (TG/DTG/DTA)	24
3.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	24
3.4 Análise Textural	26
3.5 Adsorção de Piridina	26
3.6 Ensaio Catalítico	27
3.6.1 Reação de Isomerização do Ácido Oleico	27
3.6.2 Esterificação dos Produtos da Reação de Isomerização.....	29
4. RESULTADOS & DISCUSSÃO.....	32

4.1	Caracterização da Estabilidade Estrutural da Zeólita FER	32
4.1.1	Análise Térmica (TG/DTG)	32
4.1.2	Difração de Raios X (DRX)	33
4.1.3	Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)	36
4.1.4	Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido de ²⁹ Si e de ²⁷ Al (RMN ²⁹ Si e ²⁷ Al).....	38
4.1.5	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 43	
4.1.6	Análise Textural	46
4.2	Caracterização das Propriedades Ácidas da Zeólita FER	49
4.3	Ensaio Catalítico	56
4.3.1	Reação de Isomerização do Ácido Oleico	56
4.3.2	Reações de Esterificação	63
5.	CONCLUSÕES	67
6.	REFERÊNCIAS	68
A n e x o s		72

Lista de Abreviaturas e Acrônimos (ordem alfabética)

- BEA: Zeólita Beta
- CHA: Zeólita Chabazita.
- C.U.: Cella Unitária.
- DRX: Difração de Raios X.
- DTA: Análise Térmica Diferencial.
- DTG: Derivada da Termogravimetria.
- EFAL: *Extra-Framework Aluminum* (Alumínio Fora da Rede Zeolítica).
- ERI: Zeólita Erionita.
- FAU: Zeólita Faujasita.
- FER: Zeólita Ferrierita.
- FER – Py 100: Zeólita Ferrierita com Piridina adsorvida a 100 °C.
- FER – Py 200: Zeólita Ferrierita com Piridina adsorvida a 200 °C.
- FER – 0,25: Zeólita ferrierita tratada com solução 0,25 mol L⁻¹ de HCl.
- FER – 0,50: Zeólita ferrierita tratada com solução 0,50 mol L⁻¹ de HCl.
- FER – 1,0: Zeólita ferrierita tratada com solução 1,0 mol L⁻¹ de HCl.
- FER – 2,0: Zeólita ferrierita tratada com solução 2,0 mol L⁻¹ de HCl.
- FER – 4,0: Zeólita ferrierita tratada com solução 4,0 mol L⁻¹ de HCl.
- FER – 8,0: Zeólita ferrierita tratada com solução 8,0 mol L⁻¹ de HCl.
- FRX/EDX: Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva.
- FTIR: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.
- IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada.
- IZA: *International Zeolite Association*.
- LTA: Zeólita A.
- MFI: *Mobil Five*.
- MOR: Zeólita Mordenita.
- Py: Piridina.
- RAM: Rotação no Ângulo Mágico.
- RMN: Ressonância Magnética Nuclear.
- SBU: *Secondary Building Units* (Unidades Secundárias de Construção).
- TG: Termogravimetria.
- TMS: Tetrametilsilano.
- ZSM: *Zeolite Socony Mobil*.

Lista de Tabelas

Tabela 1: <i>Marcos históricos da catálise e das peneiras moleculares.</i>	3
Tabela 2: <i>Código e tamanho do anel para o canal principal de algumas zeólitas.</i>	8
Tabela 3: <i>Propriedades físicas do ácido oleico antes e depois das reações de isomerização e hidrogenação.</i>	17
Tabela 4: <i>Resultados da análise de fluorescência de raios X das amostras de ferrierita.</i>	37
Tabela 5: <i>Resultado dos cálculos da razão Si/Al da rede através dos dados de RMN de ²⁹Si e ²⁷Al.</i>	40
Tabela 6: <i>Frequências das principais bandas estruturais das amostras.</i>	46
Tabela 7: <i>Parâmetros morfológicos das amostras FER; FER - 0,25; FER - 0,50; FER - 1,0; FER - 2,0; FER – 4,0 e FER – 8,0.</i>	47
Tabela 8: <i>Quantidades de sítios ácidos na zeólita ferrierita por grama e por área superficial.</i>	50
Tabela 11: <i>Conversão e seletividade das reações de isomerização do ácido oleico com a zeólita ferrierita.</i>	62

Lista de Figuras

Figura 1: Número de artigos publicados por ano nas últimas décadas utilizando a palavra-chave “zeolite” no Web of Knowledge.	4
Figura 2: Unidades secundárias de construção (SBU).....	6
Figura 3: Estruturas, sistemas porosos e dimensões de algumas zeólitas.	6
Figura 4: Síntese barco na garrafa do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ dentro da cavidade da zeólita Y.	8
Figura 5: Distribuição de carga em um sítio ácido de Brønsted isolado.....	9
Figura 6: Curva DTA em ar sintético de uma zeólita NH_4Y : (a) dessorção de H_2O , (b) dessorção de NH_3 , (c) dessorção de H_2O	11
Figura 7: Aglomerados de lâminas de Mg-ferrierita localizada em Kamloops Lake, British Columbia, Canadá.	13
Figura 8: Estrutura da zeólita ferrierita nas direções [010] e [001]. As aberturas dos anéis de 10 e 8 membros (MR) estão destacadas.	14
Figura 9: Difratômetro da Bruker, modelo D8 Focus.	22
Figura 10: Espectrômetro de infravermelho da Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700.....	23
Figura 11: Equipamento de FRX/EDX da Shimadzu, modelo EDX-720 Shimadzu.....	23
Figura 12: Equipamento de TG/DTG/DTA da TA Instruments, modelo 2960 Simultaneous DSC-TGA.....	24
Figura 13: Equipamento de RMN da Varian, modelo Mercury Plus.	25
Figura 14: Equipamento de análise textural da Micromeritics, modelo ASAP 2020.	26
Figura 15: Sistema de adsorção de piridina em fase gasosa.....	27
Figura 16: Copo de teflon e reator de aço inoxidável utilizado para as reações de isomerização.	28
Figura 17: Sistema de controle de temperatura e agitação da Berghof (modelo HR-200).....	28
Figura 18: Sistema de refluxo utilizado para as reações de esterificação.....	30
Figura 19: Curvas de decaimento de massa e derivada de massa com o aquecimento da amostra NH_4FER até $1000^\circ C$ em atmosfera de N_2	32

Figura 20: <i>Temperatura máxima de desidroxilação de diversas zeólitas na forma amoniacal.</i>	33
Figura 21: <i>Difratograma de raios X de uma zeólita ferrierita (padrão IZA).</i>	34
Figura 22: <i>Difratograma de raios X da amostra FER.</i>	34
Figura 23: <i>Região ampliada do difratograma da amostra FER, com os planos característicos da zeólita, nas regiões de 2θ de 10-16° (A) e 20-30° (B).</i>	35
Figura 24: <i>Difratogramas de raios X das amostras de zeólita ferrierita submetidas ao tratamento com HCl em diferentes concentrações.</i>	36
Figura 25: <i>Espectro de RMN de ^{29}Si da zeólita analcita.</i>	38
Figura 26: <i>Modelo de distribuição dos átomos de Al na estrutura da ferrierita.</i> ⁴⁸	39
Figura 27: <i>Espectro de RMN de ^{29}Si da amostra FER e a respectiva deconvolução.</i>	39
Figura 28: <i>Espectro de RMN de ^{27}Al da amostra FER.</i>	41
Figura 29: <i>Espectro de RMN de ^{27}Al das amostras FER - 0,25; FER - 0,50; FER - 1,0 e FER - 2,0. O sinal marcado com (*) na amostra FER – 2,0 está relacionado a interferência do rotor utilizado para o experimento de RMN.</i>	42
Figura 30: <i>Espectro de infravermelho da amostra FER com a indicação dos picos estruturais da zeólita.</i>	44
Figura 31: <i>Espectros de infravermelho das amostras de ferrierita submetidas ao tratamento ácido.</i>	45
Figura 32: <i>Gráfico de distribuição de poros para a amostra FER.</i>	48
Figura 33: <i>Visualização do anel de 10 membros no plano [001]. Os valores do tamanho do poro estão em angstroms (Å).</i>	49
Figura 34: <i>Visualização do anel de 8 membros no plano [010]. Os valores do tamanho do poro estão em angstroms (Å).</i>	49
Figura 35: <i>Ampliação dos espectros de infravermelho, entre 1400-1600 cm^{-1}, das amostras FER – Py 100 e FER – Py 200.</i>	51
Figura 36: <i>Curvas TG/DTG/DTA da amostra FER - Py 100 em atmosfera de N_2.</i>	52
Figura 37: <i>Curvas TG/DTG/DTA da amostra FER - Py 200 em atmosfera de N_2.</i>	52

Figura 38 - Posições de átomos T não equivalente na estrutura FER.	53
Figura 39: Curvas de DTG das amostras FER - Py 100 (curva inferior) e FER - Py 200 (curva superior).	54
Figura 40 - Localização dos sítios ácidos de Brønsted na estrutura da FER. ..	55
Figura 41 - Geometria dos sítios ácidos de Brønsted D1 (em cima) e D2 (em baixo).....	56
Figura 42: Espectros de infravermelho do ácido oleico (preto) e do produto da reação de isomerização (vermelho).	57
Figura 43: Formação de lactonas a partir do ácido oleico.....	58
Figura 44: Mecanismo de formação de lactonas em ácidos graxos.....	58
Figura 45: Diagrama de energia para formação de lactonas.....	58
Figura 46: Estruturas do ácido oleico (forma cis) e do ácido elaídico (forma trans).	60
Figura 47: Espectros de RMN de ^1H do ácido oleico. Os sinais marcados com asterisco estão relacionados ao padrão interno ($\delta = 0$ ppm) e a impurezas de ácido linoleico ($\delta = 2,76$ ppm).	61
Figura 48: Espectro de RMN ^1H da reação de isomerização.	61
Figura 49: Mecanismo de formação das ramificações metil e etil.	63
Figura 50: Ampliação do espectro de infravermelho da isomerização 5 (em preto) e da esterificação 5 (em vermelho).	64
Figura 51: Aspecto dos produtos das reações.	65

capítulo

1

I n t r o d u ç ã o
&
O b j e t i v o s

1. INTRODUÇÃO

1.1 Zeólitas

1.1.1 Desenvolvimento Histórico

Classicamente, as zeólitas são definidas como aluminossilicatos perfeitamente cristalinos. No entanto, a classe dos aluminossilicatos se tornou pequena para acomodar estes materiais devido à existência de um grande número de estruturas contendo outros elementos, tais como, P, Ti, Fe, Ga, Ge, etc. Atualmente, as zeólitas apresentam mais de 200 estruturas diferentes e encontram aplicação nos diversos campos da ciência (e.g., química, física, medicina, etc.).^{1,2}

O termo “zeólita”, das palavras gregas, *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra), foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentavam como propriedades particulares a troca de íons e a dessorção reversível de água.³⁻⁷ Esta denominação foi criada pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt (1722 – 1765), ao se verificar que o mineral estilbita perdia água ao ser aquecido. Durante cerca de 200 anos, as zeólitas foram essencialmente utilizadas na joalheria, devido à beleza de seus cristais.⁴

Em 1836, Jöns Jacob Berzelius (1779 – 1848) estabeleceu os conceitos e princípios da catálise em um artigo intitulado “*Some Ideas on a New Force which Acts in Organic Compounds*”,^{5,6} mas foi apenas com o advento do conceito de “peneira molecular”, estabelecido por James William McBain (1882 – 1953), que esses sólidos porosos puderam ser aplicados como adsorventes e catalisadores (Tabela 1).^{5,7} A habilidade dos materiais de reterem seletivamente moléculas por meio da exclusão por tamanho está intimamente ligada a estrutura das zeólitas.⁷

Tabela 1: Marcos históricos da catálise e das peneiras moleculares.⁸

Séc. VIII	J. I. Hayyān descreve a desidratação de álcool para produzir éter utilizando ácido sulfúrico como catalisador.
1756	A. F. Cronstedt descobre as zeólitas.
1836	J. J. Berzelius cria o termo “catálise” (em grego, <i>katalusis</i> significa dissolução).
1845	Síntese hidrotérmica de quartzo a partir de gel de sílica.
1862	St. Claire Deville faz a 1ª síntese hidrotérmica de uma zeólita: a levinita.
1895	W. Ostwald estabelece a natureza cinética da catálise.
1911	P. Sabatier sugere a existência de intermediários na superfície dos catalisadores.
1925	O. Weigel e E. Steinhoff observam o efeito de peneira molecular na chabazita.
1930	A primeira determinação de estrutura zeolítica é feita por W. H. Taylor e L. Pauling.
1932	J. W. McBain introduz o conceito de peneira molecular.
1936	Desenvolvimento do processo Houdry de craqueamento catalítico com SiO-Al ₂ O ₃ .
1938	S. Brunauer, P. H. Emmett e E. Teller descrevem um método para medir a área superficial específica.
1945	R. M. Barrer classifica as zeólitas com base em suas propriedades de peneiras moleculares.
1948	R. M. Milton sintetiza zeólitas de estrutura desconhecida na natureza.
1962	Utilização de zeólitas como catalisadores de craqueamento.
1968	Descoberta da seletividade de forma das zeólitas.
1982	Wilson sintetiza uma série de peneiras moleculares baseadas em Al e P (aluminofosfatos).
1983	A. Enichem introduz a TS-1, a primeira peneira molecular com propriedades oxirredutoras.
1985	Conversão do metanol em gasolina com a zeólita ZSM-5: processo Mobil.
1986	N. Herron sintetiza o complexo Co-salen dentro da zeólita Y via rota sintética barco na garrafa (<i>ship in a bottle</i>).
1988	M. E. Davis sintetiza a VPI-5, uma peneira molecular com poros de 12 Å.

O desenvolvimento de novas técnicas de caracterização nas últimas décadas impulsionou de forma vertiginosa o crescimento de grupos de pesquisa relacionados à síntese, caracterização e aplicação de materiais zeolíticos, vide Figura 1. Além disso, as zeólitas podem ser consideradas como um dos materiais mais importantes da indústria química, sendo utilizadas, por exemplo, como trocadores iônicos em detergentes, como adsorventes para purificação de gases, e como catalisadores no refino do petróleo.⁸

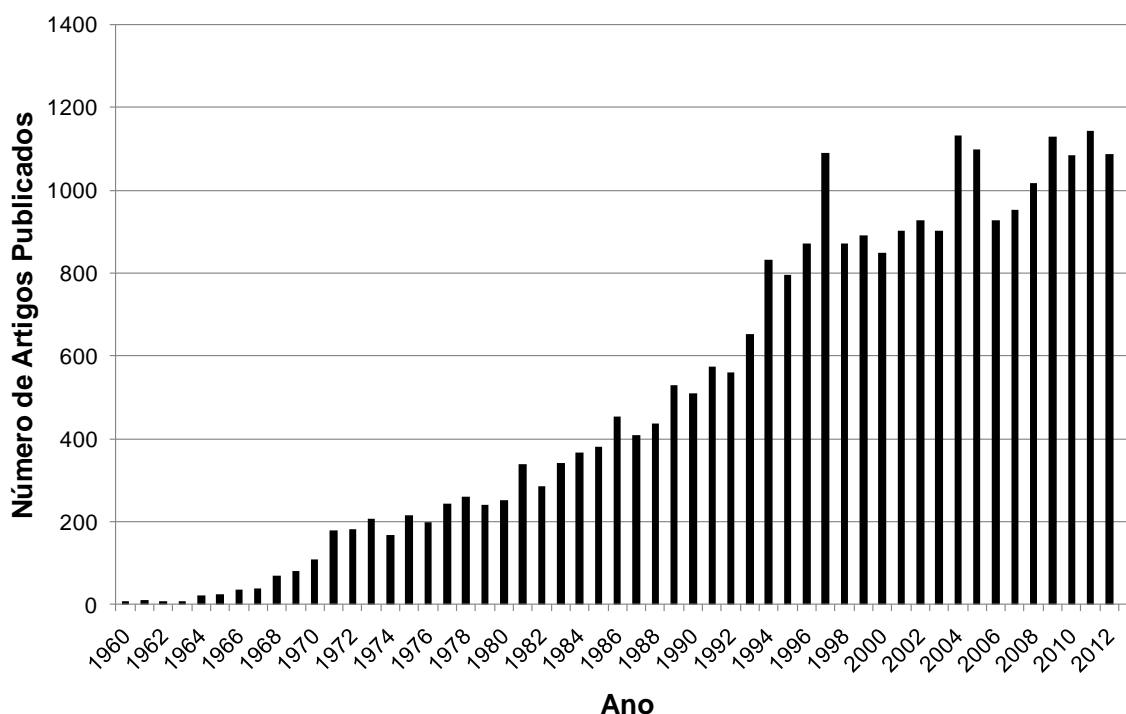
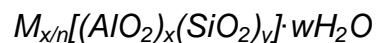


Figura 1: Número de artigos publicados por ano nas últimas décadas utilizando a palavra-chave “zeolite” no Web of Knowledge.⁹

1.1.2 Estrutura de Zeólitas

As zeólitas podem ser definidas como estruturas cristalinas baseadas num arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, etc.$) ligados por átomos de oxigênio compartilhados e com uma densidade estrutural menor que 21 átomos T por 1000 \AA^3 .^{4,10}

Nas zeólitas mais comuns, as unidades TO_4 são representadas por tetraedros de Si(IV) e Al(III). A deficiência de carga do íon alumínio faz com que a estrutura se torne carregada negativamente (AlO_4^-), sendo necessários cátions de compensação, como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc. Estes cátions, juntamente com moléculas de água, se encontram no espaço intracristalino desses materiais e estão frequentemente envolvidos em processos de troca iônica.^{3:4:7} A composição da cela unitária das zeólitas podem ser representadas pela equação abaixo:



onde n é a valência do cátion M , w o número de moléculas de água, $x+y$ o número total de tetraedros SiO_4 e AlO_4^- e y/x é a razão Si/Al, que pela regra de Loewenstein pode variar desde 1 (quando a quantidade de Si é igual a de Al) até infinito (quando não há Al).^{3:4:7:11}

Nas zeólitas, a unidade estrutural básica ou unidade primária de construção são os tetraedros de Si(IV) ou Al(III), porém é difícil a visualização de uma estrutura contínua através da combinação desses tetraedros. Em 1968, W. M. Meier propôs uma classificação estrutural das zeólitas baseada na existência de 8 unidades secundárias de construção, SBUs (do inglês *Secondary Building Units*).³ Em 1992, devido à resolução de novas estruturas zeolíticas, o número de SBUs aumentou para 20 (Figura 2).¹⁰ Cada ponto em uma SBU representa um átomo T e cada reta representa um átomo de oxigênio compartilhado.

A combinação das SBUs produzirá unidades mais complexas (e.g., pentasil, sodalita, etc.), que por sua vez darão origem às diferentes estruturas cristalinas das zeólitas, como pode ser visto na Figura 3.

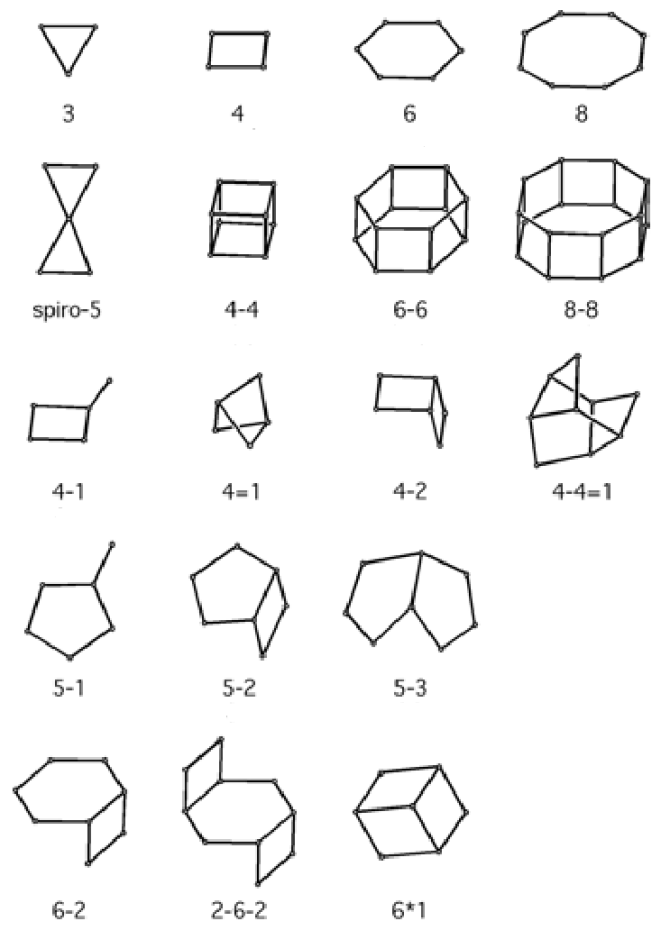


Figura 2: Unidades secundárias de construção (SBU).¹⁰

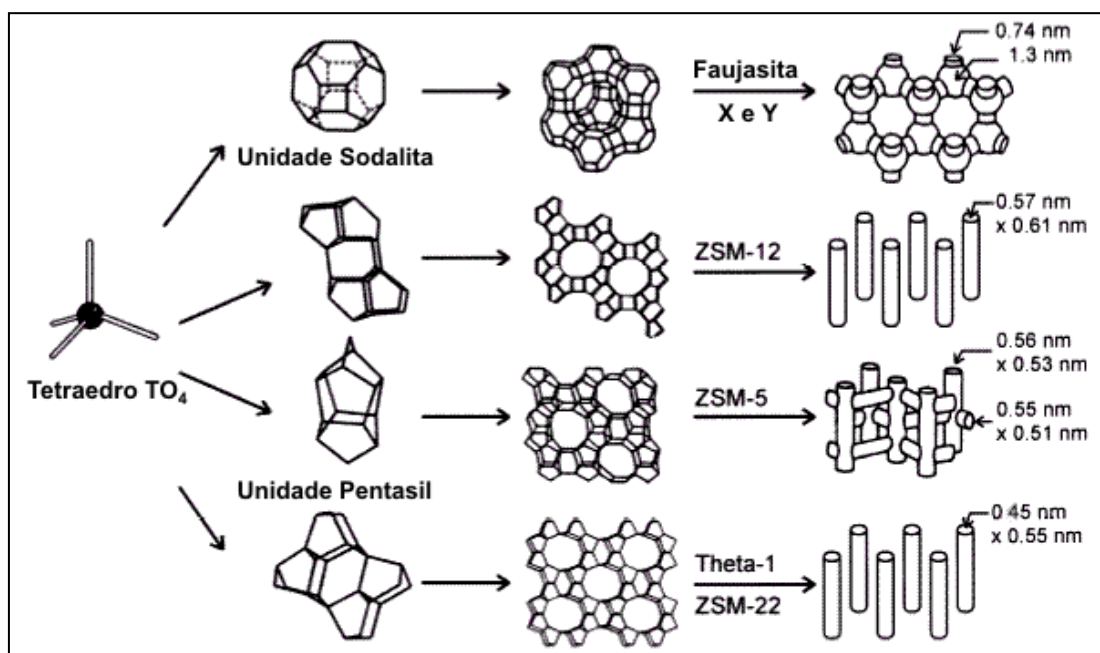


Figura 3: Estruturas, sistemas porosos e dimensões de algumas zeólitas.¹²

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares que formam um sistema microporoso com superfície interna muito maior do que sua superfície externa. Essa estrutura permite a difusão de moléculas e íons presentes no espaço intracristalino para o meio e vice-versa, sendo que este processo é limitado por vários fatores, sendo um deles o diâmetro dos poros da zeólita.³

A maior parte das zeólitas pode ser classificada em três categorias, definidas pelo número de átomos T presentes nas aberturas de seus poros:⁴

- i. Zeólitas de poros pequenos: apresentam abertura com 8 átomos T e diâmetro de 0,30 a 0,45 nm.
- ii. Zeólitas de poros intermediários: apresentam abertura com 10 átomos T e diâmetro de 0,45 a 0,60 nm.
- iii. Zeólitas de poros largos: apresentam abertura com 12 átomos T e diâmetro de 0,60 a 0,80 nm.

