

Síntese do biodiesel de ácido oleico: efeito do tipo de catalisador e da forma de aquecimento.

Márcio Cleivo de Moraes Souza* (Mestrando de Ciências Naturais PPGCN na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN)

Luiz Di Souza (Prof. Ad. do Dq e do PPGCN na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN).

Vinicius P. S. Caldeira (Professor do PPGCN na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN)

*Email: mcleivo.quimica@gmail.com

Resumo:

Um dos grandes problemas enfrentados na síntese de biodiesel são os elevados tempos de reações, aumentando os custos das mesmas. Diante deste problema faz-se necessário desenvolver mecanismos que minimizem estes tempos reacionais. Assim, este trabalho sintetizou catalisadores zeolíticos (ZSM-5 e HZSM-5), para serem usados na esterificação do ácido oleico, comparando com o catalisador ácido tradicional (ácido sulfúrico), via aquecimento tradicional e com micro-ondas. Dos resultados foi possível observar que utilizando o catalisador ZSM-5, não houve conversão do ácido oleico em biodiesel devido a pouca acidez do catalisador, porém quando a zeólita foi modificada através de uma troca iônica, a sua acidez aumentou significativamente e a conversão do ácido oleico em biodiesel foi realizada com sucesso. A zeólita HZSM-5 mostrou-se muito eficaz, proporcionando rendimentos de aproximadamente 85 e 89 % com aquecimento tradicional e no micro-ondas, respectivamente, o que é muito superior aos de aproximadamente 30 e 50% , respectivamente, obtidos com H₂SO₄ com os mesmos métodos. Assim concluiu-se que a reação com HZSM-5 no micro-ondas é método mais eficaz para a esterificação do ácido oleico.

palavras-chave:

Zeólita ZSM-5; Biodiesel; Ácido Oleico; Microondas; Catalisadores

Espaço reservado para organização do congresso.

Introdução

Atualmente o termo zeólita corresponde a uma classe de minerais naturais ou sintéticos, estas substâncias foram descoberta em 1756 pelo mineralogista sueco Baron Axel Fredrick Cronstedt, a este mineral foi dado o nome de zeólita, do grego “zeo” (fever) e “lithos” (pedra), ou seja, pedra que ferve, pois Cronstedt observou que ao aquecer estas substâncias havia a liberação de vapor de água (VACLAVIK, 2010).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos constituídos por um arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) ligados entre si para formar subunidades e, finalmente, enormes redes poliméricas compostas por blocos idênticos, a que se dá o nome de células unitárias. A fórmula de uma célula unitária pode ser escrita como $M^{n+}_{s/n}(SiO_2)_y(AlO_2^-)_x$, na qual n é a valência do cátion de compensação, $x + y$ o número de tetraedros por célula unitária e y/x a razão atômica Si/Al. A denominação zeólita também requer a presença de, pelo menos, um átomo de Al por cela unitária (VIEIRA, 2014).

Zeólitas apresentam propriedades singulares, tais como, alta área superficial, propriedades de adsorção, propriedades de troca iônica, centros ativos dentro do sistema de canais e cavidades, e diferentes tipos de seletividade. A alta área superficial desses materiais e suas propriedades de troca iônica permitem que sua rede cristalina seja usada para gerar centros básicos ativos na estrutura zeolítica (GHESTI, 2012).

A zeólita ZSM-5 pertence a uma família de zeólitas designadas com as iniciais de sua inventora ZSM (“Zeolite Socony Mobil”), também conhecida como pentasil. Estas zeólitas se caracterizam por apresentarem um alto grau percentual de silício (relação Si/Al compreendida entre 15 e infinito). A estrutura apresenta dois sistemas de canais que se entrecruzam, um retilíneo e outro sinusoidal, aos quais se ingressam por aberturas formadas por dez membros (10MR) de diâmetro cerca de 6 Å, como mostrado na figura 1 a seguir (MIGNONI, 2007).

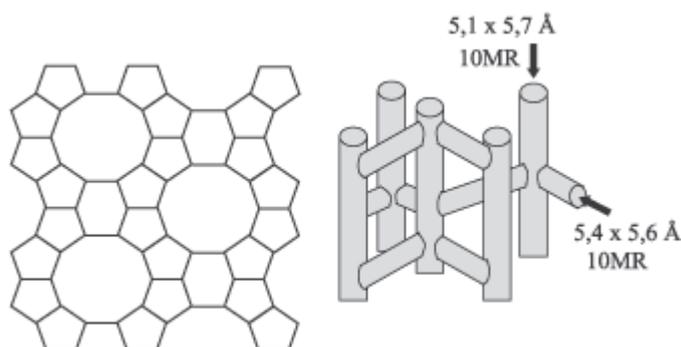


Figura 1. Representação estrutural da Zeólita ZSM-5
Fonte: (MIGNONI, 2007)

O biodiesel é um tipo de combustível obtido a partir de reações de transesterificação, esterificação ou ainda hidroesterificação de um óleo vegetal ou animal, que reage com um monoálcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador. O biodiesel pode então ser definido como sendo um mono-alquil éster de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtido através de um processo químico, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos ou ácidos graxos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos (FERRARI, 2005).

A reação de obtenção tradicional do biodiesel consiste, numa reação orgânica (transesterificação) na qual um triglicerídeo é transformado em éster na presença de um catalisador, através da troca dos grupos hidroxilas, dos triglicerídeos com um mono-álcool de cadeia curta,

tipicamente metanol ou etanol, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerina (RINALDI, 2007).

Outro método que pode ser utilizado é a reação de esterificação, que consiste numa combinação entre um ácido graxo reagindo com um monoálcool, podendo ser o metanol ou etanol, na presença de um catalisador ácido, produzindo uma molécula do biodiesel (éster) e uma molécula de água.

As zeólitas são catalisadores heterogêneos que podem ser utilizadas também nas reações de síntese do biodiesel, estas substâncias são eficientes porque a aproximação forçada entre moléculas reagentes sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades provoca o abaixamento da energia de ativação, que possibilita obtermos o fenômeno da catálise (SILVESTRE, 2012). As zeólitas podem ser modificadas quimicamente para terem propriedades ácidas, através de sua protonação para produzir HZSM-5 (ZANDONAI *et. al.* 2014 e SANTOS 2014).

Micro-ondas é uma modalidade de radiação eletromagnética, situada no intervalo de frequências compreendido entre 300 MHz e 300 GHz, com comprimentos de ondas que se estendem entre 1 m e 1 mm, respectivamente. A energia de micro-ondas é uma fonte ímpar de energia porque produz calor dentro dos materiais processados. A mudança do campo elétrico, que interage com os dipolos moleculares e íons carregados, faz com que estas moléculas ou íons tenham uma rotação rápida e o calor é rapidamente e homogeneamente gerado, devido ao atrito molecular. A irradiação de micro-ondas acelera a reação química, elevando o rendimento dos produtos e usualmente resultando em qualidade superior dos mesmos num curto espaço de tempo (AZCAN, 2007; SILVESTRE, 2012).

O ácido oleico é um ácido graxo insaturado de cadeia longa possuindo 18 carbonos na sua estrutura. Ele é obtido à partir da hidrólise de gordura animais e de certos óleos vegetais. No óleo de oliva (Azeite) sua concentração chega a ser acima de 70 %. Também, está presente em alta concentração no óleos de sementes de uva, Canola, Girassol, Soja e em animais marinhos como tubarão e bacalhau. (MENDES, 2012) Suas principais propriedades são descritas na tabela 1.