Para se designar as diversas estruturas zeolíticas, a IZA (*International Zeolite Association*) e a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) definiram um código representativo de 3 letras, e.g., FER (ferrierita), ERI (erionita), CHA (chabazita), etc. Este código é baseado somente na estrutura e independe da composição química do material, por exemplo, ambas as zeólitas ZSM-5 (átomos T = Si e Al) e TS-1 (átomos T = Si e Ti) apresentam estrutura do tipo MFI. Além disso, também são utilizados o hífen e o asterisco para designar estruturas interrompidas e intercrescidas, respectivamente.^{4,7,13} Alguns exemplos podem ser vistos na Tabela 2.

Tabela 2: Código e tamanho do anel para o canal principal de algumas zeólitas.

	Código	Espécie	Tamanho
Pequeno	LTA	A	8
	ERI	erionita	8
	CHA	chabazita	8
Intermediários	MFI	ZSM-5	10
	-PAR	<i>partheite</i>	10
	FER	ferrierita	10
Largos	FAU	faujasita	12
	*BEA	beta	12
	MOR	mordenita	12

As zeólitas podem ser obtidas com uma larga gama de composições, quer diretamente por síntese, quer por tratamento pós-síntese (troca iônica, desaluminização, etc.). Em adição, outros compostos ativos podem ser ancorados na superfície externa da zeólita ou introduzidos em seus canais e cavidades. Um procedimento elegante de preparação de um composto dentro da zeólita é a síntese barco na garrafa (do inglês *ship in a bottle synthesis*), onde compostos mais volumosos que os poros de uma determinada zeólita podem ser preparados *in situ* (vide Figura 4). Por estas razões, as zeólitas podem ser utilizadas como catalisadores ácidos, básicos, oxirredutores ou bifuncionais.⁴

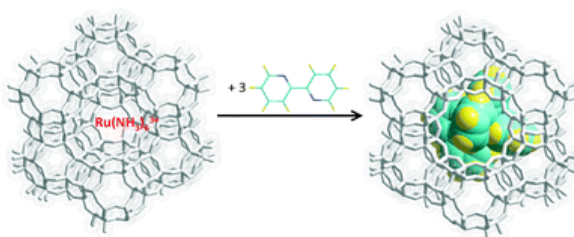


Figura 4: Síntese barco na garrafa do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ dentro da cavidade da zeólita Y.¹⁴

A maioria das reações com hidrocarbonetos e muitas das transformações com compostos funcionais são apenas catalisadas por centros protônicos. Em catálise ácida, a atividade de uma zeólita depende do número de centros protônicos e da força destes. A acidez protônica das zeólitas provém dos grupos hidroxilas em ponte, Si-O(H)-Al (Figura 5).⁴ A força desses sítios ácidos depende do ambiente em que se encontram, *i.e.*, da composição e da estrutura da zeólita. Estas definem o tamanho T-O o ângulo T-O-T das ligações.^{7,13}

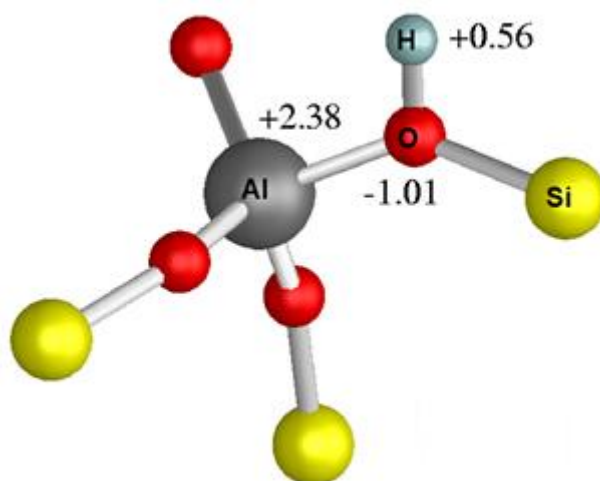


Figura 5: Distribuição de carga em um sítio ácido de Brønsted isolado.¹⁵

Como os sítios ácidos de Brønsted dependem das cargas negativas providas das espécies de Al(III) na estrutura, a composição da zeólita e, conseqüentemente, a razão Si/Al representa um importante papel nas propriedades ácidas do material.^{7,13} O número máximo de sítios ácidos de Brønsted é igual ao número de átomos de alumínio na rede. Como não pode haver átomos de alumínio adjacentes, segundo a regra de Loewenstein, o número máximo de centros protônicos é obtido com uma razão Si/Al igual a 1.¹³ No entanto, ainda não é possível se obter uma zeólita com uma razão Si/Al tão

baixa, mas mesmo em razões maiores o número de centros protônicos é menor que o previsto pela razão Si/Al devido a fenômenos de troca iônica incompleta, desidroxilação e desaluminização.⁴ Portanto, é comum na literatura a utilização de duas razões Si/Al diferentes, a da rede e a total. Sendo que esta última leva em consideração todos os átomos de silício e alumínio presentes, como por exemplo, as espécies de alumínio fora da rede ou EFAL (do inglês, *extra-framework aluminum*).

A razão Si/Al da rede de uma zeólita é um parâmetro muito importante, pois exerce uma grande influência em diversas propriedades, além da concentração e força dos sítios ácidos de Brønsted mencionados anteriormente, a razão Si/Al influencia a estabilidade térmica, hidrofobicidade, atividade catalítica e seletividade.¹⁶

1.1.3 Estabilidade de Zeólitas

A estabilidade estrutural de zeólitas é uma das propriedades mais almeçadas devido às condições que estes materiais têm que suportar na indústria.¹⁷ A temperatura de regeneração de catalisadores zeolíticos é normalmente realizada na faixa entre 550 e 600 °C^{18,19} e o estudo da estabilidade térmica de zeólitas é tema de diversos trabalhos na literatura.^{17,18,20} Com o intuito de aumentar a resistência das zeólitas, e assim, a vida útil do catalisador, as zeólitas são submetidas a processos pós-síntese de estabilização,³ tais como, troca iônica com terras raras,²⁰ desaluminização,⁷ lixiviação com soluções ácidas,²¹ tratamento hidrotérmico,^{1,22} etc.^{23,24}

A resistência das zeólitas está intimamente relacionada com os átomos de alumínio presentes na estrutura zeolítica.^{3,7,16} Stöcker²⁵ estudou a estabilidade térmica de zeólitas Y e mostrou que a perda de atividade catalítica desses

materiais, quando aplicados a processos em temperatura elevada, está associada à desidroxilação das pontes Si-O(H)-Al, responsáveis pela acidez de Brønsted das zeólitas. Macedo¹³ esquematizou as etapas de decomposição térmica de uma zeólita NH₄Y por DTA (análise térmica diferencial), vide Figura 6, evidenciando que o processo de desidroxilação ocorre na faixa entre 600 e 700 °C, com máximo em 669 °C. A estabilização da zeólita Y via tratamento hidrotérmico resultou em um aumento da temperatura de desidroxilação para a faixa entre 600 e 800 °C, com máximo em 701 °C.¹³

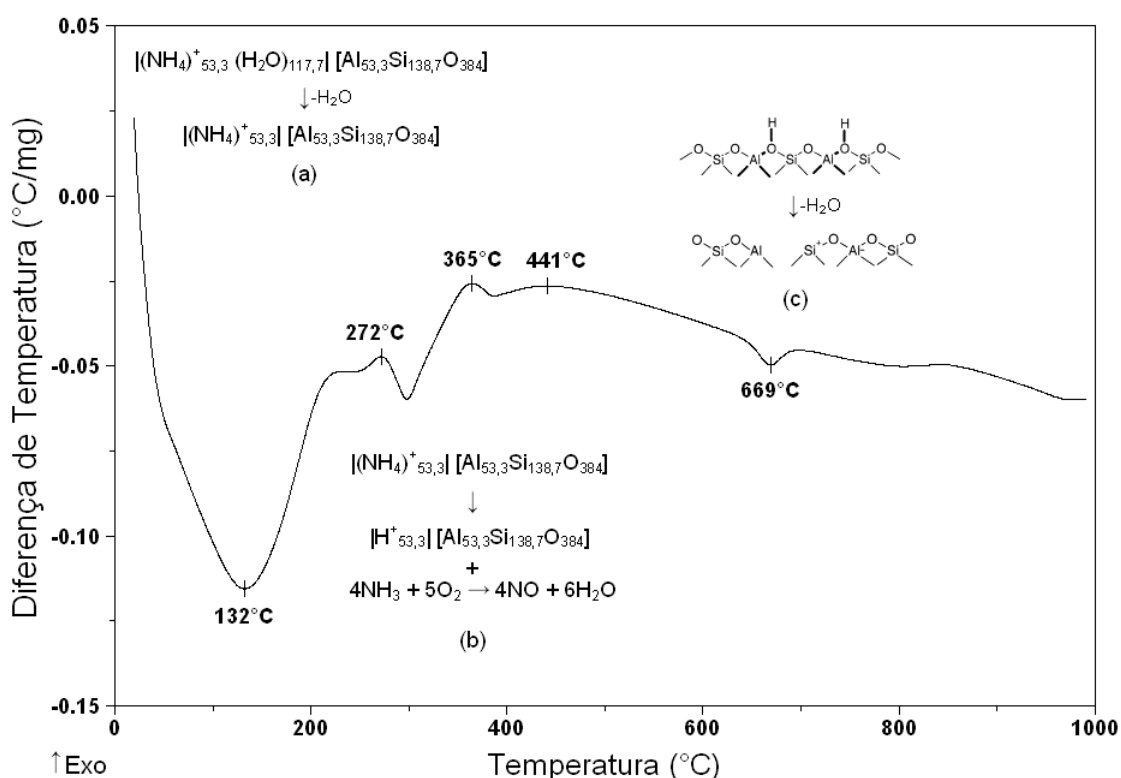


Figura 6: Curva DTA em ar sintético de uma zeólita NH₄Y: (a) dessorção de H₂O, (b) dessorção de NH₃, (c) dessorção de H₂O.¹³

Concomitantemente ao processo de desidroxilação, ocorre o rompimento das ligações O-Al-O via hidrólise dos átomos de alumínio e, conseqüentemente, a remoção do alumínio da estrutura.^{26,27} Como a reação de hidrólise pode ser catalisada por meio ácido, o estudo da estabilidade de

zeólitas com menor teor de alumínio na estrutura ou a desaluminização para gerar zeólitas desaluminizadas mais estáveis, são normalmente realizados em soluções aquosas com diferentes concentrações de ácidos, tais como, HCl, HNO₃, HC₂O₄, etc.²⁸⁻³⁰ A estabilidade das zeólitas em soluções ácidas depende das condições do processo, da razão Si/Al do material de partida e, principalmente, da estrutura da zeólita.³¹ Por exemplo, Roberge e colaboradores²¹ mostraram que as zeólitas BEA (Si/Al = 25) e MOR (Si/Al = 22) tratadas com solução 1 mol L⁻¹ de HCl mantiveram suas estruturas com alta cristalinidade apesar do aumento da razão Si/Al para 202 e 80, respectivamente. Em contrapartida, Macedo³² reportou que a desaluminização de uma zeólita Y (Si/Al = 2,2) com uma solução 0,3 mol L⁻¹ de HCl levou a uma completa destruição da estrutura zeolítica e formação de um material amorfo.

1.1.4 Zeólita Ferrierita

A ferrierita é uma zeólita natural (Figura 7) que foi descrita e nomeada em 1918 por Richard P. D. Graham em homenagem a Walter F. Ferrier, mineralogista membro do Serviço Geológico do Canadá, que coletou o material contendo a zeólita no litoral norte de Kamloops Lake, British Columbia, Canadá. A Associação Mineralógica Internacional elevou o nome ferrierita ao “status” de nome de série, que inclui três espécies com a mesma estrutura cristalina, porém com composições diferentes. Esta série é composta pela Mg-Ferrierita (material que deu nome a série), com grupo espacial *Pnmm*, pela K-Ferrierita, grupo espacial *Immm* e pela Na-Ferrierita, grupo espacial *P2₁/n*. Sendo que o Mg²⁺, K⁺ e Na⁺ são os cátions não estruturais mais abundantes, respectivamente.³³



Figura 7: Aglomerados de lâminas de Mg-ferrierita localizada em Kamloops Lake, British Columbia, Canadá.³⁴

A ferrierita é uma das zeólitas naturais com maior teor de silício, além de ser bastante rara, com cerca de 30 localidades conhecidas. Em todas as ocorrências a ferrierita está intimamente associada a outras zeólitas de alto teor de silício, geralmente mordenita e clinoptilolita.^{2,33}

A composição estrutural da ferrierita natural varia numa faixa de razão Si/Al entre 3,2 e 6,2, ocorrendo preferencialmente com magnésio como cátion de compensação.³⁵

A ferrierita pertence à família pentasil (topologia FER) e teve sua estrutura resolvida, separadamente, por Vaughan³⁶ e Kerr.³⁷ Uma representação da estrutura da ferrierita é mostrada na Figura 8.

A estrutura contém densas camadas de anéis de cinco membros interligados, perpendiculares ao eixo *a*, que são separadas por canais compostos por anéis de 6, 8 e 10 membros. O canal composto por anéis de 8 membros é perpendicular a direção [010] (eixo *b*) e intercepta os canais compostos por anéis de 6 e 10 membros que são perpendiculares a direção [001] (eixo *c*). Cavidades de 6 a 7 Å são formadas nas interseções dos canais que contêm anéis de 8 e de 10 membros, são duas cavidades por cela unitária.

Outra cavidade é formada nas interseções dos canais de 8 e de 6 membros, chamada de cavidade ferrierita, que é acessível através do canal de 8 membros.³⁵ O diâmetro livre dos canais com anéis de 10 membros, que são dois por cela unitária, é um pouco maior do que 5 Å.³⁸⁻⁴⁰

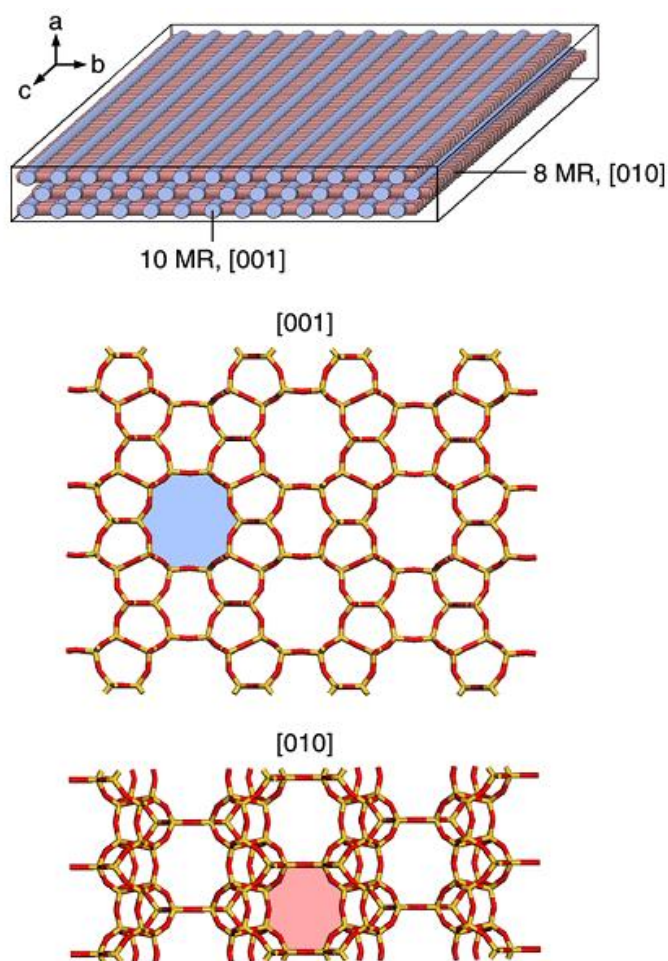


Figura 8: Estrutura da zeólita ferrierita nas direções [010] e [001]. As aberturas dos anéis de 10 e 8 membros (MR) estão destacadas.³³

A primeira preparação de uma ferrierita foi realizada acidentalmente por Coombs e colaboradores em 1959.⁴¹ Em seguida, Barrer e Marshall⁴², em 1964, sintetizaram uma zeólita que seria mais tarde identificada como a ferrierita. Kibby e colaboradores⁴⁰ reportaram a síntese de ferrierita com e sem

agentes direcionadores de estrutura. Desde então várias sínteses tem sido estudadas para a zeólita ferrierita.⁴³

A ferrierita não é utilizada industrialmente em sua forma natural devido aos defeitos estruturais presentes. Por outro lado, sua forma sintética tem sido bastante utilizada na indústria química devido ao seu desempenho catalítico em uma variedade de reações, e.g., isomerização de n-alquenos, isoalquenos e m-xilenos, craqueamento de n-parafinas, hidroisomerização de alcanos, epoxidação de estireno, desidrogenação oxidativa de propano, redução de NO_x, decomposição de N₂O, etc.³³ Dentre estas, destacam-se: (i) a decomposição de N₂O sobre zeólitas ferrieritas modificadas com F, devido a sua grande importância ambiental,⁴⁴⁻⁴⁶ (ii) a isomerização de monoterpenos, como o α-pineno, devido a sua importância industrial para produção de vários compostos comerciais, como a cânfora, o toxafeno e o acetato de isobornila,^{47,48} e (iii) a isomerização estrutural de n-buteno para produção de isobuteno, onde a zeólita ferrierita apresenta uma alta seletividade para o isômero desejado.⁴

1.2 Biocombustíveis

O biodiesel pode ser produzido a partir de vários tipos de matérias primas, por exemplo, óleos vegetais, gorduras animais, óleos usados em frituras, borra ácida derivada da produção de óleo refinado, etc.⁴⁹ Os fatores que determinam quais óleos são mais atraentes para utilização como biocombustíveis são: clima, geografia e economia local. Historicamente, vários óleos vegetais foram estudados para aplicação como combustível, dentre eles destacam-se: óleos

de palma, soja, caroço de algodão e mamona. Matérias primas de origem não vegetal também foram estudadas, como o sebo industrial e o óleo de peixe.⁴⁹

A alta viscosidade dos óleos vegetais foi inicialmente reconhecida como a maior causa para a má atomização desse combustível, resultando em problemas como a ocorrência de depósitos no motor. Uma das soluções estudadas para este problema foi a reação de transesterificação com álcoois de baixo peso molecular (e.g., metanol e etanol).^{19,49} Embora este seja o método mais utilizado e importante para produção de biodiesel, outras alternativas também vêm sendo relatadas na literatura, como por exemplo, a reação de esterificação de matérias primas com alto teor de acidez.^{13,50}

Na produção de biodiesel, as propriedades finais do combustível estão intrinsecamente ligadas às propriedades químicas e físicas dos ácidos graxos utilizados e seus respectivos ésteres.⁵¹ Uma propriedade muito importante é a estabilidade contra a oxidação do ar em condições ambientes. Ácidos graxos saturados são mais resistentes a essa oxidação enquanto ácidos graxos insaturados são facilmente oxidados.⁵¹ Esta propriedade está diretamente relacionada à estabilidade do biodiesel durante seu armazenamento por longos períodos.

Outras propriedades importantes são o número de cetano, o ponto de névoa e o ponto de fluidez. Estes dois últimos podem ser relacionados com o ponto de fusão do biodiesel, o ponto de névoa é a temperatura na qual o líquido começa a formar cristais, e o ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o líquido ainda flui.⁴⁹ Os ácidos graxos saturados apresentam ponto de fusão maior do que os insaturados^{51,52}.

Na indústria petroquímica, os hidrocarbonetos lineares são isomerizados para produzir espécies ramificadas e aumentar o número de octano.⁵² Da mesma forma, os ácidos graxos insaturados poderiam ser isomerizados para a geração de biocombustíveis derivados de ácidos graxos ramificados. No entanto, estas espécies não são uma matéria-prima abundante na natureza, tornando-o inviável para produção de biodiesel em larga escala.⁵¹ A isomerização catalítica de ácidos graxos e seus ésteres é uma tecnologia emergente que permite a conversão de cadeias longas em ramificadas.^{52,53}

Ngo e colaboradores⁵³ mostraram que a reação de isomerização do ácido oleico seguido da reação de hidrogenação, ambos com catalisadores heterogêneos, produziu ácidos graxos e seus respectivos ésteres (biodiesel) com menores valores de ponto de fluidez e ponto de névoa, vide Tabela 3.

Tabela 3: *Propriedades físicas do ácido oleico antes e depois das reações de isomerização e hidrogenação.*⁵³

Amostras	Ponto de Névoa (°C)	Ponto de fluidez (°C)
ácido oleico (AO)	12	10
AO ramificado e hidrogenado	-10	-15
ésteres de metila do AO ramificado e hidrogenado	-9	-22
ésteres de metila do AO ramificado, hidrogenado e destilado	-13	-22

Catalisadores heterogêneos, como as zeólitas, já estão sendo reportados na literatura para a produção de biodiesel contendo ésteres derivados de ácidos graxos ramificados,⁵¹⁻⁵³ e são uma solução promissora para os problemas de estabilidade encontrados para o biodiesel.

1.3 Objetivos

Por ser uma zeólita utilizada em importantes processos industriais, uma melhor compreensão das propriedades físico-químicas da zeólita ferrierita se faz necessário. O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo da estabilidade estrutural, das propriedades ácidas e da atividade catalítica de uma zeólita ferrierita comercial. Os objetivos específicos do trabalho envolveram:

- Estudo da estabilidade estrutural da zeólita ferrierita comercial em soluções ácidas de diferentes concentrações;
- Caracterização estrutural, morfológica e textural das amostras obtidas através das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise térmica (TG/DTG/DTA), análise elementar (FRX/EDX) e medidas de área superficial e porosidade;
- Estudo das propriedades ácidas da zeólita ferrierita em diferentes temperaturas de adsorção;
- Caracterização das propriedades ácidas das amostras através da adsorção gasosa de piridina e análise por FTIR e TG/DTG/DTA;
- Estudo da atividade catalítica da zeólita ferrierita na reação de isomerização do ácido oleico para subsequente produção de biodiesel.

capítulo

2

Experimental

2. METODOLOGIA

2.1 Materiais (ordem alfabética)

- Ácido clorídrico concentrado, HCl, pureza ≥ 37 %, Vetec;
- Ácido oleico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$, Vetec;
- Ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4 , pureza ≥ 95 %, Vetec;
- α -Alumina, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, pureza ≥ 99 %, Aldrich;
- Bicarbonato de sódio, NaHCO_3 , pureza $\geq 99,9$ %, JT Baker;
- Brometo de potássio, KBr, pureza $\geq 99,5$ %, Merck;
- Cloreto de sódio, NaCl, pureza $\geq 99,5$ %, Vetec;
- Clorofórmio deuterado, CDCl_3 , pureza ≥ 98 %, Cambridge Isotope Laboratories;
- Etanol (EtOH), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, pureza $\geq 99,8$ %, Vetec;
- Hélio, H_2 , pureza $\geq 99,999$ %, White Martins;
- Nitrato de prata, AgNO_3 , pureza $\geq 99,5$ %, Fluka;
- Nitrogênio, N_2 , pureza $\geq 99,999$ %, White Martins;
- Peneira molecular 3A, Aldrich (ativado em mufla a 300 °C por 4 h);
- Piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, pureza $\geq 99,5$ %, Vetec;
- Sulfato de magnésio heptahidratado, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pureza ≥ 98 %, Vetec (ativado em mufla a 300 °C por 4 h);
- Zeólita ferrierita (CP914C) na forma amoniacal (NH_4FER) foi obtida da Zeolyst International com as seguintes características: razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, área superficial = $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e 0,05% em massa de Na_2O .

2.2 Preparação e Identificação dos Catalisadores

A forma protônica da zeólita ferrierita (HFER) foi obtida através da calcinação da sua forma amoniacal (NH_4FER) a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h em mufla (FDG, modelo FDG3P-S).

A amostra calcinada foi separada em cinco partes e quatro delas foram tratadas com soluções de HCl de diferentes concentrações: 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 4,00 e 8,00 mol L^{-1} . As amostras foram preparadas a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h em balões de fundo redondo contendo 5 g de zeólita em 250 mL de solução sob agitação constante. As amostras foram então lavadas com água destilada e o resíduo de cada lavagem foi testado com solução $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 até que não se verificasse mais íons Cl^- . As cinco amostras utilizadas para o presente trabalho são:

- FER: amostra calcinada;
- FER – 0,25: amostra calcinada e tratada com solução $0,25\text{ mol L}^{-1}$;
- FER – 0,50: amostra calcinada e tratada com solução $0,50\text{ mol L}^{-1}$;
- FER – 1,0: amostra calcinada e tratada com solução $1,0\text{ mol L}^{-1}$;
- FER – 2,0: amostra calcinada e tratada com solução $2,0\text{ mol L}^{-1}$.
- FER – 4,0: amostra calcinada e tratada com solução $4,0\text{ mol L}^{-1}$.
- FER – 8,0: amostra calcinada e tratada com solução $8,0\text{ mol L}^{-1}$.