TABELA 1: Nome, N. CAS e propriedades físico-químicas do ácido oleico

Nome (IUPAC)	Ácido (9Z) – 9-octadecenóico
Número de CAS	112-80-1
Propriedades	
Fórmula Molecular	$C_{18}H_{34}O_2$
Massa Molar	282,4614 g/mol
Cor	Líquido Amarelo descorado ou acastanhado;
Odor	Odor de toucinho animal
Densidade	0,895 g/ml
Ponto de Fusão	13–14°C (286 K)
Ponto de Ebulição	360°C (633 K)
Solubilidade em Água	Insolúvel em água

Fonte: (ÁCIDO OLÉICO, 2008).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de catalisadores zeolíticos puros (ZSM-5) e modificados (HZSM-5) na síntese do biodiesel a partir do ácido oleico usando para aquecimento dos reagentes aquecimento tradicional e com micro-ondas.

Metodologia

Síntese da Zeólita ZSM-5

A síntese foi realizada em três etapas experimentais: obtenção do gel, a cristalização e a lavagem. Os materiais utilizados foram os seguintes: sílica gel amorfa (Acros Organics, 0,035-0,070mm) como fonte de Si, hidróxido de sódio (98%, Merck) como fonte de Na, sulfato de alumínio hexadecahidratado – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Reagen) como fonte de Al, brometo de tetrapropilamônio (TPABr) como direcionador orgânico (Sigma-Aldrich) e água destilada como solvente. A proporção estequiométrica foi: 10,6 TPABr : 14,3 Na_2O : 2,0 Al_2O_3 : 100 SiO_2 : 2000 H_2O , sendo a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ do gel igual a 50.

OBTENÇÃO DO GEL PARA SÍNTESE DO ZSM-5

Inicialmente dissolveu o NaOH em metade da água requerida para a síntese, em seguida adicionou-se a sílica gel seguida de forte agitação por 1 hora (SOLUÇÃO A). Em outro Becker dissolveu-se o brometo de tetrapropilamônio no restante da água e adicionou-se o sulfato de alumínio hexadecahidrato seguido de forte agitação por 1 hora (Solução B). Misturou-se as soluções A e B mantendo-se o sistema sob agitação por mais 2 horas.

CRISTALIZAÇÃO

Transferiu-se para um recipiente de teflon revestido com uma autoclave de aço inoxidável e aqueceu-se a 150 °C por 168 horas (7 dias), na estufa.

LAVAGEM

Retirou-se o recipiente da estufa e esfriou-se a temperatura ambiente, em seguida transferiu-se para um becker contendo 100 mL de água destilada e submeteu-se a banho de ultrassom por 25 minutos. Filtrou-se o conteúdo a vácuo, lavou-se com água destilada, até o pH ficar neutro e secou-se o material em estufa a 100°C por 12 horas.

Síntese do Biodiesel

a- Método tradicional

O biodiesel foi obtido a partir do ácido oleico via reação de esterificação catalisada com catalisador tradicional (H_2SO_4) e com catalisadores zeolíticos puros (ZSM-5) e modificados (HZSM-5). A razão molar foi de 1:24 de óleo/álcool, a temperatura de 70 °C e a % dos catalisadores foram de 0,5, 1, 2, 3 e 4 %. A reação foi realizada nos tempos de 2, 4, 6 e 8 h, sendo a temperatura mantida constante a 70°C. o aquecimento e a agitação foi feita num agitador magnético com aquecimento marca quimis.

b- Método Utilizando Microondas

Para o método com micro-ondas foram utilizadas as mesmas condições, exceto o potencial do micro-ondas que foi de 500 W e os tempos de reações que foram de 1, 2, 4 e 6 minutos. O aparelho de micro-ondas utilizado foi o do tipo START SYNTH.

Para os dois métodos utilizar-se-á a mesma sequencia de procedimento. Colocou-se o óleo em um balão de reação mantendo-o em constante agitação. Num recipiente a parte misturou-se o metanol com o catalisador. Adicionou-se a mistura ao balão com o óleo oleico, mantendo a agitação constante pelos diferentes intervalos de tempo pré-determinados na temperatura de 70°C. Ao término da reação resfriou-se e transferiu-se a mistura para um funil de decantação. Mantendo-se em repouso neste por 24 horas para a separação das duas fases. De forma geral, a fase mais densa é a glicerina e a menos densa é o biodiesel. Separou-se a glicerina

abrindo lentamente a torneira do funil de decantação, restando apenas o biodiesel. Lavou-se o biodiesel com água morna em abundância por várias vezes. O controle deste processo é realizado por meio de pH da água residual, quando o pH torna-se ácido (ocorre uma viragem no indicador de rosa para incolor) o processo é finalizado. Secou-se o biodiesel em uma estufa a 100°C para eliminar a umidade e o álcool residual.

O ácido oleico e os biodieseis obtidos foram caracterizados por análises térmicas, sendo esta usada também para a determinação da conversão. O rendimento da reação foi calculado com a equação 1.

$$M_b - M_o/M_o * 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde M_b e M_o são as massas de ácido oleico usadas e de biodieseis obtidas.

Resultados

Síntese do Biodiesel Utilizando o H_2SO_4 Como Catalisador

Inicialmente realizou-se uma síntese do biodiesel a partir do ácido oleico na razão óleo/álcool 1:24, utilizando como catalisador 2 % de H_2SO_4 , temperatura constante de 70°C, e um tempo de reação de 2 horas utilizando o método convencional. O gráfico 1 mostra a TG obtida para esta síntese.

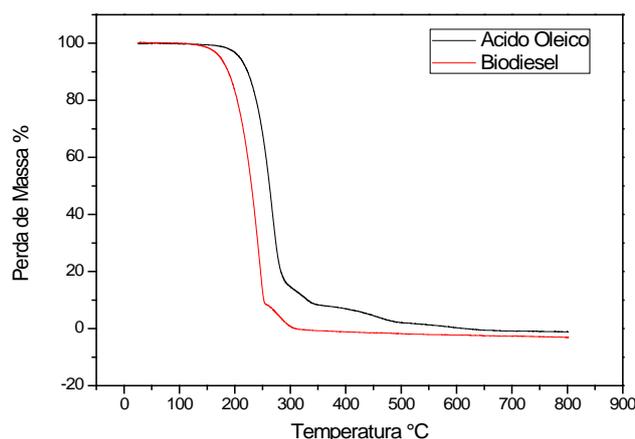


Gráfico 1: TG do Biodiesel sintetizado a partir do ácido oleico com o método tradicional, temperatura de 70 C, razão O/A de 1:24, tempo de 2 horas e 2% de catalisador H_2SO_4

De acordo com o resultado da TG, é possível observar que aproximadamente 92% do ácido oleico foi convertido em biodiesel, com rendimento de 30,6%. No trabalho de Serra (2007) foi obtido um resultado semelhante (aproximadamente 25 %), tendo em vista que o óleo de moringa bruto usado apresenta 78% de ácido oleico Este resultado foi obtido para a reação de transesterificação, em presença de metanol como agente de alcóólise, num reator de vidro com agitação magnética, proporção molar óleo/MeOH/catalisador 1/6/0,2. O rendimento um pouco maior obtido em nossa síntese deve-se, provavelmente, ao uso do ácido graxo puro e não óleo de moringa.

O gráfico 2 mostra os resultados para o tempo de reação de 6 minutos, utilizando como fonte de aquecimento o micro-ondas, operando numa potência de 500 watt e temperatura

constante de 70 °C e com agitação constante de 70 % medidos no micro-ondas.