Em adição, utilizou-se o código py para identificar as amostras com piridina adsorvida e 100 ou 200 para identificar a temperatura de adsorção desta base.

Para a identificação das reações utilizou-se o nome da reação em conjunto com os numerais 1, 2, 3, 4 e 5. Ao invés de se colocar o nome do catalisador utilizado na reação será colocado um dos numerais, onde 1

substitui o nome FER, 2 substitui o nome FER – 0,25, etc. Isso foi utilizado para se simplificar os nomes utilizados. Um exemplo disso é ao se falar da isomerização 3, que é a reação de isomerização do ácido oleico utilizando-se como catalisador a amostra FER – 0,50, e da esterificação 3, que é a reação de esterificação que utiliza como reagente o produto obtido na isomerização 3.

2.3 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro da Bruker, modelo D8 Focus (Figura 9), com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å) a 40 kV e 30 mA. As análises foram realizadas de 2 a 50° a 1° min^{-1} . Os planos relativos aos picos presentes nas amostras foram identificados por comparação com um padrão de ferrierita obtido da IZA.²



Figura 9: Difratômetro da Bruker, modelo D8 Focus.⁵⁴

2.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

3. Os espectros de FTIR foram obtidos em um equipamento da Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700 (Figura 10), com resolução de 4 cm^{-1} e 128

varreduras. As amostras sólidas foram diluídas em KBr (1% m/m) e comprimidas para análise como pastilhas. As amostras líquidas foram analisadas em janelas de NaCl ou em um acessório de HATR (reflectância total atenuada horizontal) da PIKE Technologies com superfície de KRS-5 (cristal de brometo de tálio/iodeto de tálio) e ângulo de incidência de 45°.



Figura 10: *Espectrômetro de infravermelho da Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700.*⁵⁵

3.1 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)

Para a obtenção dos dados de fluorescência de raios X utilizou-se um equipamento da Shimadzu, modelo EDX-720 (Figura 11), que analisa a faixa de elementos que vai do sódio ($_{11}\text{Na}$) ao urânio ($_{92}\text{U}$) e que tem ródio (Rh) como fonte de raios X. As amostras foram analisadas sob vácuo utilizando o método qualitativo-quantitativo (Quali-Quanti).



Figura 11: *Equipamento de FRX/EDX da Shimadzu, modelo EDX-720 Shimadzu.*⁵⁶

3.2 Análise Térmica (TG/DTG/DTA)

Para a obtenção das curvas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) foi utilizado um equipamento da TA Instruments, modelo 2960 Simultaneous DSC-TGA (Figura 12). As amostras foram analisadas da temperatura ambiente até 1000 °C (10 °C min⁻¹), sob fluxo de N₂ (100 mL min⁻¹) e utilizando α-alumina como referência.



Figura 12: Equipamento de TG/DTG/DTA da TA Instruments, modelo 2960 Simultaneous DSC-TGA.⁵⁷

3.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Para a obtenção dos espectros de RMN foi utilizado um equipamento da Varian, modelo Mercury Plus de 7,05 T (Figura 14), equipado com sondas CP/MAS de 7 mm (para ²⁹Si e ²⁷Al) e sondas ATB e SW de 5 mm (para ¹H).

Os espectros de ²⁷Al (78,17 MHz) foram obtidos com rotação no ângulo mágico (RAM) a 6 KHz, intervalo entre pulsos de 0,4 s, duração de pulso de 1 µs (π/20) e 6000 varreduras. A referência dos espectros foi o [Al(H₂O)₆]³⁺. Os espectros de ²⁹Si (59,60 MHz) foram obtidos com rotação no ângulo mágico

(RAM) a 3 KHz, intervalo entre os pulsos de 20 s, duração de pulso de 5,5 μ s ($\pi/2$) e 500 varreduras. A referência dos espectros foi o TMS.

A razão Si/Al da rede foi calculada a partir dos espectros de RMN de ^{29}Si ou ^{27}Al de acordo com as Equações 1 e 2, respectivamente:

$$\left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}}\right)_{\text{rede}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 0,25n [I_{\text{Si}(n\text{Al})}]} \quad (\text{Equação 1})$$

onde, $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$ é a intensidade do sinal relativo ao ambiente de Si ligado a n átomos de Al.^{4,7,13}

$$\left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}}\right)_{\text{rede}} = \left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}}\right)_{\text{total}} \left[\frac{(I_{\text{Al}_{\text{T}_d}} + I_{\text{Al}_{\text{EFAL}}})}{I_{\text{Al}_{\text{T}_d}}} \right] \quad (\text{Equação 2})$$

onde, $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{total}}$ é a razão dos valores de silício e alumínio obtidos por FRX/EDX e I é a intensidade relativa dos sinais de alumínio tetraédrico da rede (Al_{T_d}) e alumínio fora da rede (Al_{EFAL}).^{7,13}

Os espectros de ^1H (300 MHz) foram obtidos com duração do pulso de 4,9 μ s ($\pi/4$), intervalo entre pulsos de 1,36 s e 16 varreduras. A referência dos espectros foi o tetrametilsilano (TMS).



Figura 13: Equipamento de RMN da Varian, modelo Mercury Plus.⁵⁸

3.4 Análise Textural

Para o estudo da área superficial e textura de poro das amostras foram feitas isotermas de adsorção, na qual é medido a quantidade de N_2 gasoso fisissorvido na amostra a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. O equipamento utilizado para as medidas foi um ASAP 2020 da Micromeritics (Figura 14).

Para a realização dos experimentos as amostras foram secas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h sob vácuo, para que se fosse retirado água e gases adsorvidos na amostra in situ, após isso o equipamento injeta N_2 no recipiente contendo a amostra e aguarda o sistema atingir o equilíbrio, calculando a quantidade adsorvida.



Figura 14: Equipamento de análise textural da Micromeritics, modelo ASAP 2020.⁵⁹

3.5 Adsorção de Piridina

Para a adsorção de piridina em fase gasosa foi utilizado um sistema elaborado no Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília (Figura 15).¹³ As amostras foram secas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h sob fluxo de N_2 . Em seguida, o sistema foi resfriado até $100\text{ }^\circ\text{C}$ ou $200\text{ }^\circ\text{C}$ e foi feito um fluxo de piridina (py)

diluída em N_2 durante 1 h. Após esta etapa, as amostras foram mantidas a 150 °C sob fluxo de N_2 durante 1 h para remoção de piridina fisicamente adsorvida.



Figura 15: Sistema de adsorção de piridina em fase gasosa.

3.6 Ensaio Catalítico

3.6.1 Reação de Isomerização do Ácido Oleico

A reação de isomerização do ácido oleico foi realizada em um reator de batelada com atmosfera de N_2 de acordo com o procedimento abaixo.

Em uma câmara seca com atmosfera de N_2 , 5,00 g de ácido oleico foram adicionadas a um copo de teflon contendo 0,50 g (10% em massa de catalisador em relação ao ácido oleico) da zeólita FER ativada (300 °C por 2 h). O copo de teflon foi então colocado em um reator de batelada de aço inoxidável (Figura 16) e acoplado a um sistema de controle de temperatura e agitação (Berghof, modelo HR-200), vide Figura 17. A reação foi realizada numa temperatura interna de 150 °C por 24 h e agitação de 1000 rpm. Ao final desta etapa, o sistema foi resfriado e o catalisador foi separado por centrifugação após a adição de etanol ao sistema para reduzir a viscosidade. A

parte líquida foi colocada em um rotoevaporador (Büchi, modelo RE 120) a 70 °C sob vácuo por 40 min e seco com sulfato de magnésio anidro (MgSO_4). A formação dos produtos foi verificada por RMN de ^1H e FTIR/HATR.



Figura 16: Copo de teflon e reator de aço inoxidável utilizado para as reações de isomerização.



Figura 17: Sistema de controle de temperatura e agitação da Berghof (modelo HR-200).

A conversão total (%C) obtida na reação de isomerização foi calculada por RMN de ^1H de acordo com Equação 3:

$$\%C = 100 - [(R_p/R) \times 100] \quad (\text{Equação 3})$$

onde, R é a razão entre as áreas integradas dos hidrogênios dos carbonos da dupla ligação e dos hidrogênios do carbono alfa ($I_{HC=CH}/I_{\alpha-CH_2}$) do ácido oleico; e R_p é a razão $I_{HC=CH}/I_{\alpha-CH_2}$ após a reação. A área integrada do carbono alfa foi utilizada como padrão interno. Para a determinação da percentagem de lactonas formadas ($\%L$) substituiu-se os valores de $I_{HC=CH}$ na Equação 3 pelas áreas integradas dos hidrogênios dos grupos CH_2 ligados aos carbonos da dupla ligação ($I_{CH_2CH=HCCH_2}$).

Para a determinação da percentagem de formação das espécies ramificadas ($\%R$), utilizou-se os dados gerados por RMN de 1H na Equação 4:

$$\%R = [2(I_{CH_3} - 3)]/3I_{\alpha-CH_2} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

onde, I_{CH_3} e $I_{\alpha-CH_2}$ são as áreas integradas dos hidrogênios dos grupos CH_3 e $\alpha-CH_2$. Os números 2 e 3 multiplicando as áreas estão relacionados aos hidrogênios do carbono alfa e do grupo metila, respectivamente. Já o número 3 sendo subtraído da área I_{CH_3} está associado aos hidrogênios já presentes no grupo CH_3 terminal do ácido oleico.

3.6.2 Esterificação dos Produtos da Reação de Isomerização

Os produtos obtidos da reação de isomerização foram esterificados com etanol (previamente seco com peneira molecular 3A ativada) utilizando H_2SO_4 concentrado como catalisador. A reação foi realizada em um balão de fundo redondo de 50 mL numa proporção de 1:30 (produto:etanol) e 10% em massa de H_2SO_4 em relação ao produto. O sistema foi mantido sob agitação constante em condições de refluxo (70 °C) por 4 h (Figura 18). A reação foi então resfriada, neutralizada com solução 5% de $NaHCO_3$, lavada com solução 5%

de NaCl e seco sobre MgSO₄ anidro. O produto foi analisado por RMN de ¹H e por FTIR/HATR.

A determinação da conversão (%C_{bio}) do produto da reação de isomerização em ésteres de etila (biodiesel) foi calculada por RMN de ¹H de acordo com a Equação 5:

$$\%C_b = (I_{CH_2}/I_{\alpha-CH_2}) \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

onde, I_{CH_2} e $I_{\alpha-CH_2}$ são as áreas integradas dos hidrogênios do grupo CH₂ do éster e do α-CH₂, respectivamente.



Figura 18: Sistema de refluxo utilizado para as reações de esterificação.

capítulo

3

Resultados
&
Discussão

4. RESULTADOS & DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da Estabilidade Estrutural da Zeólita FER

Técnicas de caracterização estrutural, morfológica e textural foram utilizadas para verificar a estabilidade da zeólita ferrierita tratada com soluções de HCl com diferentes concentrações.

4.1.1 Análise Térmica (TG/DTG)

A estabilidade térmica da zeólita NH_4FER foi estudada por TG/DTG (Figura 19), onde se pode observar três etapas principais de perda de massa: (i) dessorção de água adsorvida da temperatura ambiente até aproximadamente 300 °C; (ii) dessorção de amônia de 300 a 600 °C; e (iii) dessorção de água proveniente da desidroxilação das pontes Si-O(H)-Al entre 600 e 1000 °C, com máximo em aproximadamente 800 °C. Os dados obtidos por TG/DTG estão de acordo com o reportado por Cruciani⁶⁰, onde determinou-se que a temperatura de estabilidade da estrutura da FER é superior a 810 °C.

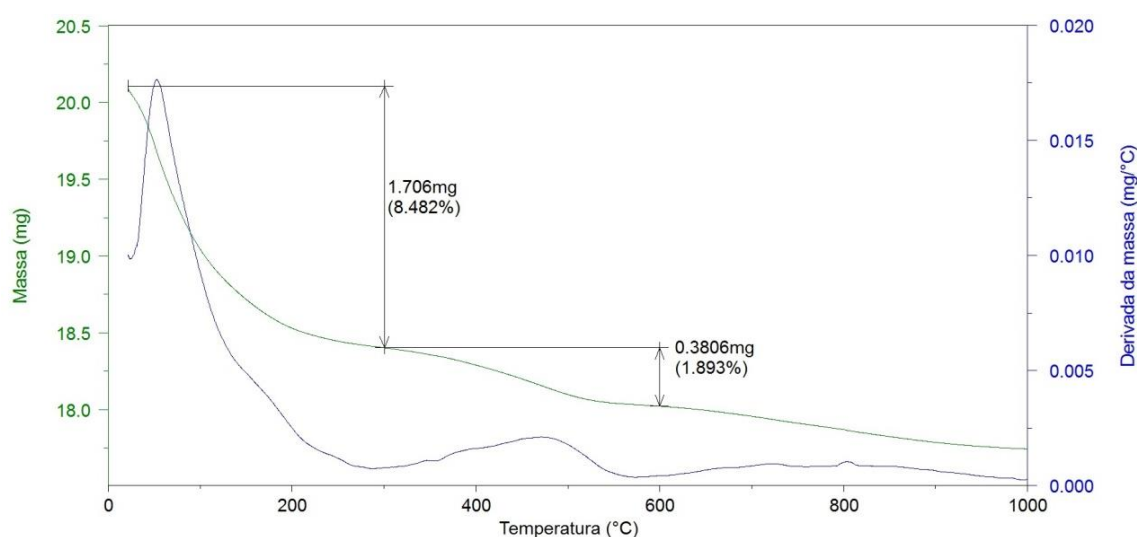


Figura 19: Curvas de decaimento de massa e derivada de massa com o aquecimento da amostra NH_4FER até 1000°C em atmosfera de N_2 .

A Figura 20 exibe a temperatura de desidroxilação de diversas zeólitas, mostrando que, dentre elas, a zeólita ferrierita apresenta uma maior estabilidade térmica. A maior estabilidade das zeólitas FER e MOR está relacionada à estrutura desses materiais.⁶¹ Ambas as zeólitas pertencem à família pentasil e, segundo Cruciani⁶⁰, apresentam baixos valores de variação do ângulo T-O-T durante o aumento de temperatura, sendo que a zeólita ferrierita apresenta a menor variação, vide Anexo A (Figura A1).

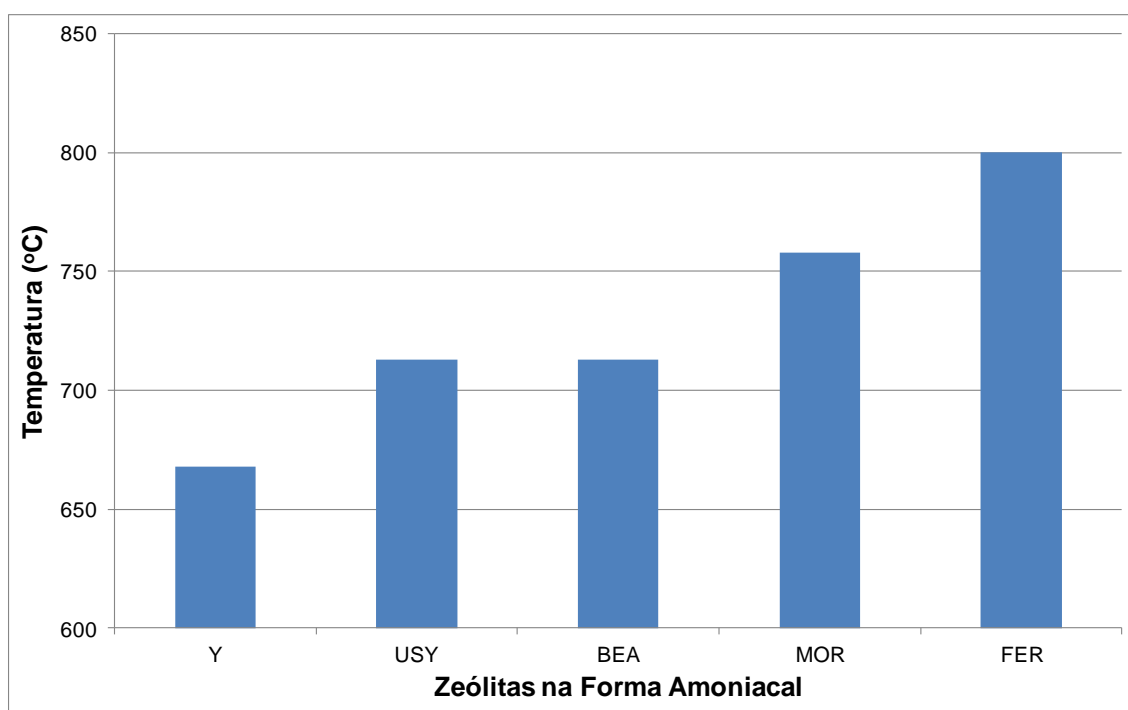


Figura 20: Temperatura máxima de desidroxilação de diversas zeólitas na forma amoniacal.

4.1.2 Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas utilizando-se o método do esfregaço, que tende a orientar planos das amostras e dificultar a análise quantitativa. Desse modo, a discussão sobre os dados de DRX será limitada à

identificação dos planos da zeólita ferrierita e a uma análise qualitativa das amostras submetidas ao tratamento ácido para os estudos de estabilidade.

As Figuras 21 e 22 mostram os difratogramas de uma amostra padrão da IZA² e da amostra FER, respectivamente.

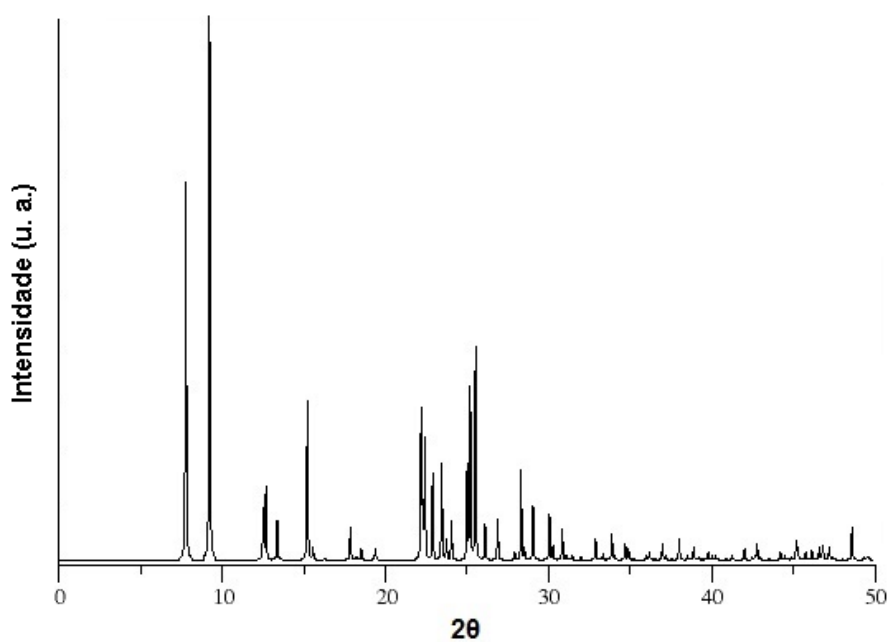


Figura 21: Difratograma de raios X de uma zeólita ferrierita (padrão IZA).²

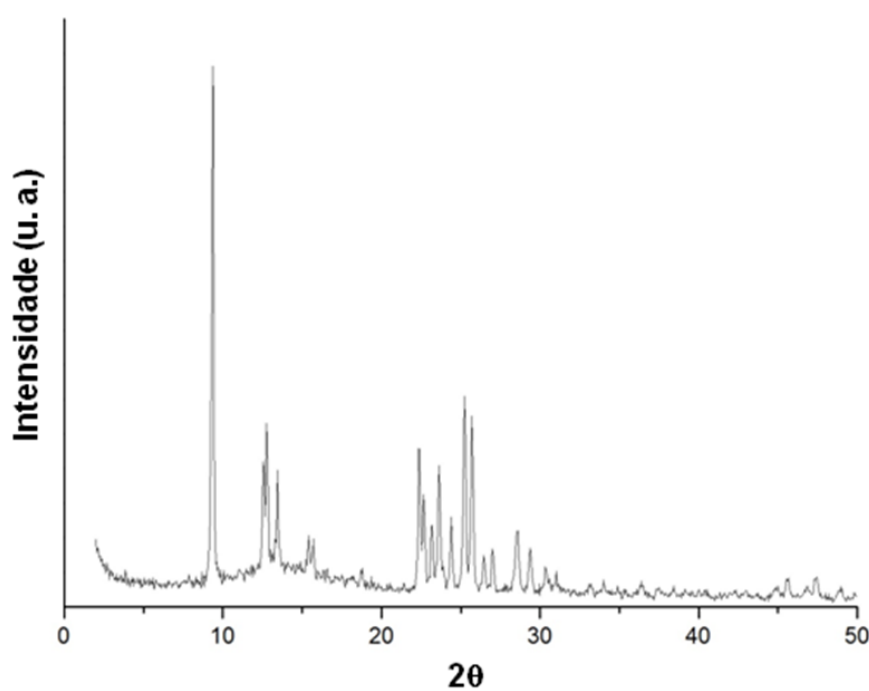


Figura 22: Difratograma de raios X da amostra FER.

Ao se comparar os dois difratogramas pode-se notar a ausência do primeiro pico do padrão IZA na amostra FER. Este pico está relacionado à reflexão [110] e só é encontrado em algumas ferrieritas naturais.⁴⁰ O segundo pico do padrão IZA e o primeiro da amostra FER, reflexão [200], é o pico mais intenso em ambos os difratogramas. Simulações de DRX de zeólitas ferrieritas naturais associam a reflexão [110] com cátions $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ocupando cavidades da estrutura da zeólita.³³

A Figura 23 exibe as reflexões [hkl] referentes aos picos característicos da zeólita ferrierita. A Figura foi dividida em duas regiões para facilitar a visualização.

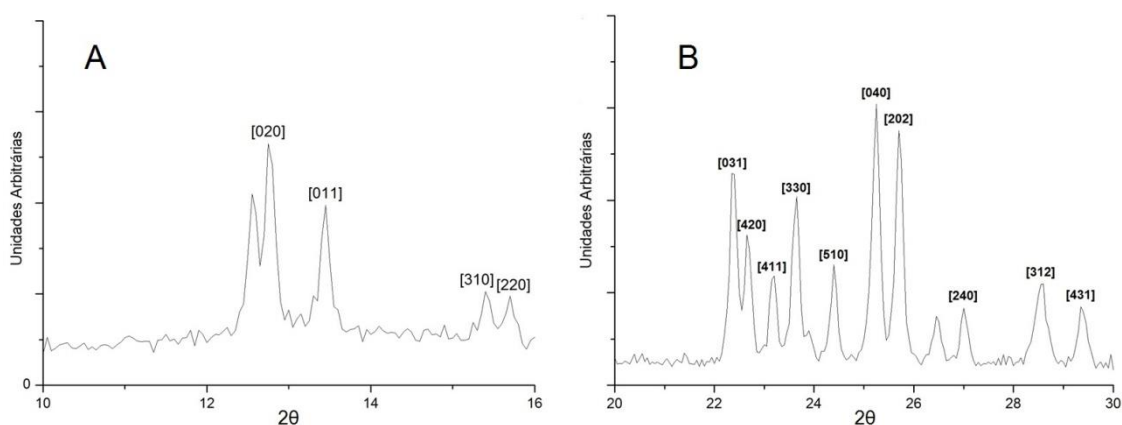


Figura 23: Região ampliada do difratograma da amostra FER, com os planos característicos da zeólita, nas regiões de 2θ de $10\text{-}16^\circ$ (A) e $20\text{-}30^\circ$ (B).