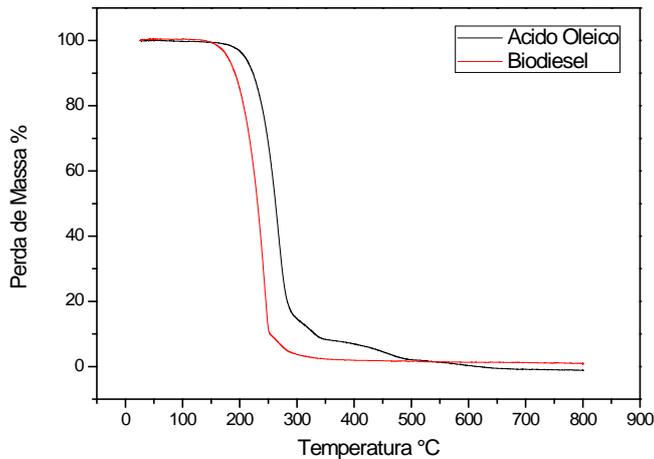


Gráfico 2: TG do Biodiesel sintetizado a partir do ácido oleico com o método micro-ondas operando numa potência de 500 watt com agitação constante de 70 %, temperatura de 70 C, razão O/A de 1:24, tempo de 6 min e 2% de catalisador H₂SO₄

É possível observar que a conversão do ácido oleico em biodiesel é de aproximadamente 92% e o rendimento foi de 52%. Assim nas mesmas condições experimentais é possível observar que o rendimento é aproximadamente 60 % maior que o obtido com a síntese pelo método tradicional que foi próximo de 30%. Pode-se ainda perceber uma grande diminuição do tempo reacional que foi 20 vezes menor que no método tradicional, diminuindo, significativamente, o gasto com energia no processo. Estes resultados se devem ao fato do aquecimento a partir de micro-ondas proporcionarem a aceleração das reações químicas, por que a exposição às micro-ondas resulta de interações de onda-matéria conduzindo a efeitos térmicos (que podem ser facilmente estimado pelos efeitos de temperatura) e efeitos específicos (não puramente térmicos), além da homogeneidade de aquecimento em todo o material (PIETRE, 2006; AZCAN, 2007; SILVESTRE, 2012).

Síntese do Biodiesel Utilizando a Zeólita ZSM-5 Como Catalisador

Nesta síntese, foram realizadas utilizando o método convencional e com micro-ondas, utilizando as mesmas condições reacionais do método tradicional, exceto o catalisador, que foi a zeólita ZSM-5 nas % de 0,5, 1, 2, 3 e 4%.

Em todas as % usadas foi possível observar que não houve conversão do ácido oleico em biodiesel como mostram as TGs e DTGs do gráfico 3.

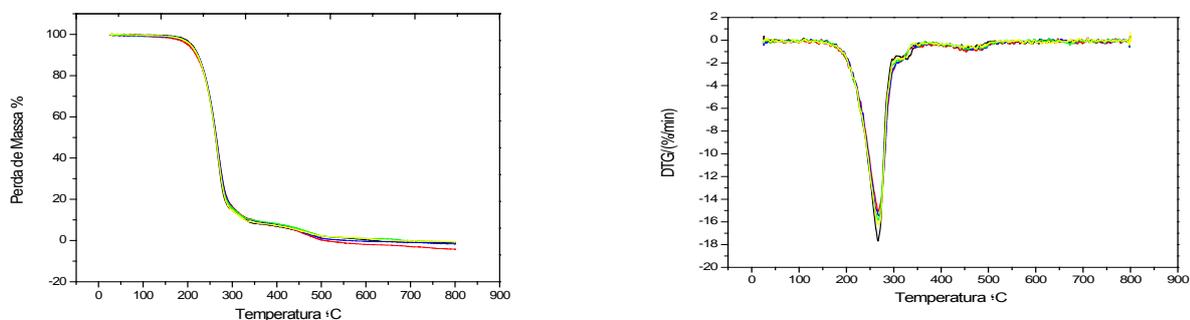


Gráfico 3: TG e DTG biodiesel sintetizado a partir do ácido oleico com o método tradicional, temperatura de 70 C, razão O/A de 1:24, tempo de 2 horas e 2% de catalisador zeólita ZSM-5 com diferentes Porcentagens de catalisador (Ácido Oleico Preto, Vermelho 0,5%, Azul 1%, Verde 2% e Amarelo 3%)

Quando a síntese foi realizada no micro-ondas nas mesmas condições, exceto o tempo de reação e as condições operacionais do micro-ondas a conversão do ácido oleico em biodiesel também não ocorreu. Isso ocorre pelo fato da zeólita ZSM-5 não apresentar sítios ácidos suficientes para catalisar a reação, ou seja, a zeólita pura não apresenta características de um ácido de Lewis, o que dificulta este tipo de reação. O gráfico 4 mostra os resultados de TG e DTG destas reações utilizando o micro-ondas.

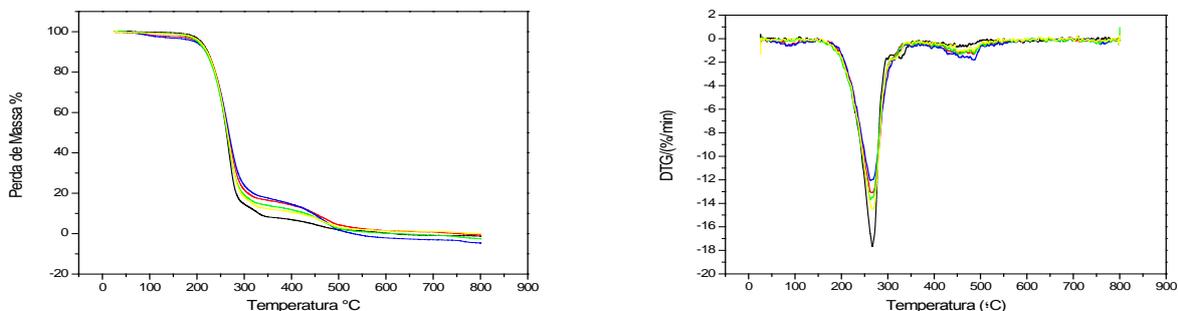


Gráfico 4: TG e DTG do Biodiesel sintetizado a partir do ácido oleico com o método micro-ondas operando numa potência de 500 watt com agitação constante de 70 %, temperatura de 70 C, razão O/A de 1:24, tempo de 6 min e 2% de catalisador H₂SO₄ zeólita ZSM-5 diferentes Porcentagens de catalisador (Ácido Oleico **Preto**, **Vermelho** 0,5%, **Azul** 1%, **Verde** 2% e **Amarelo** 3%)

Diante dos resultados não satisfatórios utilizando a zeólita ZSM-5 como catalisador, fez-se necessário realizar algumas modificações para aumentar a sua acidez. Assim, realizou-se uma troca iônica da zeólita ZSM-5 com o íon amônio NH₄⁺ e posterior calcinação, com o objetivo de substituir o Na⁺ presente na estrutura da ZSM-5, como cátion de compensação, pelo próton H⁺ e assim aumentar a acidez do material. Para (ZANDONAI *et. al.*, 2014) após a troca com o íon amônio, um processo de desamonização é capaz de deixar a zeólita em seu estado prótonico, onde a calcinação libera NH₃ da zeólita, ficando com o próton em sua estrutura e aumentando assim a sua acidez.

Realizou-se novamente a síntese nas mesmas condições descritas anteriormente, porém utilizando a zeólita HZSM-5 como catalisador.

Nessas condições foi possível observar que com a utilização da zeólita HZSM-5, tanto com o método convencional, quanto com o micro-ondas ocorreu a conversão do ácido oleico em biodiesel como mostrado nos gráficos 5 e 6. O % de conversão foi de aproximadamente 92 %