A verificação da manutenção da estrutura das amostras foi feita comparando-se os difratogramas e verificando a presença das reflexões: [200], [020], [011], [310], [220], [031], [420], [411], [330], [510], [040], [202], [240], [312] e [431].^{28,40} Nos difratogramas de raios X das amostras submetidas ao tratamento ácido, Figura 24, é possível observar que o tratamento não afetou as amostras, já que foi possível verificar todas as reflexões utilizadas na

comparação. A redução das intensidades apresentado pela FER – 2,0 está relacionada ao método de preparação da amostra, visto que o tratamento da zeólita ferrierita com concentrações de HCl mais altas (FER – 4,0 e FER – 8,0) mantiveram o padrão de difração. Rachwalik e colaboradores²⁸ mostraram que a perda de cristalinidade é bem menor que 10% para amostras de ferrieritas tratadas com soluções de HCl de concentrações similares ao presente trabalho e que um máximo de perda de cristalinidade de 17% foi obtido com uma solução de 10 mol L⁻¹.

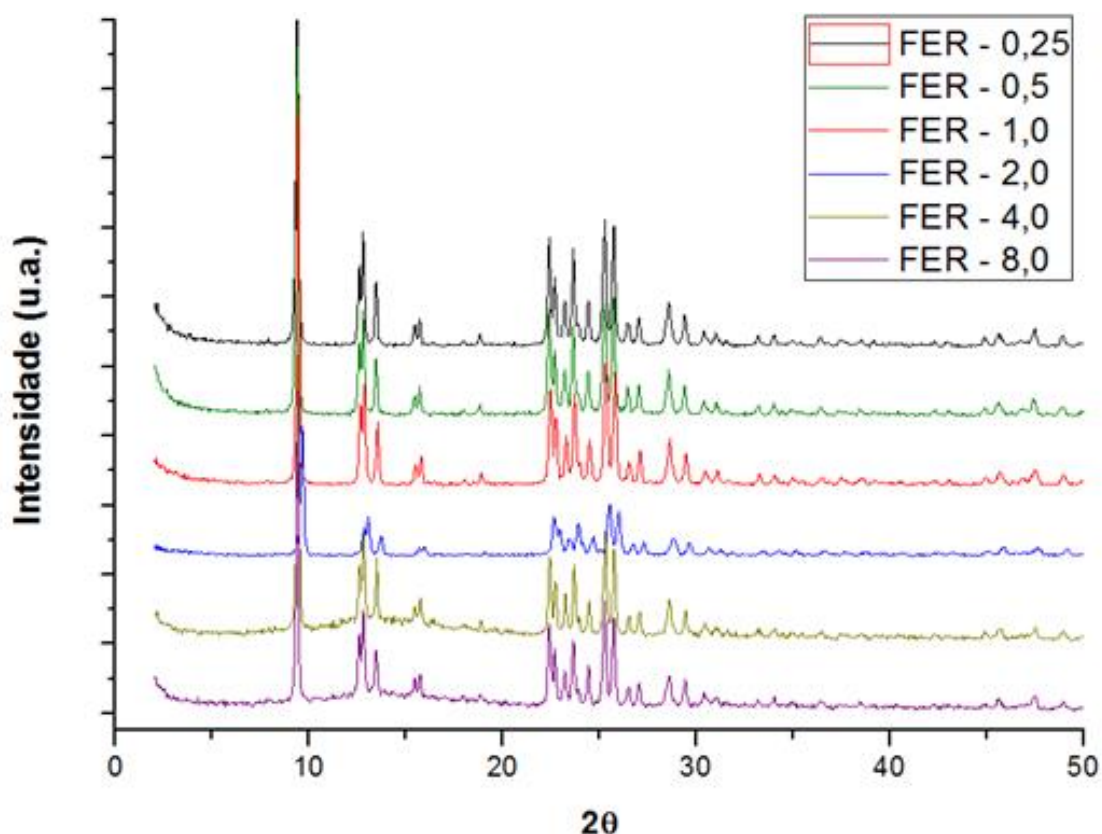


Figura 24: Difrátogramas de raios X das amostras de zeólita ferrierita submetidas ao tratamento com HCl em diferentes concentrações.

4.1.3 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)

A fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDX) permitiu determinar a quantidade total de Si e Al nas amostras, possibilitando o cálculo

da razão $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{total}}$ das zeólitas. Os resultados obtidos por FRX/EDX (Tabela 4) mostraram que os tratamentos com HCl retiraram apenas uma pequena quantidade de alumínio da estrutura. A razão $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{total}}$ da zeólita FER é $7,70 \pm 0,03$ e o valor máximo obtido com os tratamentos ácidos foi de $7,91 \pm 0,03$.

A análise por FRX/EDX mostrou que a zeólita ferrierita utilizada neste trabalho foi resistente frente à desaluminização, o que está em concordância com os dados de DRX. No entanto, a razão Si/Al determinada por esta técnica leva em consideração tanto o alumínio na rede cristalina quanto as espécies de alumínio que se encontram fora da rede cristalina (espécies EFAL). A determinação apenas dos átomos de Si(IV) e Al(III) presentes na rede zeolítica, para calcular a razão $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{rede}}$, foi realizado por RMN de ^{27}Al e ^{29}Si e fornece um melhor parâmetro para identificar a estabilidade da zeólita ferrierita.

Tabela 4: Resultados da análise de fluorescência de raios X das amostras de ferrierita.

Amostras	SiO ₂ (%m/m) ^a	Al ₂ O ₃ (%m/m) ^a	Si/Al (m/m)	Si/Al (mol/mol) ^b
FER	81,1	8,9	9,1	7,70
FER – 0,25	81,4	8,8	9,2	7,82
FER – 0,50	81,2	8,7	9,3	7,91
FER – 1,0	80,5	8,6	9,3	7,91
FER – 2,0	81,3	8,7	9,3	7,91
FER – 4,0	82,1	8,9	9,2	7,82
FER – 8,0	81,9	8,9	9,3	7,85

^aPercentagem mássica. ^bO desvio padrão (σ) calculado para a razão Si/Al obtida é de 0,03.

4.1.4 Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido de ^{29}Si e de ^{27}Al (RMN ^{29}Si e ^{27}Al)

A RMN de ^{29}Si e ^{27}Al foi utilizada para a determinação quantitativa da distribuição dos diferentes ambientes $\text{Si}(\text{OSi})_{4-n}(\text{OAl})_n$ e diferentes coordenações do átomo de Al, respectivamente. Ambas as análises permitem o cálculo da relação Si/Al intrarreticular.³

Numa rede tridimensional $\text{Si}(\text{OSi})_4$, a substituição de átomos de Si por Al provoca um deslocamento no espectro de RMN, cerca de 5 ppm para cada átomo substituído, porém este deslocamento não depende somente dos átomos de Al, mas também depende do ângulo TOT.^{4,13} A Figura 25 mostra o espectro de RMN de ^{29}Si da zeólita analcita, onde é possível verificar o deslocamento provocado pela substituição dos átomos de silício por alumínio.

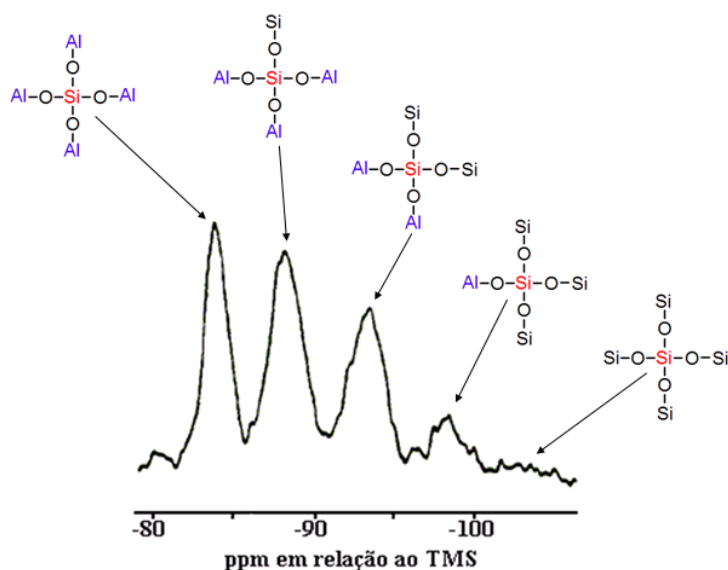


Figura 25: Espectro de RMN de ^{29}Si da zeólita analcita.¹³

O espectro de RMN de ^{29}Si para a ferrierita consiste na superposição de sinais de silício em posições cristalograficamente não equivalentes (T_A e T_B). A Figura 26 permite ver que os átomos de alumínio distribuídos na estrutura da

ferrierita estão nas posições $T_{1,1}$, $T_{1,10}$, $T_{2,2}$, $T_{2,4}$, $T_{2,9}$ e $T_{2,11}$. Os átomos de silício, nas posições T_A e T_B , são aqueles perto dos átomos de alumínio $T_{1,1}$, $T_{1,10}$ e $T_{2,2}$ e $T_{2,11}$ (Figura 26a) e $T_{1,1}$, $T_{1,10}$, $T_{2,4}$ e $T_{2,9}$ (Figura 26b), respectivamente.⁴⁸

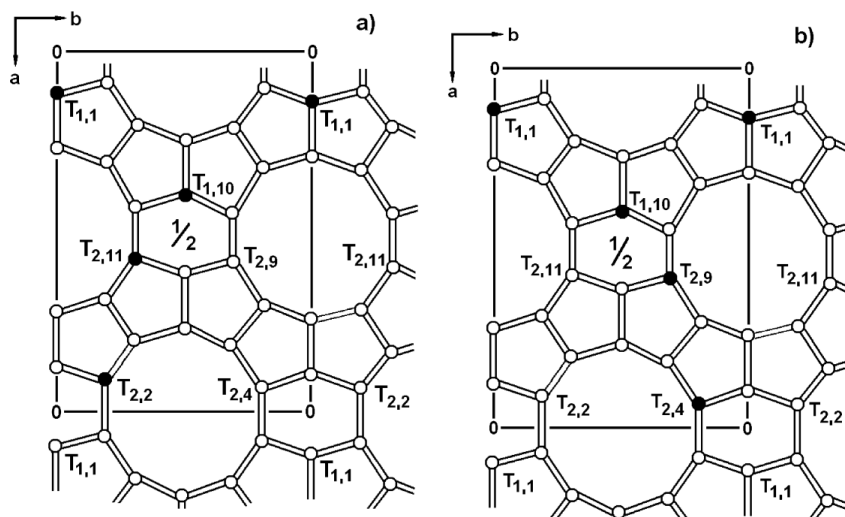


Figura 26: Modelo de distribuição dos átomos de Al na estrutura da ferrierita.⁴⁸

O espectro de RMN de ^{29}Si da zeólita ferrierita foi deconvoluído para identificar os diferentes ambientes $\text{Si}(\text{OSi})_{4-n}(\text{OAl})_n$ (Figura 27).

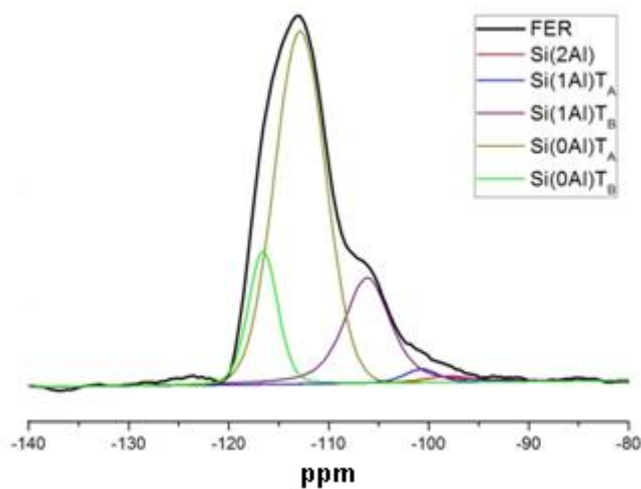


Figura 27: Espectro de RMN de ^{29}Si da amostra FER e a respectiva deconvolução.

Três possíveis ambientes de Si foram observados para a zeólita ferrierita:²⁸ (i) o ambiente Si(0Al) apresenta dois sinais, um em 116 ppm e outro em 113 ppm; (ii) o ambiente de Si(1Al) também mostra dois sinais, um em 106 ppm e o outro em 101 ppm; e (iii) o ambiente Si(2Al) exibe um pequeno sinal em 98 ppm. Os espectros de RMN de ²⁹Si das amostras tratadas com HCl estão no Anexo B (Figura B1). A Tabela 5 mostra os valores de (Si/Al)_{rede} calculados com as áreas dos ambientes deconvoluídos na Equação 1 (vide seção Experimental).

Tabela 5: Resultado dos cálculos da razão Si/Al da rede através dos dados de RMN de ²⁹Si e ²⁷Al.

Razão Si/Al da rede		
Amostra	RMN de ²⁹ Si	RMN de ²⁷ Al
HFER	16,0	7,7
FER – 0,25	15,5	7,8
FER – 0,50	14,9	7,9
FER – 1,0	15,3	7,9
FER – 2,0	16,2	7,9

Rachwalik e colaboradores⁴⁸ demonstraram que os átomos de alumínio que são vizinhos aos átomos de silício na posição T_B são preferencialmente retirados da estrutura durante o processo de desaluminização, pois estão localizados nos anéis de 10 membros que formam os canais principais da zeólita. Já os átomos de alumínio próximos aos átomos de Si da posição T_A são mais resistentes à desaluminização, pois estão localizados nos anéis de 5

e 6 membros, diminuindo a possibilidade de ataque pelo HCl. Embora os valores obtidos por RMN de ^{29}Si indiquem a remoção de átomos de alumínio da estrutura, a análise de RMN de ^{27}Al , que permite diferenciar átomos de Al coordenados tetraedricamente (dentro da rede, sinal em ~ 50 ppm) e octaedricamente (fora da rede, sinal em ~ 0 ppm),³ mostraram apenas a presença de Al tetraédrico em todas as amostras (Figuras 28 e 29). Este resultado está de acordo com o trabalho de Rachwalik e colaboradores²⁸, onde amostras tratadas com soluções de HCl com concentrações iguais ou superiores às utilizadas no presente trabalho apresentaram apenas o sinal relativo ao Al tetraédrico.

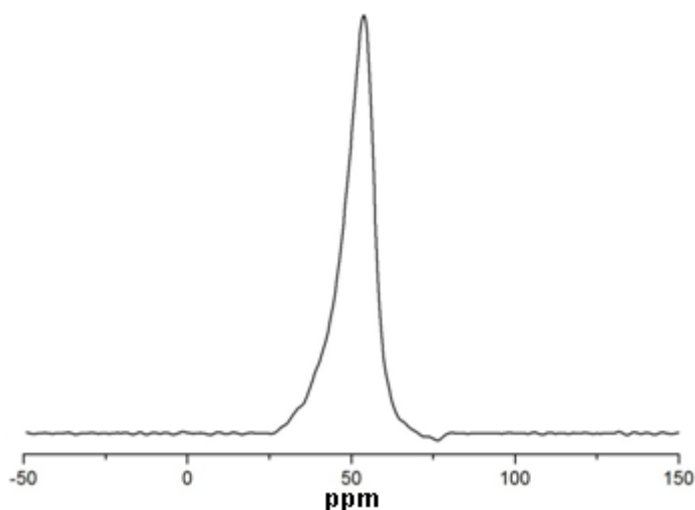


Figura 28: Espectro de RMN de ^{27}Al da amostra FER.

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos ao se fazer os cálculos da $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{rede}}$ das amostras através dos dados de RMN de ^{27}Al e da Equação 2 (vide seção experimental). A mesma tendência observada para as amostras tratadas com HCl até $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ é esperada para as amostras FER – 4,0 e FER – 8,0.²⁸

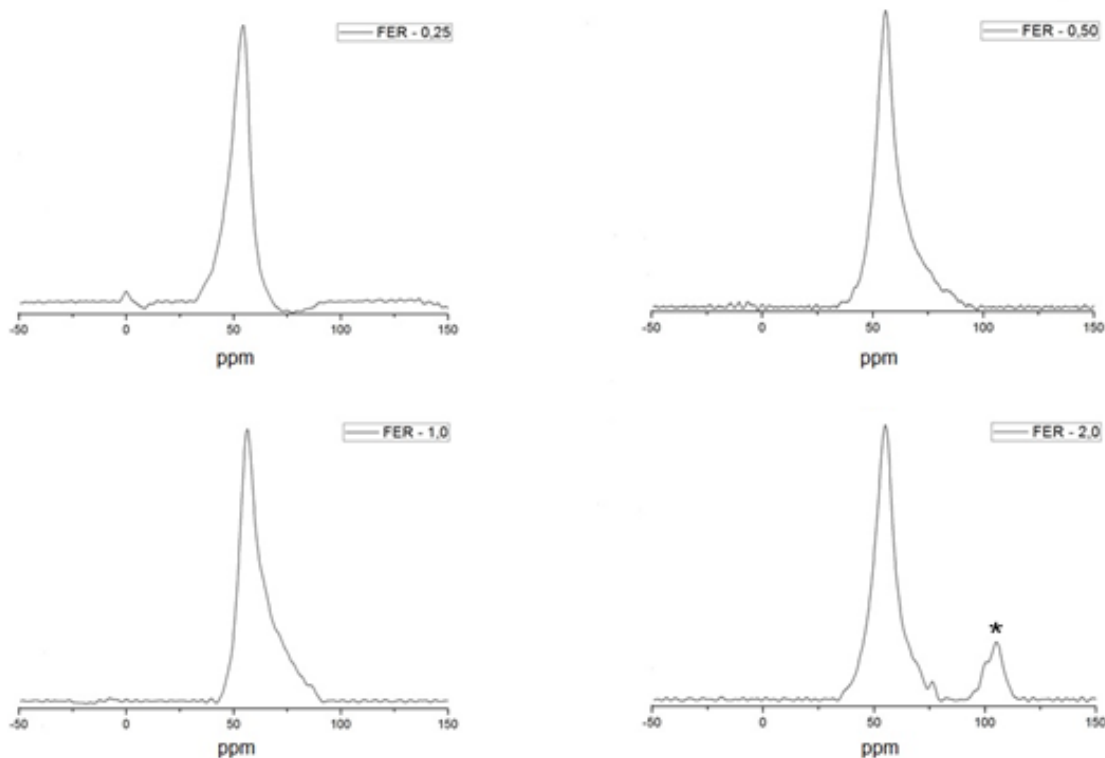


Figura 29: Espectro de RMN de ^{27}Al das amostras FER - 0,25; FER - 0,50; FER - 1,0 e FER - 2,0. O sinal marcado com (*) na amostra FER - 2,0 está relacionado a interferência do rotor utilizado para o experimento de RMN.

A discrepância observada entre os dados de RMN de ^{29}Si e ^{27}Al está relacionada com as limitações da técnica de RMN de ^{29}Si quando aplicada a zeólitas com alto teor de silício. Para que a Equação 1 seja válida são necessários pelo menos dois picos resolúveis e uma razão Si/Al entre 1,0 e 3,0, pois a medida que a razão Si/Al aumenta, o espectro de RMN de ^{29}Si tende a apresentar apenas um pico.⁶² Além disso, outros ambientes Si(nAl) dos diferentes sítios cristalográficos podem não ter sido deconvoluídos. Como os espectros de RMN de ^{27}Al não evidenciaram espécies EFAL, pode-se assumir que todos os átomos de Al estão na rede. De modo que a aplicação da Equação 2 resultou nos mesmos resultados obtidos por FRX/EDX para a razão $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{total}}$.^{57,63}

A quantidade de átomos de alumínio por cela unitária ($Al_{c.u.}$) da zeólita ferrierita utilizada por Rachwalik e colaboradores⁴⁸ para os cálculos cristalográficos da Figura 26 foi de 4 $Al_{c.u.}$. Os dados de FRX/EDX da Tabela 4 ou os de RMN de ^{27}Al na Tabela 5 indicam que as amostras deste trabalho apresentam valores similares ao reportado Rachwalik e colaboradores⁴⁸. As fórmulas abaixo mostram a composição das celas unitárias das amostras e evidenciam que o valor máximo de conteúdo de alumínio removido foi de 0,10 por cela unitária, indicando que a zeólita ferrierita é estável na faixa de concentração de HCl utilizada (0,25 a 8,00 mol L⁻¹). Com base nos valores abaixo foi possível calcular o número de sítios ácidos Brønsted em um grama da zeólita ferrierita para os estudos de acidez.

- FER: $H_{4,14}Al_{4,14}Si_{31,86}O_{72}$
- FER – 0,25: $H_{4,09}Al_{4,09}Si_{31,91}O_{72}$
- FER – 0,50: $H_{4,08}Al_{4,08}Si_{31,92}O_{72}$
- FER – 1,0: $H_{4,04}Al_{4,04}Si_{31,96}O_{72}$
- FER – 2,0: $H_{4,04}Al_{4,04}Si_{31,96}O_{72}$
- FER – 4,0: $H_{4,08}Al_{4,08}Si_{31,92}O_{72}$
- FER – 8,0: $H_{4,07}Al_{4,07}Si_{31,93}O_{72}$

4.1.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho permite analisar vibrações estruturais internas dos tetraedros TO_4 , insensíveis a modificações estruturais, e vibrações relacionadas às ligações entre os tetraedros, estes são sensíveis a modificações estruturais.³

Ao se analisar a região de 300 a 1300 cm^{-1} se obtêm informações importantes sobre modificações estruturais.^{3,62} Um espectro de infravermelho de uma zeólita apresenta algumas bandas características como: (i) estiramentos assimétricos dos tetraedros TO_4 em 1250 – 1000 cm^{-1} ; (ii) estiramentos simétricos dos tetraedros TO_4 em 750 – 650 cm^{-1} ; e (iii) vibrações relacionadas aos anéis em 500 – 400 cm^{-1} .³⁵ A posição das bandas no espectro depende da composição da rede zeolítica, de forma que quanto menor a razão Si/Al da rede, maior a diminuição das frequências de ligação. Isto se deve ao fato de a ligação Al-O ser maior que a Si-O e de o Al ser mais eletronegativo que o Si.⁴ A Figura 30 mostra o espectro de infravermelho da amostra FER e a Figura 31 exhibe os espectros das amostras submetidas ao tratamento ácido.

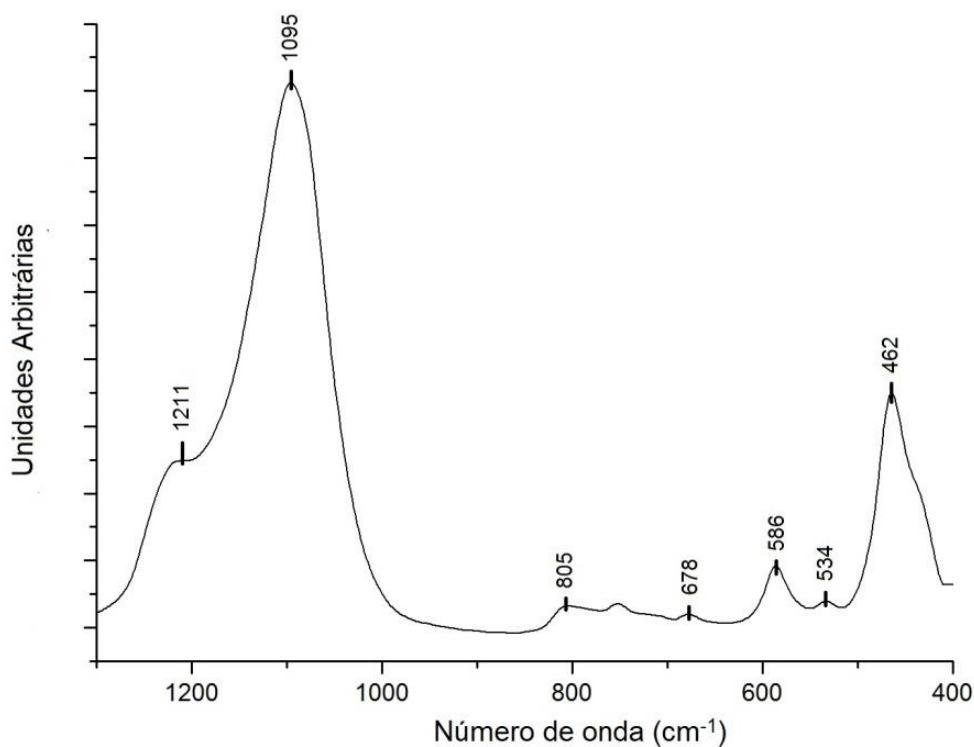


Figura 30: Espectro de infravermelho da amostra FER com a indicação dos picos estruturais da zeólita.