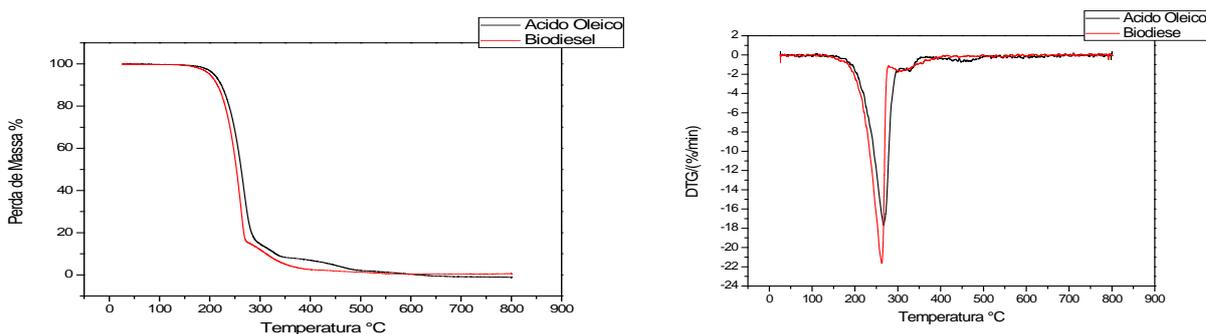


Gráfico 5: TG e DTG do biodiesel sintetizado a partir do ácido oleico com o método tradicional, temperatura de 70 C, razão O/A de 1:24, tempo de 2 h e 2% de catalisador zeólita HZSM-5 (**Preto** – Ácido Oleico, **Vermelho** – Biodiesel)

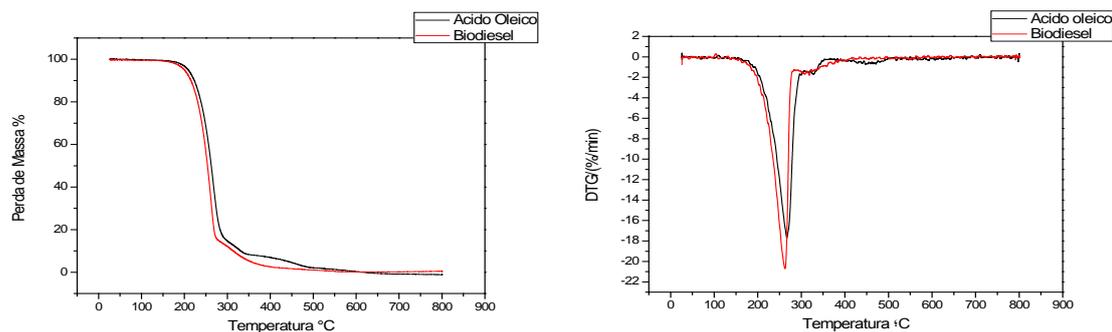


Gráfico 6: TG e DTG do biodiesel sintetizado a partir do ácido oleico com o método micro-ondas operando numa potência de 500 watt com agitação constante de 70 %, temperatura de 70 C, razão O/A de 1:24, tempo de 6 min e 2% de catalisador HZSM-5 no Microondas (**Preto** – Ácido Oleico, **Vermelho** – Biodiesel).

O rendimento obtido utilizando o método Tradicional foi de 85%, já com o aparelho de micro-ondas o rendimento foi de aproximadamente 89%. Isso foi possível, por que este catalisador apresenta características ácidas que favorecem esta reação. Por se tratar de um catalisador heterogêneo que apresenta sítios ácidos, além da aproximação forçada entre as moléculas reagentes por causa dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos seus canais e cavidades, provocando assim abaixamento da energia de ativação e, conseqüentemente, aumento no rendimento da reação.

Outro fator importante é que com o aquecimento no micro-ondas é produzido calor dentro dos materiais processados, ou seja, o aquecimento ocorre diretamente nas moléculas dos reagentes, tornando assim o aquecimento mais homogêneo e eficiente e acelerando a velocidade da reação. Para Nascimento et.al, (2009) é possível que essa drástica redução no tempo de reação, quando comparado o micro-ondas com os demais métodos, ocorra devido alta taxa de aquecimento, causada pela excelente capacidade do metanol em absorver as micro-ondas irradiadas e converter essa energia em calor ($\tan \delta = 0,941$), ou ainda, pela presença de íons no meio reacional proveniente do H_2SO_4 que, poderão movimentar-se no meio por influência do campo elétrico, resultando na conversão da energia produzida pelo aumento na taxa de colisões em calor.