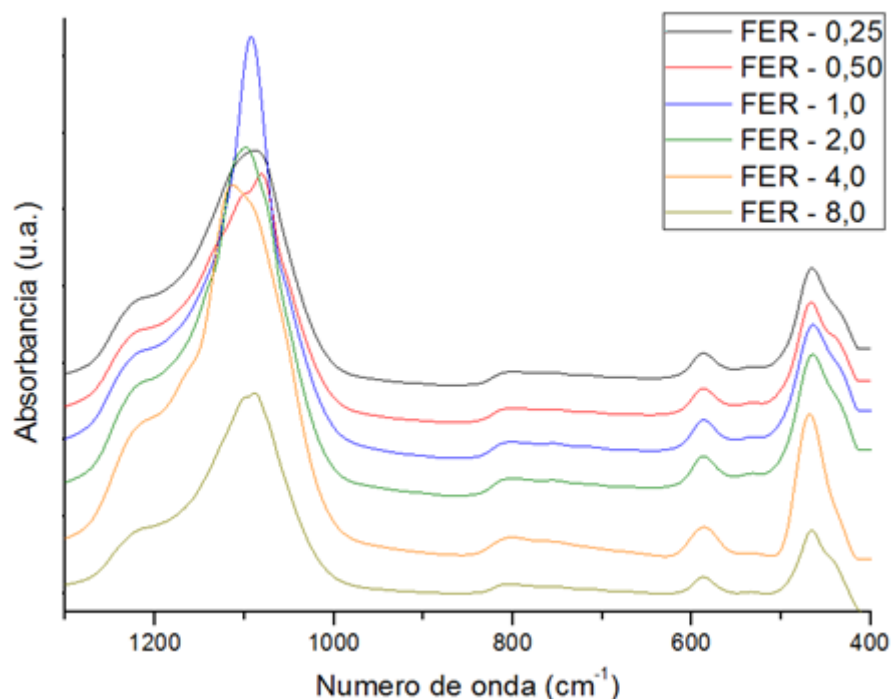


Figura 31: Espectros de infravermelho das amostras de ferrierita submetidas ao tratamento ácido.

A caracterização da estrutura da ferrierita foi feita pela verificação das bandas em 462, 534, 586, 805, 1095 e 1211 cm^{-1} (Tabela 6). As bandas em 1095, 805 e 462 cm^{-1} podem ser observadas na sílica e correspondem ao estiramento assimétrico, estiramento simétrico e a deformação da ligação T-O dos tetraedros SiO_4 , respectivamente^{35,64}. O alargamento da banda em 1095 cm^{-1} está relacionado com a concentração da amostra na pastilha de KBr e é responsável pela variação dos valores na Tabela 6. As bandas em 534 e 586 cm^{-1} estão associadas com vibrações do anel duplo, sendo que a banda em 586 cm^{-1} também pode ser observada nas zeólitas ZSM-5 e mordenita.³⁵ Já a vibração em 1211 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico entre os tetraedros TO_4 .³⁵ Vários autores já reportaram que as posições de algumas bandas no espectro são dependentes da razão Si/Al, porém isso depende da estrutura e pode chegar a ser praticamente nulo para algumas zeólitas.^{3,62,65}

Tabela 6: *Frequências das principais bandas estruturais das amostras.*

Amostras	$\nu(\text{TO}_4)^a$			Anel duplo	$\delta(\text{TO})^b$	
	Assimétrico		Simétrico			
FER	1211	1095	805	586	534	462
FER – 0,25	1213	1088	804	587	532	466
FER – 0,50	1216	1092	804	587	532	467
FER – 1,0	1214	1098	805	587	532	465
FER – 2,0	1215	1093	805	587	532	465
FER – 4,0	1215	1080	801	586	529	468
FER – 8,0	1213	1088	808	587	534	466

^aEstiramento TO_4 (T = Si,Al). ^bDeformação TO.

Os pequenos deslocamentos observados na Tabela 6 para as principais bandas da zeólita ferrierita corroboram os dados de estabilização da estrutura da zeólita ferrierita obtidos por DRX, FRX/EDX e RMN.

4.1.6 Análise Textural

Diversos catalisadores heterogêneos são sólidos porosos. Estes poros podem ter uma forma regular ou irregular, sendo esta última forma mais comum. Por causa da forma irregular dos poros e as conexões que eles fazem entre si, a distância que uma molécula percorre ao passar por um grão de catalisador é muito maior que o tamanho do grão. Desse modo, por causa dos poros, a área superficial interna é muito maior que a externa.⁶⁶

O conhecimento dos parâmetros morfológicos é muito importante, pois permite a compreensão do comportamento do catalisador durante sua

preparação, aplicação em reações e fenômenos de desativação.⁶⁷ Parâmetros morfológicos importantes são: área superficial, volume de poro, área e distribuição de tamanho dos poros, etc.⁶⁶ A Tabela 7 apresenta parâmetros morfológicos das amostras obtidos através da técnica de adsorção de nitrogênio.

Foi possível notar através da Tabela 7 que em todas as amostras submetidas ao tratamento ácido houve uma pequena redução da área de microporo (S_{micro}) e pequeno aumento da área externa (S_{ext}), a não ser na amostra FER – 4,0. Os valores de área externa são difíceis de explicar, pois normalmente apresentam contribuições de regiões que, por serem muito grandes, podem ser interpretadas como área externa. Estas regiões compreendem mesoporos, macroporos e partículas zeolíticas agregadas.⁷

Tabela 7: Parâmetros morfológicos das amostras FER; FER - 0,25; FER - 0,50; FER - 1,0; FER - 2,0; FER – 4,0 e FER – 8,0.

Amostra	$S_{\text{micro}} \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}^{\text{a}}$	$V_{\text{p}} \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}^{\text{b}}$	$D_{\text{p}} \text{ (nm)}^{\text{c}}$	$S_{\text{ext}} \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}^{\text{d}}$
FER	426,90	0,1477	0,3461	30,75
FER – 0,25	413,07	0,1440	0,3486	47,33
FER – 0,50	410,43	0,1435	0,3496	45,34
FER – 1,0	406,42	0,1413	0,3477	45,21
FER – 2,0	416,88	0,1454	0,3489	47,93
FER – 4,0	412,15	0,1423	0,3453	22,37
FER – 8,0	409,42	0,1430	0,3493	41,18

^aÁrea de microporo. ^bVolume de poro. ^cDiâmetro médio de poro. ^dÁrea externa.

Já as variações observadas para a área de microporo podem ser associadas com a pequena quantidade de alumínio retirado preferencialmente da boca do poro do anel de 10 membros. A pequena variação obtida nos resultados área, volume e diâmetro de microporo estão de acordo com os resultados reportados por Rachwalik e colaboradores²⁸, onde amostras submetidas a tratamentos com soluções de HCl não apresentaram variações significativas nesses parâmetros.

A Figura 32 mostra a distribuição de tamanho de poros da zeólita FER, sendo que temos uma maior concentração de poros com tamanhos entre 0,35 e 0,51 nm. Esta faixa está de acordo com o tamanho dos poros existentes na zeólita ferrierita, canais de 10 membros (0,54 x 0,42 nm) e de 8 membros (0,48 x 0,35 nm), como mostram as Figuras 33 e 34, respectivamente.

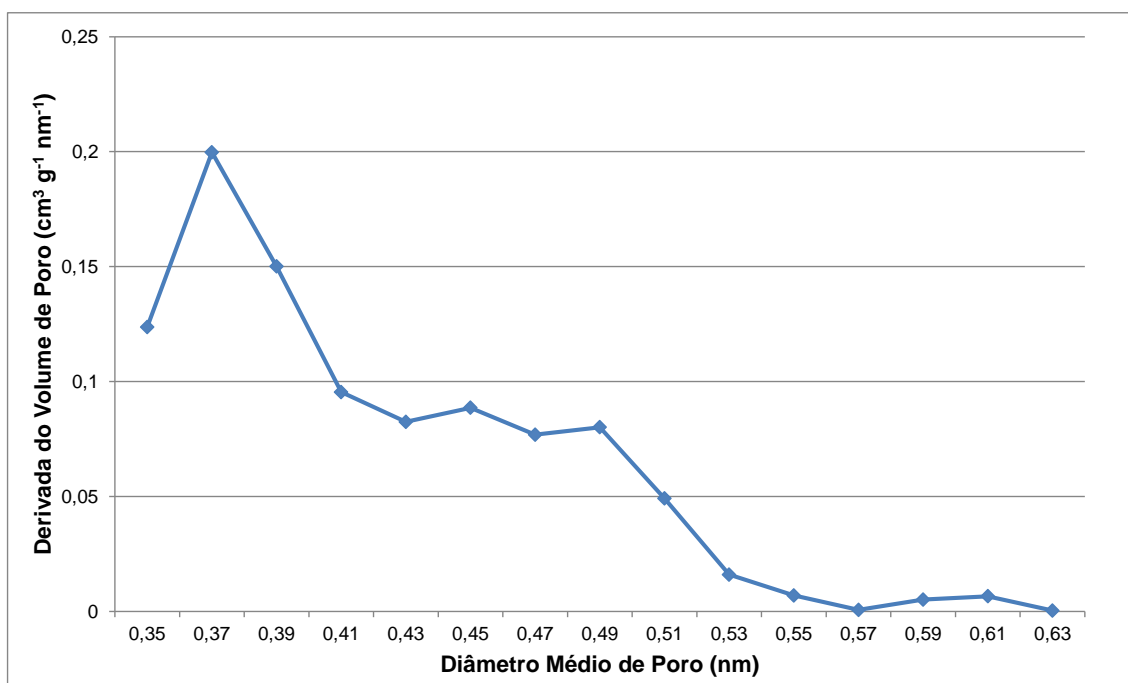


Figura 32: Gráfico de distribuição de poros para a amostra FER.

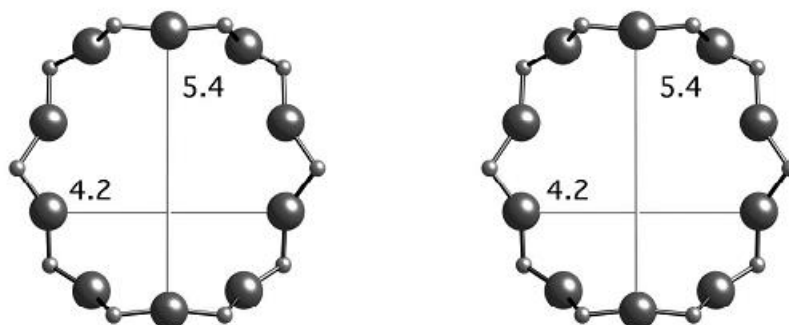


Figura 33: Visualização do anel de 10 membros no plano [001]. Os valores do tamanho do poro estão em angstroms (Å).¹⁰

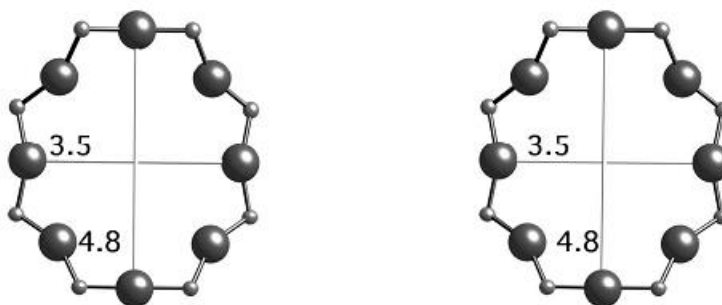


Figura 34: Visualização do anel de 8 membros no plano [010]. Os valores do tamanho do poro estão em angstroms (Å).¹⁰

Curvas similares de diâmetro médio de poro vs. derivada do volume de poro também foram observadas para as amostras submetidas ao tratamento ácido, vide Anexo C (Figuras C1 a C6).

4.2 Caracterização das Propriedades Ácidas da Zeólita FER

Após o procedimento de adsorção de piridina, as amostras foram analisadas por TG/DTG/DTA para quantificação da base quimicamente adsorvida e, conseqüentemente, a quantidade de sítios ácidos.

Para efeito de comparação, a amostra NH_4FER foi utilizada para determinar a quantidade total de sítios ácidos presentes na zeólita ferrierita estudada (Figura 19). A partir dos dados de dessorção de NH_3 foi possível

calcular o número total de sítios ácidos ($n_g = 1,22 \text{ mmol g}^{-1}$), vide Tabela 8. Por ser uma molécula menor, a NH_3 ($0,3111 \times 0,3697 \text{ nm}$)⁶⁸ tem acesso à maioria dos poros da zeólita FER (vide Figuras 32 a 34) e pode adsorver na maioria dos sítios ácidos presentes no sistema poroso da zeólita.

Tabela 8: Quantidades de sítios ácidos na zeólita ferrierita por grama e por área superficial.

Zeólita FER	n_g (mmol g^{-1})	n_a ($\mu\text{mol m}^{-2}$) ^a	n_g titulados (%)
FRX/EDX	1,89 ^b	4,18	-
TG/DTG – NH_3	1,22	2,67	64,4
TG/DTG – Py(100) ^c	0,47	1,03	24,8
TG/DTG – Py(200) ^d	0,52	1,15	27,5

^aÁrea superficial total = $S_{\text{micro}} + S_{\text{ext}}$. ^bCalculado a partir do valor determinado por FRX/EDX ($1,91 \text{ mmol g}^{-1}$) menos o teor de sódio na amostra (vide seção experimental). ^cQuantidade de piridina adsorvida a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. ^dQuantidade de piridina adsorvida a $200 \text{ }^\circ\text{C}$

A partir da fórmula calculada para a zeólita FER obteve-se o número de sítios ácidos esperados por grama ($n_g = 1,89 \text{ mmol g}^{-1}$) e por área superficial ($n_a = 4,18 \mu\text{mol m}^{-2}$) para a amostra (vide Tabela 8). Ao se comparar este resultado com a quantidade de sítios determinada por dessorção de NH_3 , verifica-se que 64,4% dos sítios de alumínio estariam contrabalanceados por íons NH_4^+ . A estrutura singular da zeólita ferrierita dificulta a determinação da distribuição e acessibilidade de seus sítios ácidos. Segundo Pinar e colaboradores³⁸, a distribuição dos sítios de Brønsted depende do agente direcionador de estrutura, ou da mistura de agentes, utilizado durante a síntese da zeólita. Além disso, nem todos os átomos de Al da rede são capazes de produzir sítios fortes de Brønsted.^{69,70}

Para o estudo das propriedades ácidas da zeólita ferrierita, o procedimento de adsorção de piridina foi realizado em duas temperaturas diferentes (100 e 200 °C) e, em seguida, foram realizadas medidas de análises térmicas e FTIR. Esta última foi utilizada para determinar a natureza dos sítios ácidos das amostras. A Figura 35 mostra os espectros de infravermelho da zeólita FER com piridina adsorvida a 100 e 200 °C.

Em ambos os espectros, a banda 1546 cm^{-1} pode ser associada com sítios ácidos de Brønsted.⁴ Já a banda em 1491 cm^{-1} poderia conter contribuições de sítios de Brønsted, Lewis e de ligação hidrogênio, mas como estes dois últimos não estão presentes nos espectros, 1450 cm^{-1} para Lewis e 1442 cm^{-1} para ligação hidrogênio,^{4,13} a banda em 1491 cm^{-1} pode também ser assinalada como Brønsted. Esse resultado está de acordo com os dados de RMN de ²⁷Al, onde apenas os átomos de Al tetraedricamente coordenados, responsáveis pelas pontes Si-O(H)-Al, foram observados.

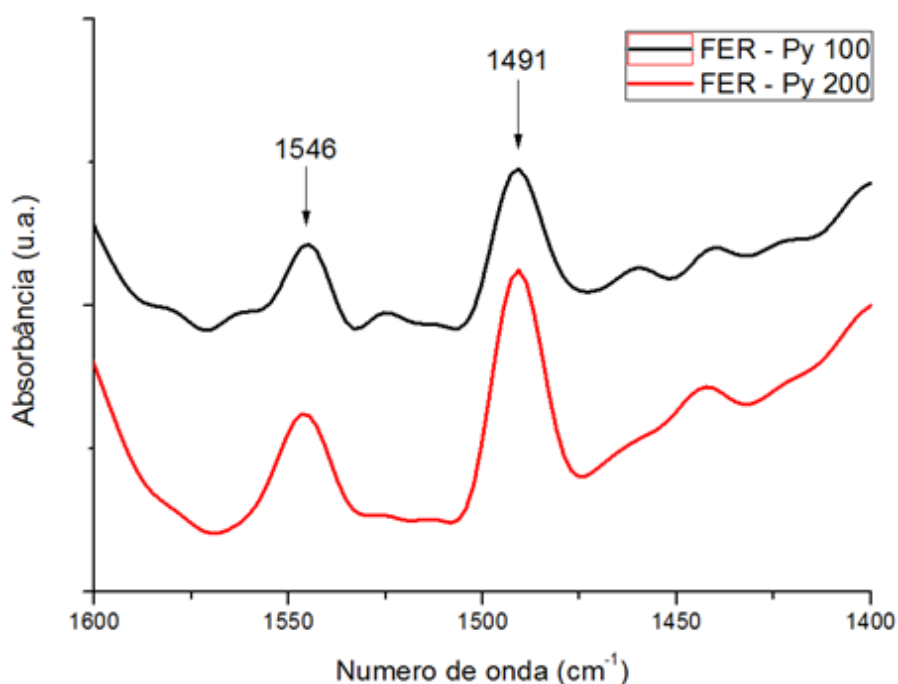


Figura 35: Ampliação dos espectros de infravermelho, entre 1400-1600 cm^{-1} , das amostras FER - Py 100 e FER - Py 200.

As Figuras 36 e 37 exibem as curvas TG/DTG/DTA das amostras FER – Py 100 e FER – Py 200, respectivamente.

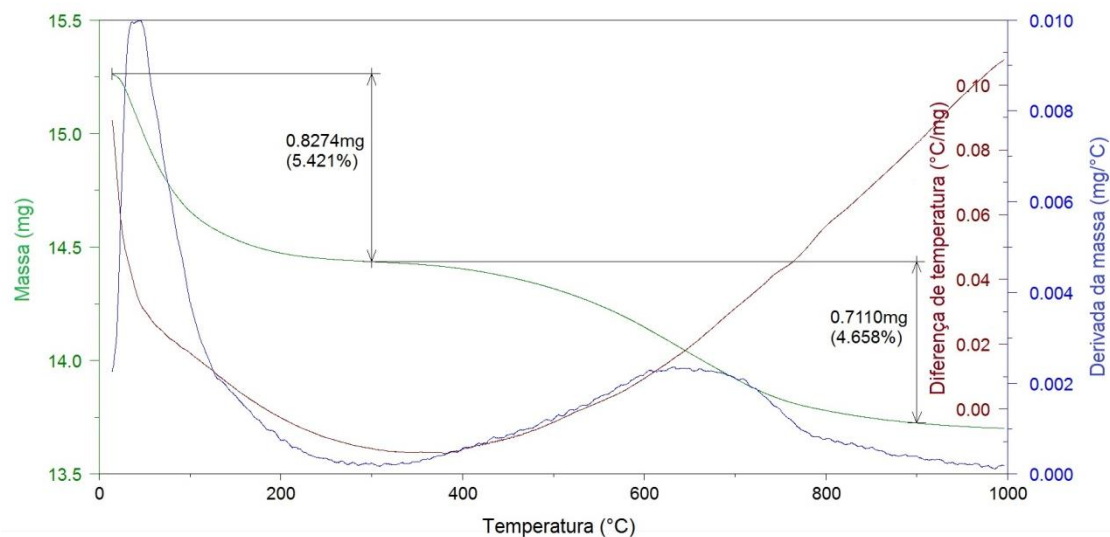


Figura 36: Curvas TG/DTG/DTA da amostra FER - Py 100 em atmosfera de N_2 .

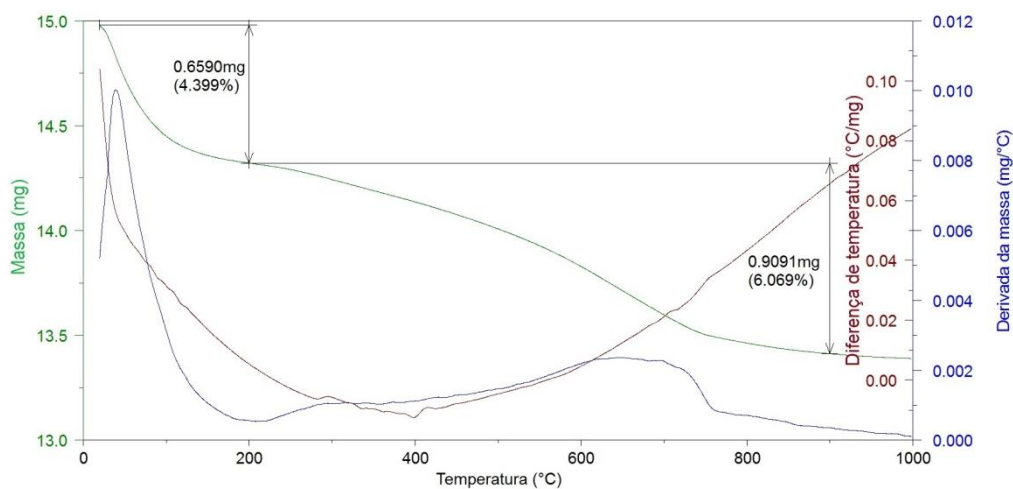


Figura 37: Curvas TG/DTG/DTA da amostra FER - Py 200 em atmosfera de N_2 .

Ao se comparar as curvas TG/DTG/DTA das amostras FER – Py 100 e FER – Py 200, observou-se diferenças nas dessorções de piridina. Na amostra FER – Py 100, a dessorção de piridina quimicamente adsorvida ocorre de 300 a 800 °C. Já na amostra FER – Py 200, são observadas duas regiões

diferentes de dessorção, a primeira entre 200 e 400 °C e a segunda entre 400 e 800 °C. A Tabela 8 mostra os valores obtidos para o número de sítios ácidos para as amostras FER – Py 100 ($n_g = 0,47 \text{ mmol g}^{-1}$) e FER – Py 200 ($n_g = 0,52 \text{ mmol g}^{-1}$), evidenciando que apenas 24,8 e 27,5%, respectivamente, dos sítios totais foram acessados pela molécula de piridina.

Devido à complexa rede de canais da zeólita ferrierita, fatores estéricos podem estar limitando o acesso da piridina aos sítios determinados na dessorção de amônia. A Figura 38 mostra parte da estrutura da FER com quatro átomos T não equivalentes: (i) as posições T1, T2 e T3 são acessíveis pelo anel de 10 membros (0,54 x 0,42 nm) e pelo anel de 8 membros (0,48 x 0,35 nm), enquanto a posição T4 é acessível apenas pelo anel de 8 membros.³⁸ Dessa forma, um átomo de Al na posição T4 forma sítios de Brønsted não acessíveis a moléculas volumosas como, por exemplo, a piridina (0,3339 x 0,6475 nm).⁶⁸

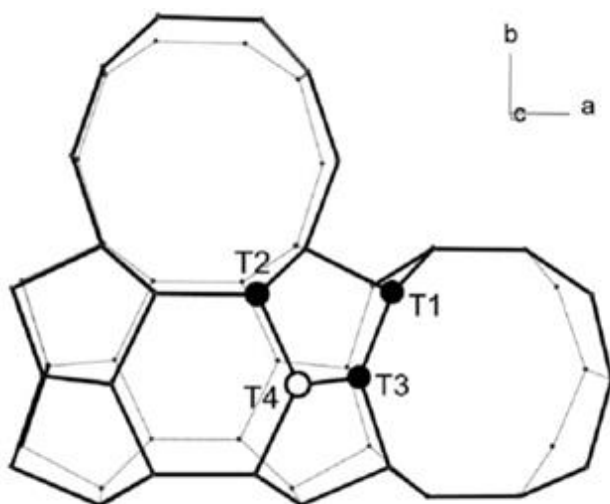


Figura 38 - Posições de átomos T não equivalente na estrutura FER.³⁸

Wichterlová e colaboradores⁷¹ mostraram que a temperaturas até 130 °C, a piridina não pode acessar aos sítios ácidos de Brønsted localizados dentro da

cavidade ferrierita, cujo acesso é pelo anel de 8 membros. Segundo Bull e colaboradores,⁷² o aquecimento da zeólita ferrierita provoca uma expansão da estrutura nos eixo *a* e *c* e uma contração no eixo *b* até aproximadamente 137 °C. A partir desta temperatura há a contração da estrutura nos três eixos e a zeólita apresenta uma mudança de fase, passando do grupo espacial *Pnnm* para o grupo espacial *Immm*.^{72,73} Essa mudança de grupo espacial é reversível, porém a quantidade e a força dos sítios ácidos que podem ser acessados são modificados.⁷⁴ Portanto, a temperaturas mais elevadas, a mudança do grupo espacial pode permitir que a piridina tenha acesso a sítios ácidos que se encontram dentro da cavidade ferrierita.

Nos resultados de TG/DTG/DTA foi possível observar que as amostras com piridina adsorvida a 100 °C apresentam apenas uma etapa de dessorção (Figura 36), enquanto a amostra com piridina adsorvida a 200 °C apresenta duas etapas de dessorção de piridina diferentes (Figura 37). A Figura 39 mostra uma ampliação da região entre 200 e 1000 °C para facilitar a visualização.

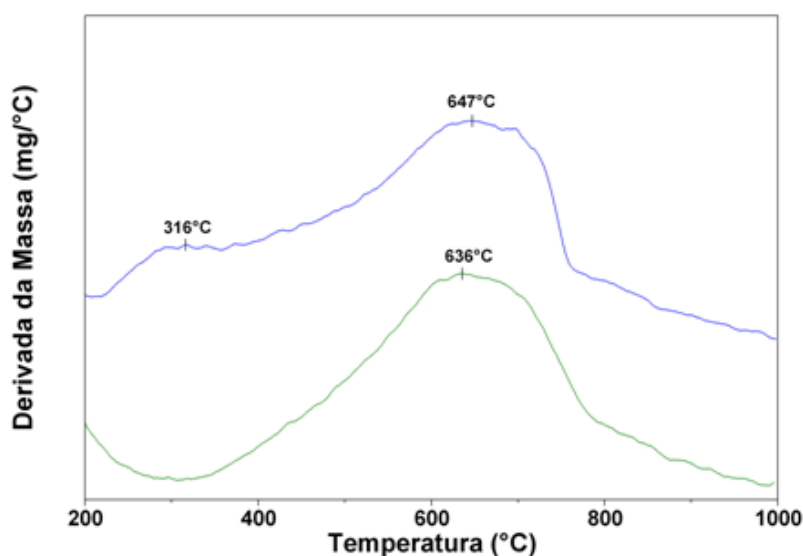


Figura 39: Curvas de DTG das amostras FER - Py 100 (curva inferior) e FER - Py 200 (curva superior).

Essas etapas de dessorção diferentes se devem a sítios ácidos de forças diferentes. A existência de dois sítios ácidos de Brønsted de forças diferentes corrobora com os resultados obtidos por Martucci e colaboradores⁷⁵, onde foi identificado dois sítios diferentes, um deles aponta para o centro da cavidade ferrierita (sítio D1 na Figura 40) e o outro para o canal de 10 membros (sítio D2 na Figura 40). De acordo com os autores, a localização desses sítios de Brønsted na estrutura da FER provoca uma diferença de geometria entre os sítios ácidos (Figura 41).

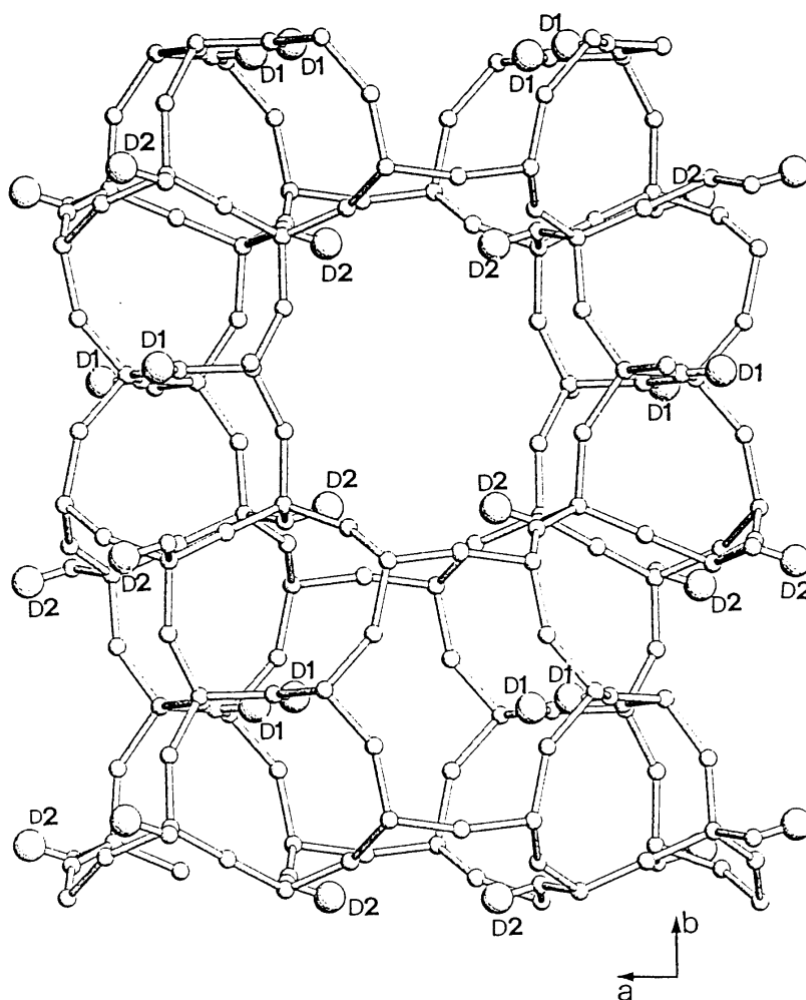


Figura 40 - Localização dos sítios ácidos de Brønsted na estrutura da FER.⁷⁵

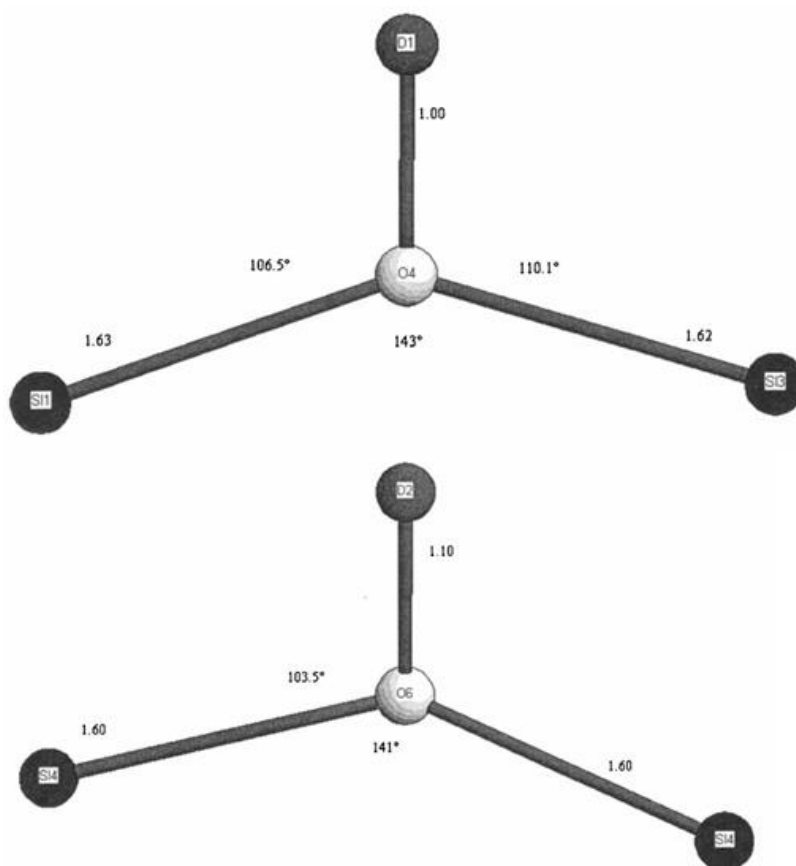


Figura 41 - Geometria dos sítios ácidos de Brønsted D1 (em cima) e D2 (em baixo).⁷⁵

4.3 Ensaio Catalítico

4.3.1 Reação de Isomerização do Ácido Oleico

A zeólita ferrierita foi aplicada na reação de isomerização do ácido oleico para produção de espécies ramificadas. Os isômeros obtidos foram primeiramente analisados por FTIR/HATR para identificar as mudanças ocorridas com a matéria prima após a reação. A Figura 42 mostra a ampliação na região de 600 a 1900 cm^{-1} dos espectros do ácido oleico e do produto da reação de isomerização.

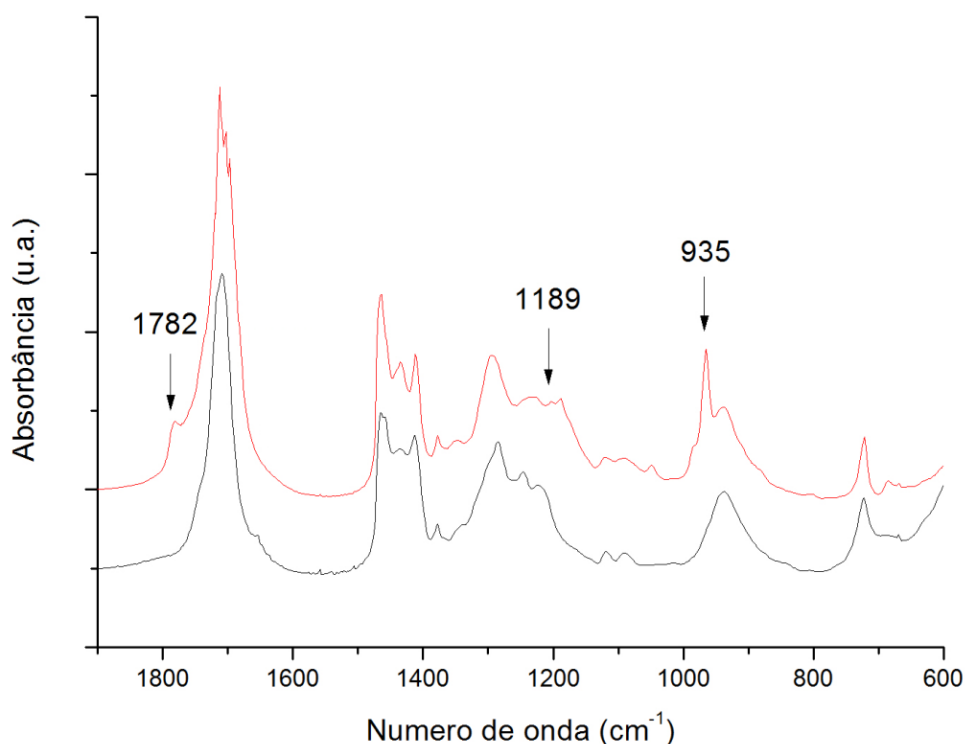


Figura 42: Espectros de infravermelho do ácido oleico (preto) e do produto da reação de isomerização (vermelho).

Ao se comparar os espectros de FTIR/HATR foi possível observar variações entre o ácido oleico e o produto da reação de isomerização. As bandas em 1782 e 1189 cm^{-1} podem ser associadas às deformações axiais C=O e C-C(=O)-O de lactonas saturadas.⁷⁶

As lactonas são sub-produtos formados a partir da migração da dupla ligação pela cadeia de carbono, podendo formar anéis de 5 (γ -lactona) ou 6 (δ -lactona) membros. O mecanismo de formação das lactonas envolve uma reação intramolecular do ácido oleico catalisada por sítios de Brønsted. As Figuras 43 e 44 exibem a formação de lactonas segundo o mecanismo sugerido por Ansell e Palmer.⁷⁷

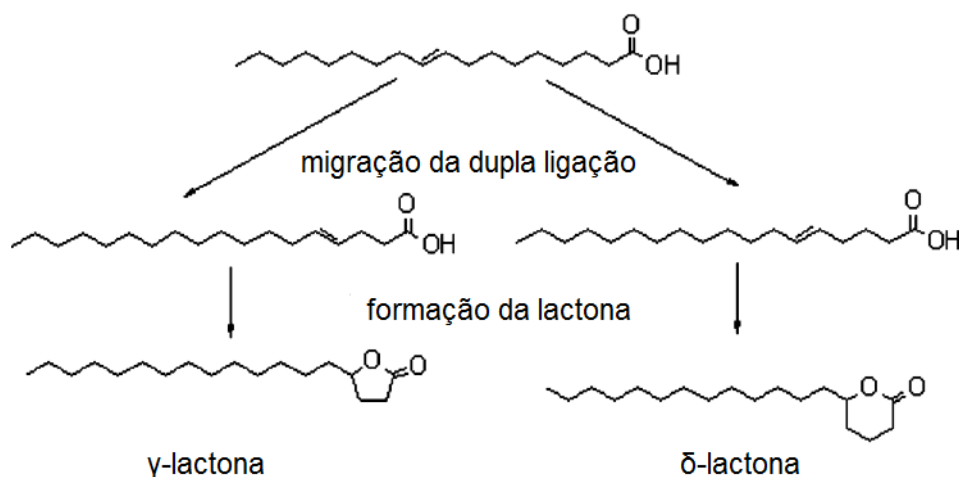


Figura 43: Formação de lactonas a partir do ácido oleico.⁷⁸

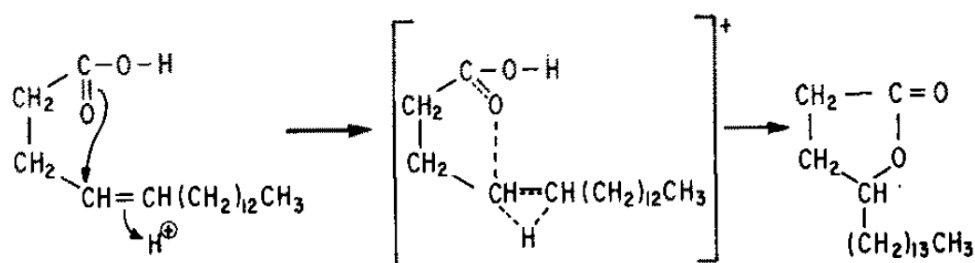


Figura 44: Mecanismo de formação de lactonas em ácidos graxos.⁷⁷

Embora não seja possível distinguir pelos espectros de FTIR qual lactona foi formada, Isbell e Plattner⁷⁹ mostraram através de um diagrama de energia que a γ -lactona é mais estável que a δ -lactona, vide Figura 45.

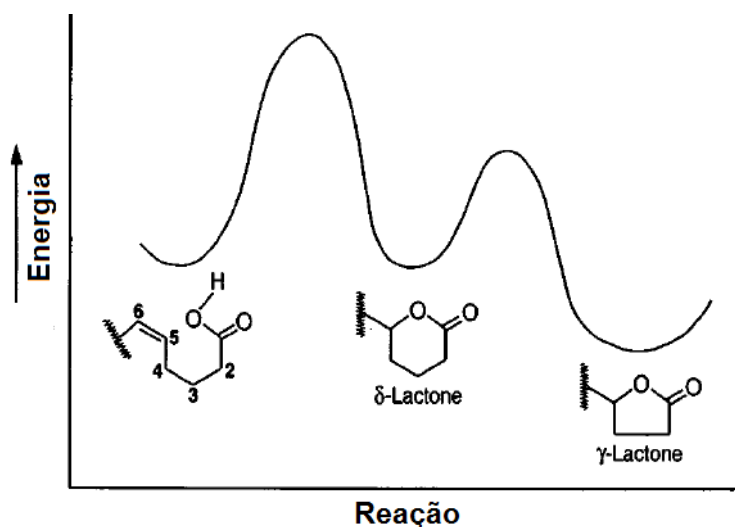


Figura 45: Diagrama de energia para formação de lactonas.⁷⁹

A formação das lactonas é comumente observada nas reações de isomerização de ácidos graxos insaturados com catalisadores heterogêneos ácidos. Ngo e colaboradores⁵³ reportaram a formação de várias concentrações de γ -lactona (seletividade entre 6,3 e 19,0%) ao aplicar diferentes zeólitas ferrieritas na reação de isomerização do ácido oleico. Reaume e Ellis⁵² também observaram a geração de lactonas (seletividade entre 10 e 50%) ao aplicar a zeólita beta em diferentes condições na mesma reação.

Além das lactonas, os espectros de FTIR/HATR sugerem a formação de isômeros *trans*. O ácido oleico utilizado neste trabalho está na sua forma *cis*, indicado pela banda em 3008 cm^{-1} (Anexo D, Figura D1) associada ao estiramento do grupo CH ligado à dupla ligação. Após a reação de isomerização esta banda desaparece e dá origem a uma nova banda em 935 cm^{-1} , relativa à dupla ligação (C=C) na forma *trans* (Figura 42).^{80,81}

O mecanismo de formação de ácidos graxos insaturados ramificados, a ser discutido com mais detalhes nos parágrafos posteriores, provoca alterações na configuração da dupla de ligação do ácido graxo de *cis* para *trans*.⁵² De acordo com Garcia-Pino e colaboradores,⁸² a configuração *trans* é termodinamicamente mais estável após a formação das espécies ramificadas. No entanto, a isomeria *cis-trans* do ácido oleico pode acontecer sem a geração de ramificações.⁵² Neste caso, o isômero *trans* formado é conhecido como ácido elaídico, vide Figura 46.

A quantificação dos produtos obtidos foi realizada por ressonância magnética nuclear. A Figura 47 mostra o espectro de RMN de ^1H do ácido oleico, identificando os sinais dos hidrogênios presentes na molécula.

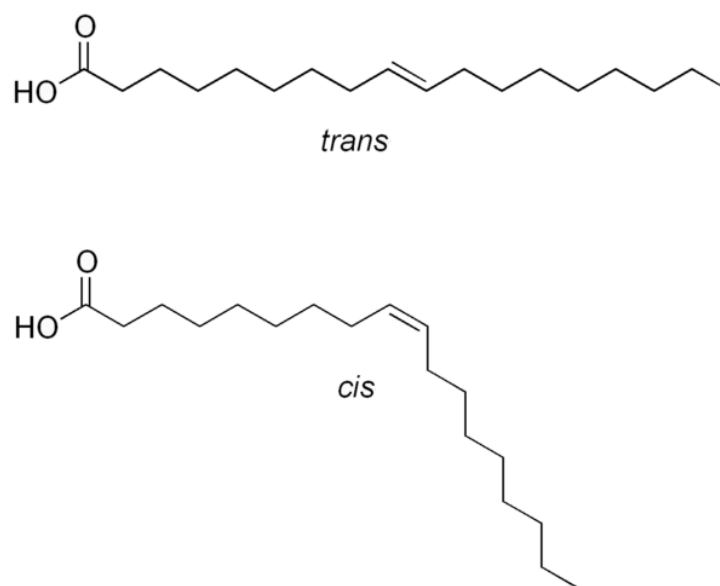


Figura 46: Estruturas do ácido oleico (forma *cis*) e do ácido eláídico (forma *trans*).⁸³

A conversão (%C) e seletividade (%S) das reações foram calculadas a partir dos dados de RMN de ^1H de acordo com as equações descritas na seção experimental. A redução dos hidrogênios da dupla ligação ($\text{HC}=\text{CH}$) é um parâmetro quantitativo para a determinação da conversão, pois todos os produtos que podem ser formados durante a reação (espécies ramificadas, lactonas e dímeros) afetam esses hidrogênios. O espectro de RMN de ^1H do ácido oleico após a reação de isomerização (Figura 48) exibe mudanças significativas, por exemplo, os dois sinais relativos aos hidrogênios dos grupos CH_2 da cadeia carbônica, marcados com *d* na Figura 47, aparecem como apenas um sinal após reação, indicando que os hidrogênios dos grupos CH_2 são idênticos e corroborando com a formação de lactonas observadas por infravermelho.

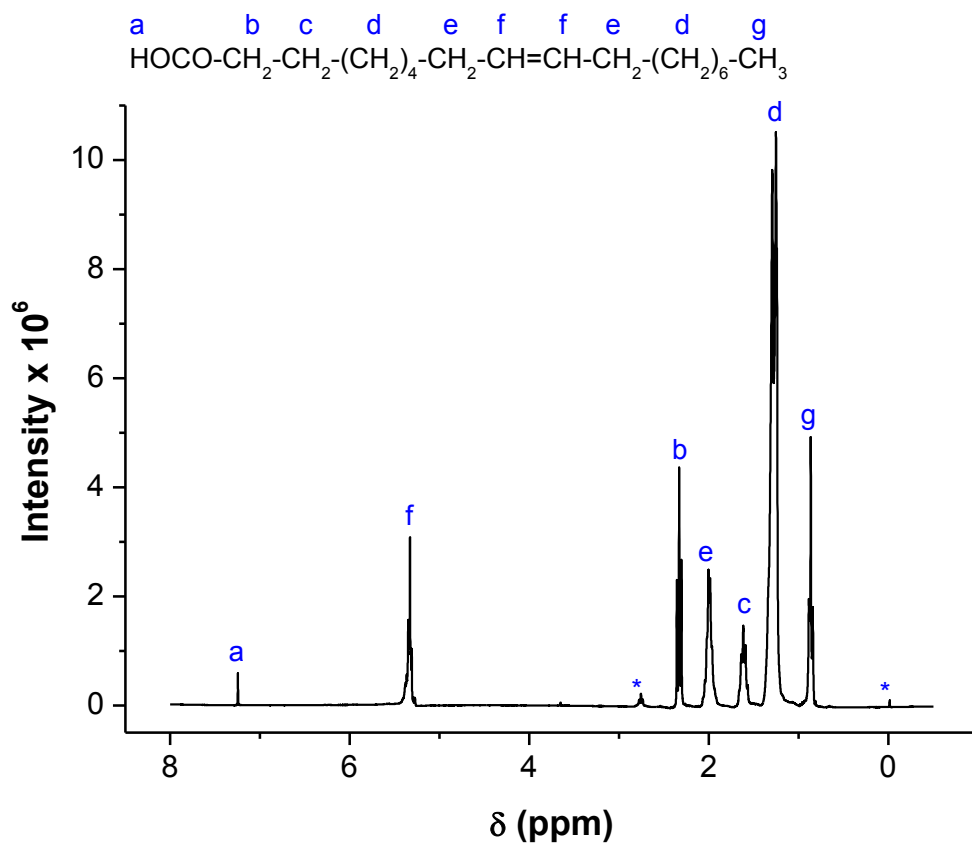


Figura 47: Espectros de RMN de ^1H do ácido oleico. Os sinais marcados com asterisco estão relacionados ao padrão interno ($\delta = 0$ ppm) e a impurezas de ácido linoleico ($\delta = 2,76$ ppm).

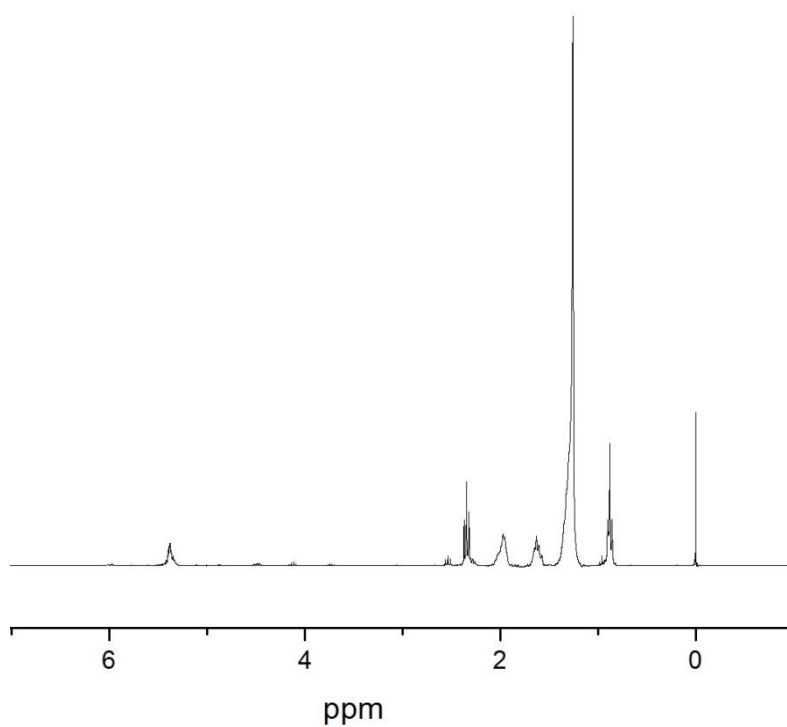


Figura 48: Espectro de RMN ^1H da reação de isomerização.

A Tabela 11 exhibe os resultados obtidos nas reações de isomerização com a zeólita ferrierita após 24 h.

Tabela 9: Conversão e seletividade das reações de isomerização do ácido oleico com a zeólita ferrierita.

Parâmetros	Reação de Isomerização (24 h)
%C ^a	39,6
%R ^b	15,7
%L ^c	24,2
%S _r ^d	39,4
%S _l ^e	60,6

^aConversão total. ^bPercentagem de ramificados. ^cPercentagem de lactonas. ^dSeletividade para ramificados. ^eSeletividade para lactonas.

A isomerização *cis-trans* não provoca alterações significativas nos espectros de RMN de ¹H (Figura 48) e não foi quantificada neste trabalho.⁸⁴ Os resultados obtidos de conversão total (39,6%) mostram que a zeólita ferrierita foi ativa na reação de isomerização, mas não alcançou valores altos de conversão. Além disso, a seletividade para a formação de espécies ramificadas (39,4%) foi menor que a encontrada para as lactonas (60,6%). Na literatura, a formação de isômeros ramificados de ácidos graxos insaturados é realizada por zeólitas que tenham uma estrutura porosa linear com um tamanho de poro que evite a dimerização destes compostos, mas que seja grande o suficiente para permitir formação e difusão dos compostos ramificados.⁸⁵ A formação de isômeros ramificados do ácido oleico ocorre de acordo com o mecanismo mostrado na Figura 49, onde a dupla ligação carbono-carbono pode formar um

anel instável de três ou quatro membros que, quando perde um próton, se abre formando uma ramificação metil, no caso do anel de 3 membros, ou etil, no caso do anel de 4 membros.⁸⁰

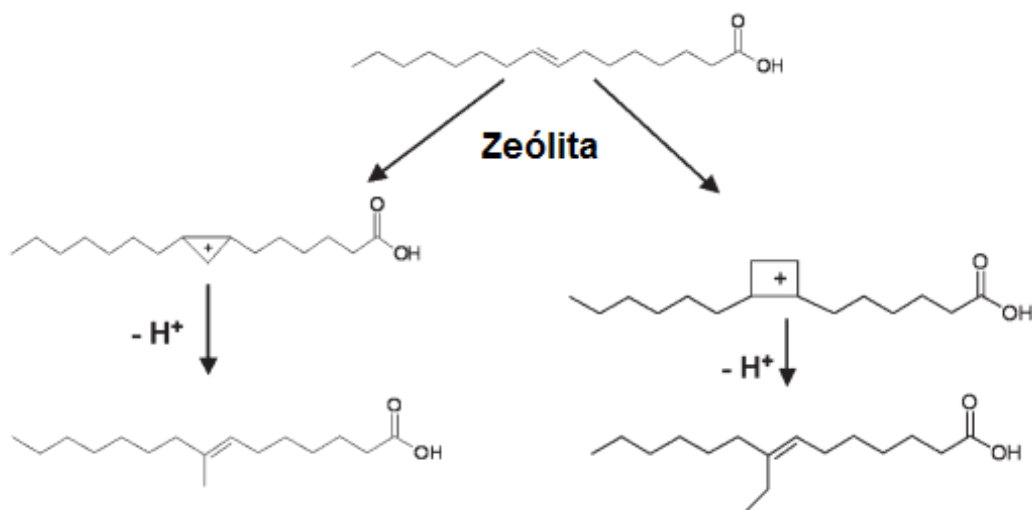


Figura 49: Mecanismo de formação das ramificações metil e etil.⁸⁶

Além disso, o alto teor de silício ($\text{Si}/\text{Al} = 7,7$) da zeólita FER pode criar uma superfície relativamente hidrofóbica que favorece a interação dos poros da zeólita com as cadeias de carbono do ácido graxo.

Dentre os trabalhos encontrados na literatura, apenas o de Ngo e colaboradores⁵³ utilizam a zeólita ferrierita na isomerização do ácido oleico. Os autores reportaram uma conversão de 98% e seletividade de 85% para espécies ramificadas. Para alcançar estes valores foram utilizados uma pressão de 20 psi (N_2) e uma temperatura de 200 °C por 6 h.

Outros trabalhos reportaram o uso da zeólita beta, que por ser de poros grandes (0,68 x 0,73 nm e 0,56 x 0,56 nm),⁸⁷ pode formar espécies ramificadas com grupos metil e etil.^{51,86} Reaume e Ellis⁵² aplicaram a zeólita beta na isomerização do ácido oleico em condições de pressão (de 0 a 1,5 MPa) e

temperatura (de 200 a 300 °C) variáveis. A conversão máxima encontrada pelos autores após 5 h de reação foi de 80% a 1,5 MPa e 300 °C.

Com base nestes resultados, pode-se observar que a reação a temperaturas e pressões elevadas pode favorecer a formação de espécies ramificadas. No entanto, o aumento de temperatura pode favorecer também a produção de isômeros de *trans*, resultando em um aumento do ponto de névoa.⁵²

4.3.2 Reação de Esterificação

Os produtos da reação de isomerização foram submetidos à reação de esterificação para formação do biocombustível. A análise quantitativa do espectro de RMN de ¹H (Anexo E, Figura E1) mostrou uma conversão de 100% dos ácidos graxos presentes em ésteres de etila (biodiesel). Através da análise por FTIR/HATR (Figura 50) dos ésteres obtidos, foi possível observar que as bandas em 1782 e 935 cm⁻¹ (marcadas com setas), referente à lactonas e ao isômero *trans*, respectivamente, ainda estavam presentes no espectro.

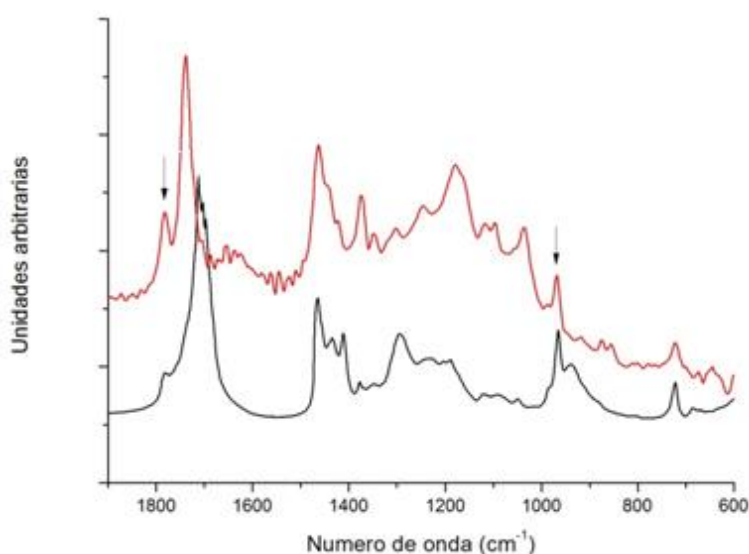


Figura 50: Ampliação do espectro de FTIR da reação de isomerização (em preto) e da reação de esterificação.

O aspecto dos produtos confirmou os resultados das reações de isomerização. O ácido oleico é líquido a temperatura ambiente e após a reação de isomerização obteve-se um produto pastoso à temperatura ambiente. A mudança se deve ao aumento das forças intermoleculares que são favorecidas ao se retirar a dupla ligação das moléculas, devido à formação de lactonas, e à isomerização para a forma *trans* ou formação de espécies ramificadas na forma *trans*. A reação de esterificação dos produtos de isomerização reduziu um pouco o aspecto pastoso devido à remoção das ligações hidrogênio dos grupos carboxílicos. A Figura 51 mostra a diferença entre o aspecto dos produtos após isomerização e esterificação (à esquerda), após somente isomerização (ao centro) e após somente esterificação (à direita).



Figura 51: Aspecto dos produtos das reações.

capítulo

4

Conclusões

5. CONCLUSÕES

A estrutura cristalina da zeólita ferrierita é bastante estável termicamente e resistente ao ataque de ácidos. Os estudos realizados por TG/DTG mostraram que a zeólita ferrierita apresenta uma alta temperatura de desidroxilação quando comparada a outras zeólitas. Além disso, o tratamento com soluções ácidas de 0,25 a 8,00 mol L⁻¹ não provocaram alterações significativas na estrutura, morfologia e textura da zeólita. O cálculo da razão Si/Al por FRX/EDX mostrou a zeólita ferrierita estudada (Si/Al = 7,7) chegou a um valor limite de razão Si/Al igual a 7,9 depois do tratamento com HCl. Em adição, determinou-se que todos os átomos de Al presentes na zeólita estavam na rede zeolítica.

O estudo de acidez evidenciou apenas sítios ácidos de Brønsted na zeólita ferrierita. Sabendo que há uma mudança de grupo espacial na zeólita em torno de 137 °C e, utilizando-se das técnicas de adsorção de piridina em estado gasoso, foi possível observar a variação de acidez da zeólita e que a mudança de fase permite o acesso a novos sítios de Brønsted com força diferente.

Ao se avaliar o produto da reação de isomerização, foi possível verificar a formação de lactonas, espécies ramificadas e a ocorrência de isomeria *cis-trans*. A seletividade para formação de espécies ramificadas foi inferior à formação de lactonas. No entanto, embora não tenham sido o foco deste trabalho, as lactonas são produtos interessantes e podem ser utilizadas como aditivos de combustíveis.

6. REFERÊNCIAS

1. Corma, A.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559.
2. <http://www.iza-structure.org>, acessado em junho de 2013.
3. Gianneto, P. G.; *Zeólitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales*; 1ª ed., Editora Innovación Tecnológica: Caracas, 1990.
4. Guisnet, M., Ribeiro, F. R.; *Zeólito: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*; 1ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2004.
5. Berzelius, J. J.; *Ann. Chim. Phys.* **1836**, *61*, 146. (Traduzido em Leicester H. M.; Klickstein H. S.; *A Source Book in Chemistry, 1400-1900*; 1ª ed., Harvard University Press: Cambridge, 1952.).
6. Ciola, R.; *Fundamentos da Catálise*; 1ª ed., Editora da Universidade de São Paulo: São Paulo, **1981**.
7. Borges, L. D.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, **2011**.
8. Luna, F. J.; Schuchardt, U.; *Quim. Nova*, **2001**, *24*, 885.
9. <http://www.webofknowledge.com>, acessado em junho de 2013.
10. Baerlocher, Ch.; Meier, W. M.; Olson, D. H.; *Atlas of Zeolite Structure Types*, 5ª ed., Elsevier: Amsterdam, **2001**.
11. Braga, A., A. C.; Morgon, N. H.; *Quim. Nova*, **2007**, *30*, 178.
12. Weitkamp, J.; *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175.
13. Macedo, J. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, **2007**.
14. Brühwiler, D.; Calzaferri, G.; Torres, T.; Ramm, J. H.; Gartmann, N.; Dieu, L-Q; López-Duarte, I.; Martínez-Díaz, M. V.; *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8040.
15. <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mds21/thesis/node27.html>, acessado em junho de 2013.
16. Rachwalik, R.; Olejniczak, Z.; Sulikowski, B.; *Catal. Today*, **2006**, *114*, 211.
17. Pechar, F.; Rykl, D.; *Chem. Papers* **1985**, *39*, 369.
18. Liu, S.-B.; Wu, J.-F.; Ma, L.J.; Tsai, T.C.; Wang, I; *J. Catal.* **1991**, *132*, 432.
19. Borges, L. D.; Moura, N. N.; Costa, A. A.; Braga, P. R. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; de Macedo, J. L.; Ghesti, G. F.; *Appl. Catal. A* **2013**, *450*, 114.
20. Trigueiro, F. E.; Monteiro, D. F. J.; Zotin, F. M. Z.; Souza-Aguiar, E. F.; *J. Alloy Compd.* **2002**, *344*, 337.
21. Roberge, D. M.; Hausmann, H.; Hölderich, W. F.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3128.
22. Liu, X.; Truitt, R. E.; Hodge, G. D.; *J. Catal.* **1998**, *176*, 52.

23. Scherzer, J.; *J. Catal.* **1987**, *54*, 285.
24. Kerr, G.T.; *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 2594.
25. Stöcker, M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *82*, 257.
26. Kerr, G. T.; *J. Catal.* **1969**, *15*, 200.
27. Lee, E. F. T.; Rees, L. V. C.; *Zeolites* **1987**, *7*, 446.
28. Giudici, R.; Kouwenhoven, H. W.; Prins, R.; *Appl. Catal. A* **2000**, *203*, 101.
29. Omegna, A.; Vasic, M.; van Bokhoven, J. A.; Pirngruber, G.; Prins, R.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 447.
30. Bodart, P.; Nagy, J. B.; Debras, G.; Cabelica, Z.; Jacobs, P. A.; *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5183.
31. Rachwalik, R.; Olejniczak, Z.; Sulikowski, B.; *Catal. Today*, **2005**, *101*, 147.
32. Macedo, J. L.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 2003.
33. Fjellvag, H.; Lillerud, K. P.; Norby, P.; Sørby, K.; *Zeolites*, **1989**, *9*, 152.
34. <http://en.wikipedia.org/wiki/Ferrierite>, acessado em julho de 2013.
35. Bahruji, H.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Teknologi Malaysia, Malásia, **2005**.
36. Vaughan, P. A.; *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 983.
37. Kerr, I. S.; *Nature* **1966**, *210*, 294.
38. Pinar, A., B.; Márquez-Álvarez, C.; Grande-Casas, M.; Pérez-Pariente, J.; *J. Catal.* **2009**, *263*, 258.
39. Bonilla, A.; Baudouin, D.; Pérez-Ramírez, J.; *J. Catal.* **2009**, *265*, 170.
40. Kibby, C. L.; Perrotta, A. J.; Massoth, F. E.; *J. Catal.* **1974**, *35*, 256.
41. Coombs, D. S.; Ellis, A. J.; Fyfe, W. S.; Taylor, A.M; *Geochem. Cosmochem. Acta* **1959**, *17*, 53.
42. Barrer, R. M.; Marshall, D. J.; *J. Chem. Soc.* **1964**, 485.
43. Kim, T. J.; Ahn, W. S.; Hong, S. B.; *Microporous Mater.* **1996**, *7*, 35.
44. Nováková, J.; Sobalík, Z.; *Catal. Lett.* **2009**, *127*, 95.
45. Jísa, K.; Nováková, J.; Schwarze, M.; Vondrová, A.; Sklenak, S.; Sobalík, Z.; *J. Catal.* **2009**, *262*, 27.
46. Sklenak, S.; Andrikopoulos, P. C.; Boekfa, B.; Jansang, B.; Nováková, J.; Benco, L.; Bucko, T.; Hafner, J.; Dědeček, J.; Sobalík, Z.; *J. Catal.* **2010**, *272*, 262.
47. Rachwalik, R.; Hunger, M.; Sulikowski, B.; *Appl. Catal. A* **2012**, *427-428*, 98.
48. Rachwalik, R.; Olejniczak, Z.; Jiao, J.; Huang, J.; Hunger, M.; Sulikowski, B.; *J. Catal.* **2007**, *252*, 161.

49. Knothe, G.; Gerpen, J., V.; Krahl, J.; Ramos, L., P.; *Manual do Biodiesel*, Edgard Blücher: São Paulo, **2006**.
50. Ma, F.; Hanna, M. A.; *Bioresource Technol.* **1999**, *70*, 1.
51. Zhang, S.; Zhang, Z., C.; *Catal. Lett.*, **2007**, *115*, 114.
52. Reaume, S. J.; Ellis, N.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2011**, *88*, 661.
53. Ngo, H. L.; Nuñez, A.; Lin, W.; Foglia, T. A.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2007**, *108*, 214.
54. http://www.labx.com/v2/adsearch/detail3.cfm?adnumb=415116#.Uci2uPkU_IJ, acessado em junho de 2013.
55. <http://www.rdmag.com/product-releases/2010/04/infrared-spectrometer-specifications-guide-thermo-fisher-scientific-nicolet-6700>, acessado em junho de 2013.
56. http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/elemental/raios_x/eds/edx.shtml, acessado em junho de 2013.
57. http://www.artisanng.com/Scientific/73451-1/TA_Instruments_SDT_2960_Simultaneous_DTA_TGA, acessado em junho de 2013.
58. <http://www.arge.boun.edu.tr/NMR.html>, acessado em junho de 2013.
59. http://www.particleandsurfacesciences.com/products/micromeritics/equip_surface_area/2010/2020.html, acessado em junho de 2013.
60. Cruciani, G.; *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, *67*, 1973.
61. Smith, J. V. In *Zeolite Chemistry and Catalysis (ACS Monograph)*; Rabo J. A., ed.; American Chemical Society: Washington, USA, 1976, ch. 1.
62. Müller, J. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, **2013**.
63. Gil, V. M. S.; Geraldés, C. F. G. C.; *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, **1987**.
64. Khomane, R. B.; Kulkarni, B. D.; Ahedi, R. K.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2001**, *236*, 208.
65. Cañizares, P.; Carrero, A.; Sánchez, P.; *Appl. Catal. A* **2000**, *190*, 93.
66. Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B.; *Catal. Today* **1998**, *41*, 207.
67. Figueiredo, J. L.; Órfão, J. J. M.; In *2º Curso Ibero-Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*; Cardoso, D.; Jordão, M.; Machado, F., eds.; Cooperación Iberoamericana CYTED: São Carlos, Brasil, 2001, ch. 1.
68. Webster, C. E.; Drago, R. S.; Zerner, M. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5509.
69. Handy, B. E.; Jacobo, A.; Galindo, Ma. G. C.; González, M.; Llanos, Ma. E.; Guzmán, Ma. L.; Hernández, F.; *Top. Catal.* **2002**, *19*, 249.

70. Boréave, A.; Auroux, A.; Guimon, C.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1997**, *11*, 275.
71. Wicherlová, B.; Tvaruzková, Z.; Sobalík, Z.; Sarv, P.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *24*, 223.
72. Bull, I.; Lightfoot, P.; Villaescusa, L. A.; Bull, L. M.; Gover, R. K. B.; Evans, J. S. O.; Morris, R. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4342.
73. Darton, R. J.; Morris, R. E.; *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 342.
74. Figuerêdo, E. S.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Estudo da influência das propriedades térmicas na acidez da zeólita ferrierita por TPD-TG e FTIR*; 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Águas de Lidóia, São Paulo, **2008**, v. TO, p 798-2.
75. Martucci A.; Alberti, A.; Cruciani, G.; Radaelli, P.; Ciambelli, P.; Rapacciuolo, M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *30*, 95.
76. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6ª ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora: Rio de Janeiro, **2000**.
77. Shepherd, I. S.; *JAOCS* **1969**, *46*, 479.
78. Ha, L.; Mao, J.; Zhou, J.; Zhang, Z., C.; Zhang, S.; *Appl. Catal. A* **2009**, *356*, 52.
79. Isbell, T. A.; Plattner, B. A.; *JAOCS* **1997**, *74*, 153.
80. Reaume, S. J.; Ellis, N.; *JAOCS* **2011**, *8*, 661.
81. Beattie, J. R.; Bell, S. E. J.; Moss, B. W.; *Lipids* **2004**, *39*, 407.
82. Garcia-Pino, A.; Buts, L.; Wyns, L.; Remy, L.; *J. Mol. Biol.* **2006**, *361*, 153.
83. http://en.wikipedia.org/wiki/Fatty_acid, acessado em junho de 2013.
84. <http://lipidlibrary.aocs.org/nmr/1NMRdbs/index.htm>, acessado em junho de 2013.
85. Biermann, U.; Metzger, J. O.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 805.
86. Zhang, Z. C.; Dery, M.; Zhang, S.; Steichen, D.; *J. Surf. Deterg.* **2004**, *7*, 211.
87. Kanazirev, V.; Price, G. L.; *J. Catal.* **1996**, *161*, 156.

A n e x o s

Anexo A: Variação do ângulo T-O-T para zeólitas da família pentasil

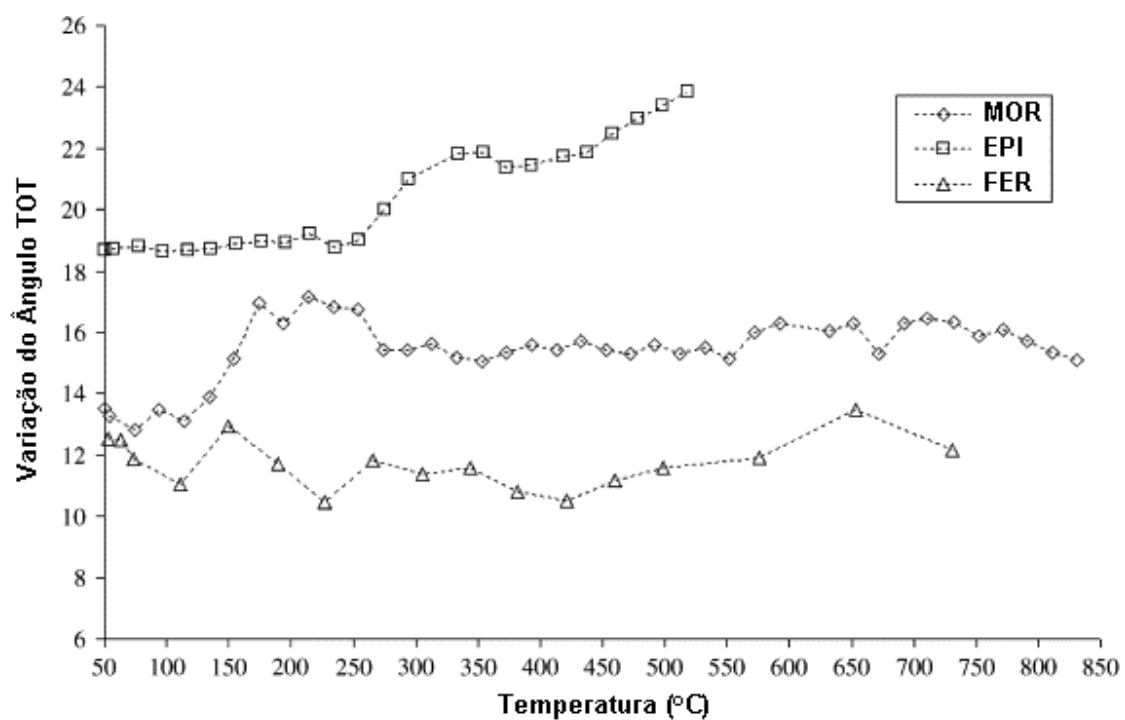


Figura A1: Espectros de RMN ^{29}Si e respectivas deconvoluções da amostras (A) FER - 0,25; (B) FER - 0,50; (C) FER - 1,0 e (D) FER - 2,0.

Anexo B: Espectros de RMN de ^{29}Si das amostras tratadas com HCl

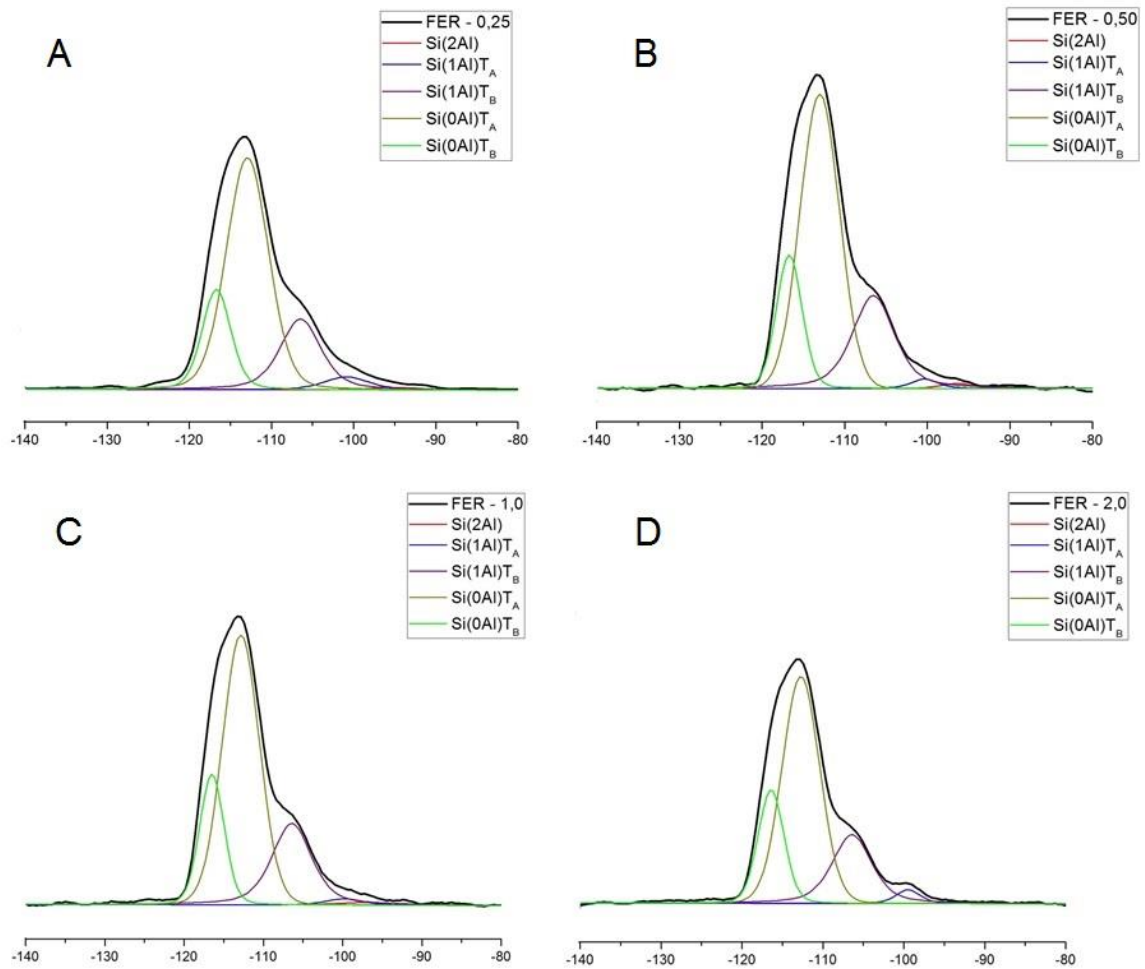


Figura B1: Espectros de RMN ^{29}Si e respectivas deconvoluções das amostras (A) FER - 0,25; (B) FER - 0,50; (C) FER - 1,0 e (D) FER - 2,0.

Anexo C: Curvas de distribuição de poros das amostras tratadas com HCl

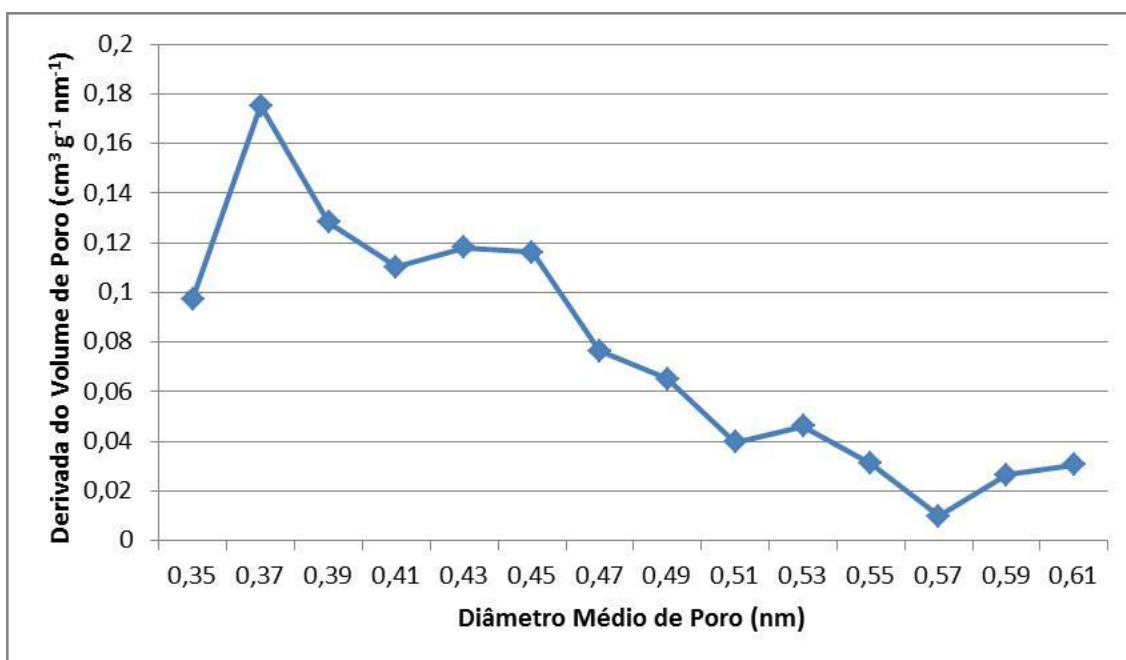


Figura C1: Gráfico de tamanho de poro X derivada do volume de poro para a amostra FER - 0,25.

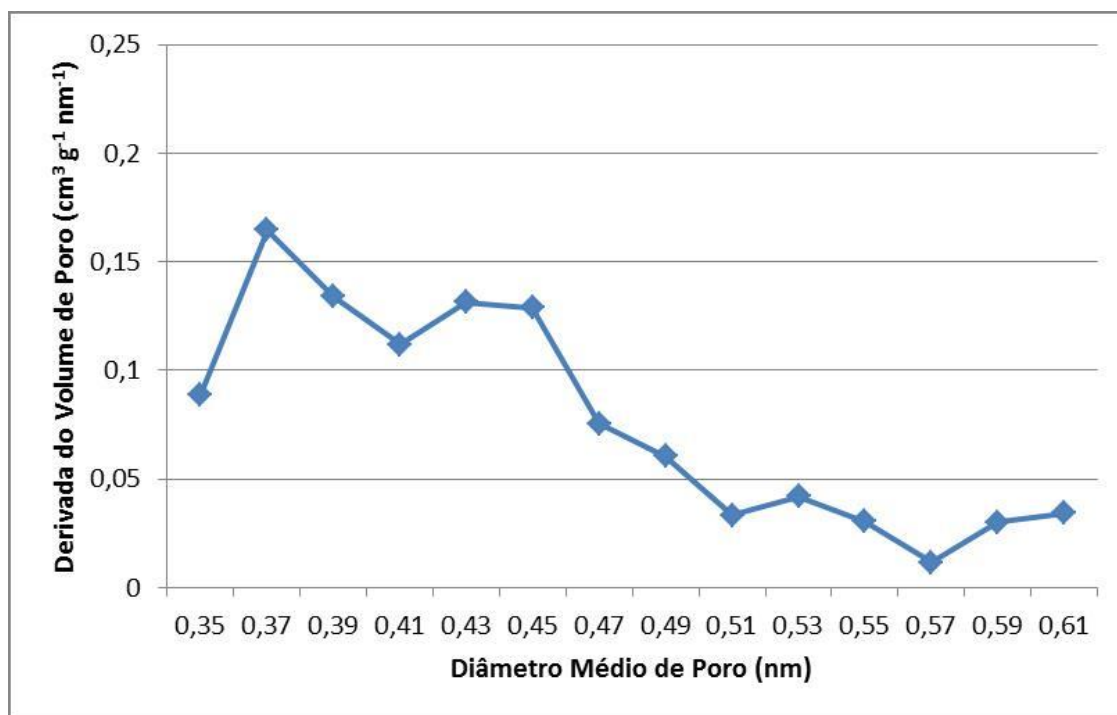


Figura C2: Gráfico de tamanho de poro X derivada do volume de poro para a amostra FER - 0,50.

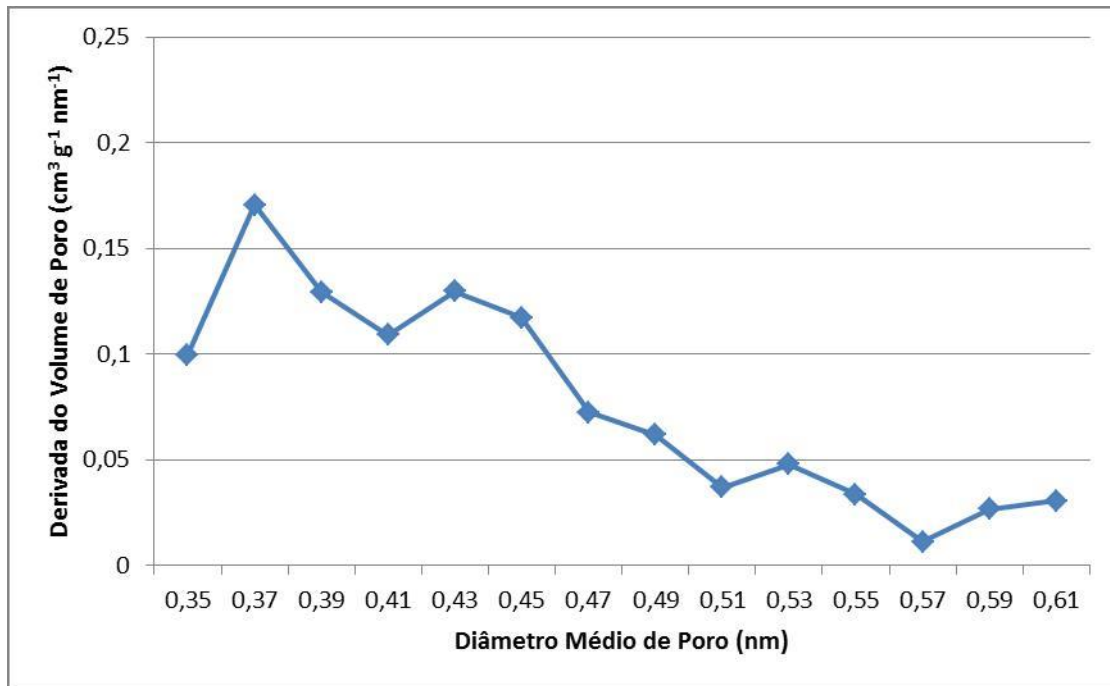


Figura C3: Gráfico de tamanho de poro X derivada do volume de poro para a amostra FER - 1,0.

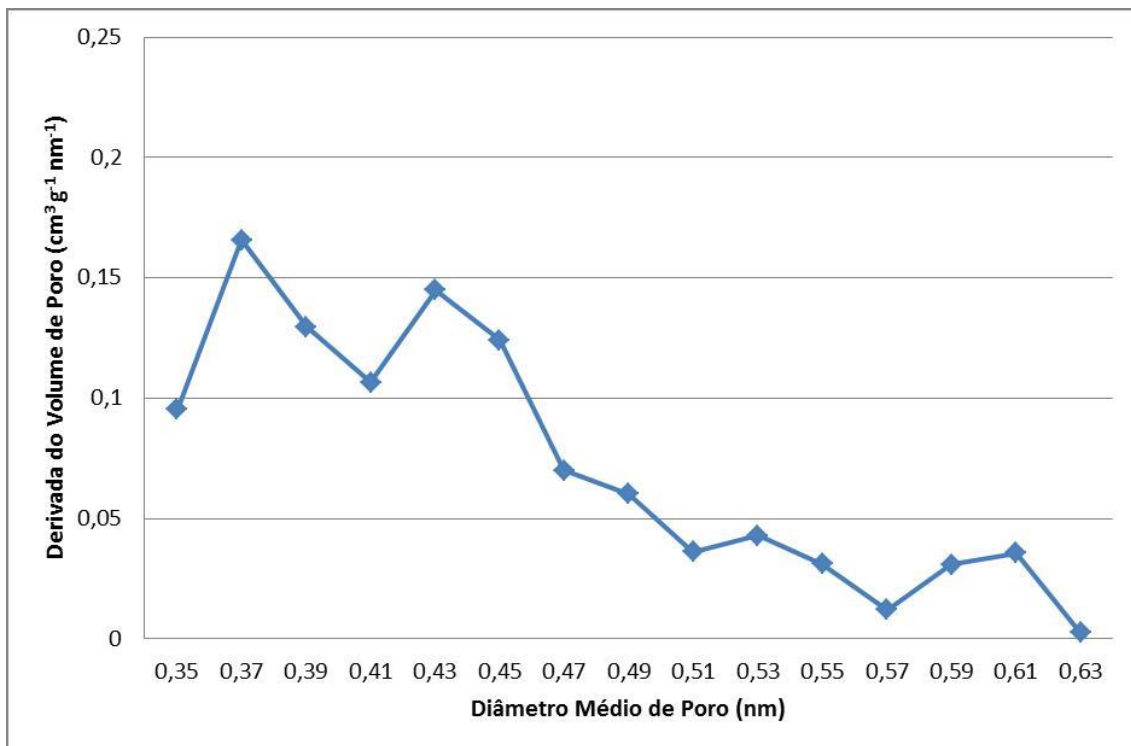


Figura C4: Gráfico de tamanho de poro X derivada do volume de poro para a amostra FER - 2,0.

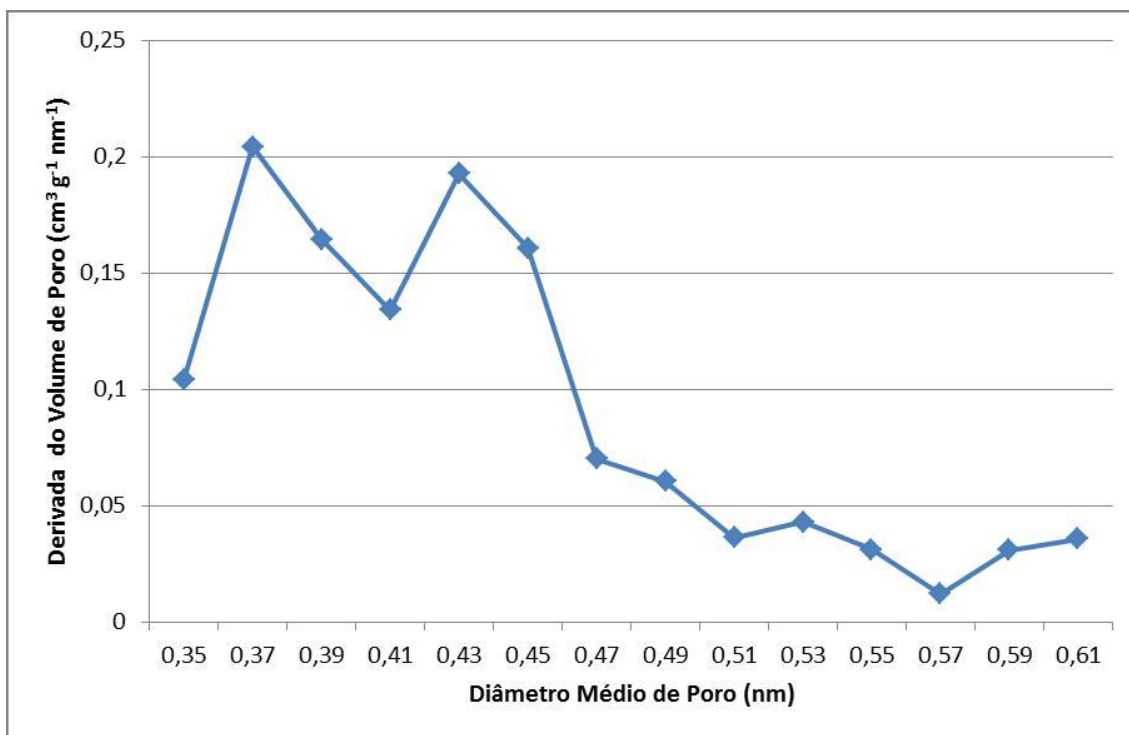


Figura C5: Gráfico de tamanho de poro X derivada do volume de poro para a amostra FER - 4,0.

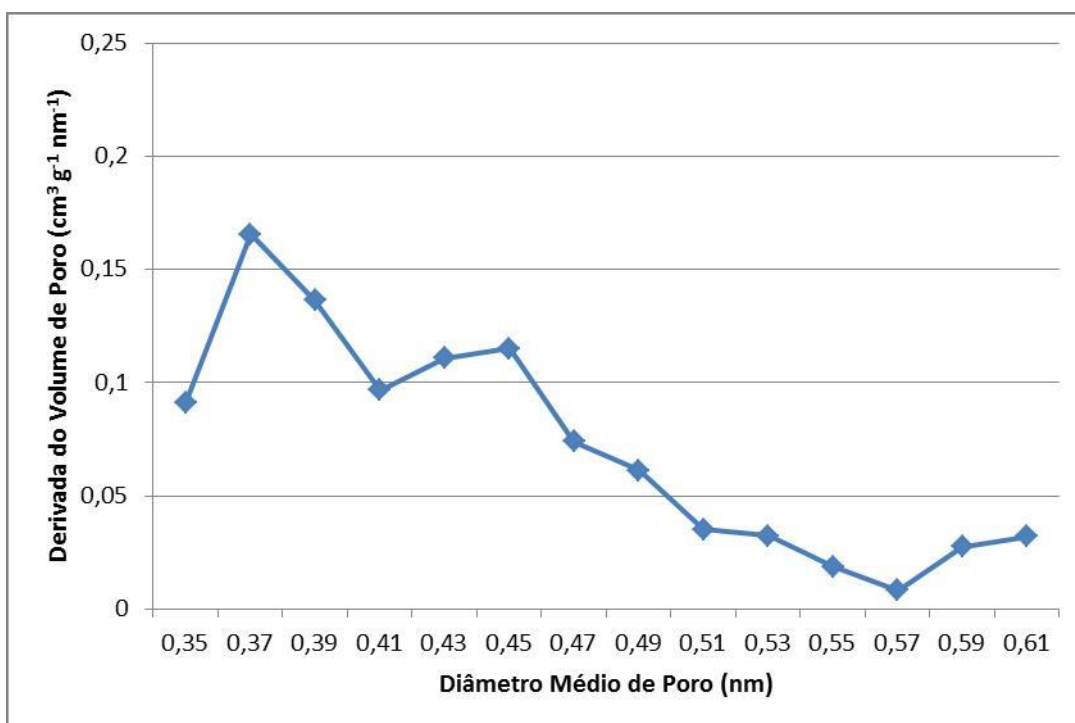


Figura C6: Gráfico de tamanho de poro X derivada do volume de poro para a amostra FER - 8,0.

Anexo D: Espectros de FTIR das reações de isomerização e esterificação

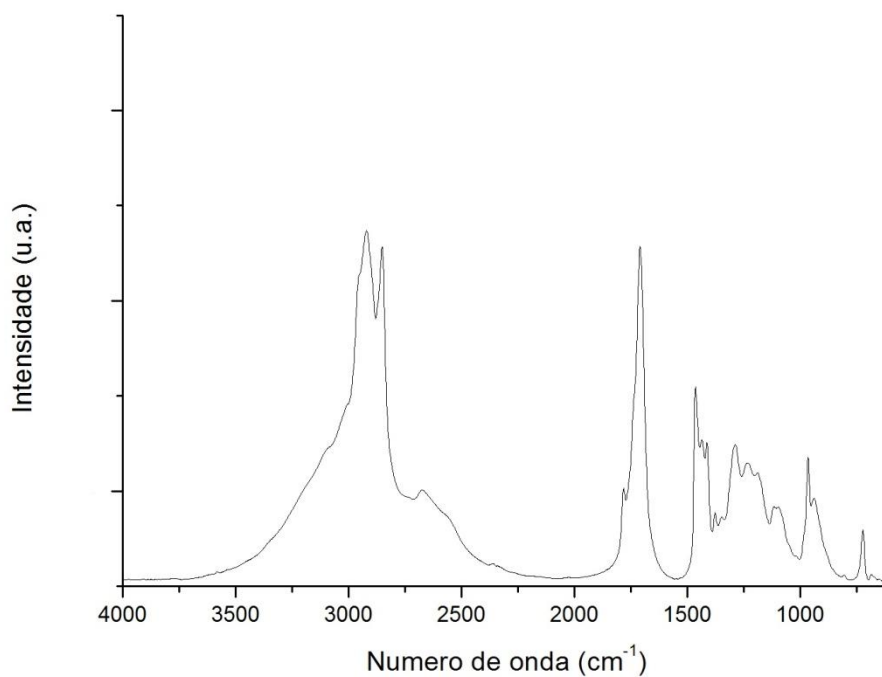


Figura D1: Espectro de FTIR da reação de isomerização.

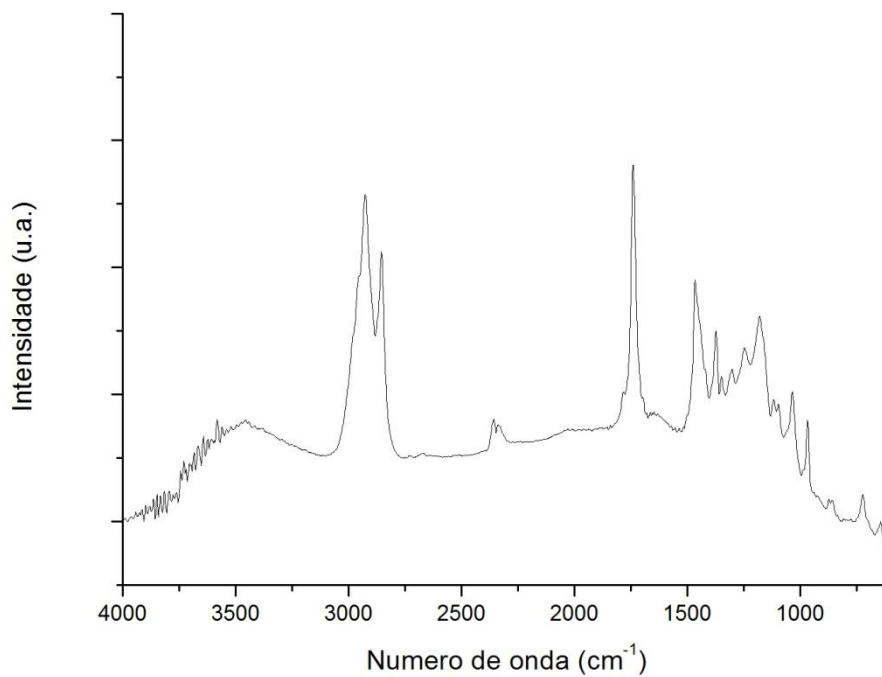


Figura D2: Espectro de FTIR da reação de esterificação.

Anexo E: Espectros de RMN de ^1H da reação de esterificação

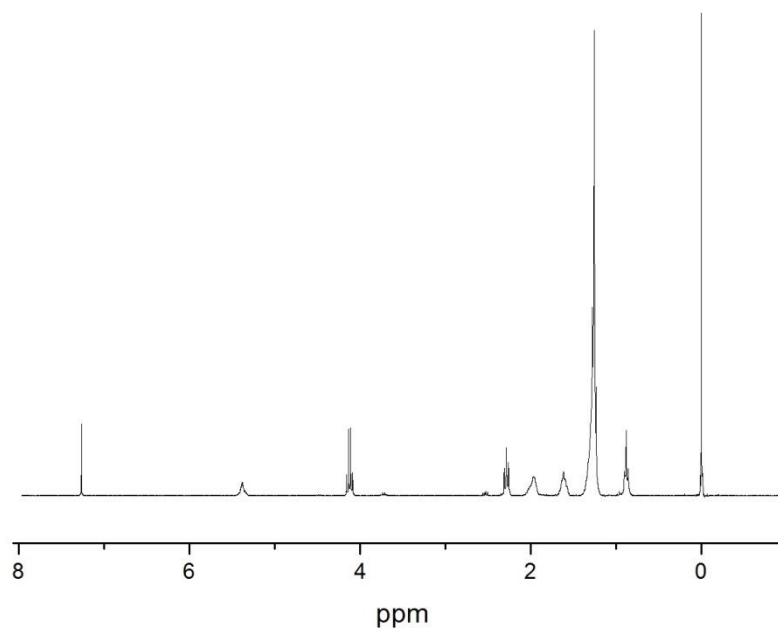


Figura E1: *Espectro de RMN ^1H da reação de esterificação.*