Tabela 2: Resumo dos Resultados obtidos

Métodos-Catalisador/ Propriedades	Trad/ H ₂ SO	Trad- ZSM-5	Trad/ HZSM-5	Micro- H ₂ SO ₄	Micro/ ZSM-5	Micro/ HZSM-5
	4					
Temperatura °C	70	70	70	70	70	70
Tempo de Reação (min)	120	120	120	6	6	6
Rendimento (%)	30,6	NC	85	52	NC	89
Conversão (%)	92	NC	92	92	NC	92

Trad = Método Tradicional; Micro = Micro-ondas; NC = Não Convertido

Estes resultados mostram que o aparelho de micro-ondas produz conversão igual a do método tradicional e os rendimentos são superiores num tempo muito menor. A zeólita ZSM-5 não serve como catalisador para esta reação, no entanto, ela quando convertida em HZSM-5 se mostra muito eficiente neste processo químico.

Conclusões

Através dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- 1- O rendimento e o tempo de reação são muito melhores com o método de micro-ondas, mas este praticamente não altera a conversão obtida com o método tradicional.
- 2- O rendimento com micro-ondas é 60 % maior que o obtido com o método tradicional e pode ser obtido em aproximadamente 1% do tempo com aquecimento tradicional
- 3- Em ambos os métodos se consegue uma conversão de aproximadamente 92 % de óleo em biodiesel e 8 % de compostos de massa molecular maiores, ainda não identificados.
- 4- A zeólita ZSM-5 não catalisa a reação de esterificação do ácido oleico em nenhum dos métodos, devido a sua baixa acidez.
- 5- A Zeólita HZSM-5 favorece a síntese do biodiesel a partir do ácido oleico e aumenta o rendimento em 177% quando utiliza o método tradicional e 77% com o micro-ondas em comparação ao rendimento com o uso do H₂SO₄.
- 6- O Uso conjunto de micro-ondas e HZSM-5 é a forma mais barata e eficaz de fazer a esterificação do ácido oleico.

Estes resultados indicam que o método com micro-ondas é muito mais eficiente que o tradicional e que aparelhos industriais devem ser desenvolvidos para serem usado na reação de obtenção de biodiesel, bem como a utilização da zeólita HZSM-5 catalise este tipo de síntese e deve ser usada junto com o micro-ondas para se obter a eficiência máxima..

Biodiesel Synthesis of oleic acid: effect of catalyst type and form of heating

Abstract:

A major problem faced in biodiesel synthesis are time high of reactions, increasing costs thereof. Faced with this problem it is necessary to develop mechanisms to minimize these reaction times. This work synthesized zeolitic catalyst (ZSM-5 and HZSM-5) for use in the esterification of oleic acid, comparing with the traditional acid catalyst (sulfuric acid) via the traditional heat and microwaves. From the results it was observed that using the catalyst ZSM-5, no convention of oleic acid in biodiesel due to the low acidity of the catalyst, but when zeolite has been modified through ion exchange, its acidity significantly increased and the acid conversion in oleic biodiesel was successful. The HZSM-5 zeolite has proved very effective, providing yields of approximately 85 and 89% with traditional heat and microwaves, respectively, it is far superior to the approximately 30 and 50%, respectively, obtained with H₂SO₄ with same methods. Thus it was concluded that the reaction with HZSM-5 in the microwave method is most effective for the esterification of oleic acid.

Keywords: zeolite ZSM-5; Biodiesel; Oleic acid; Microwave; Catalysts

Referências bibliográficas

1. Azcan. N, Danisman. A, **Alkali Catalyzed Transesterification of Cottonseed Oil by Microwave Irradiation**, Elsevier Ltd. All rights reserved. doi:10.1016/j.fuel. 2007
2. Ferrari, R. A. et. al, **Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Eúlicos, Caracterização Físicoquímica e Consumo em Gerador de Energia**, *Química. Nova*, Vol. 28, No. 1, 19-23. 2005
3. Ghesti, G. F, et. al, **Produção de Biodiesel via Transesterificação Eúlica com Zeólitas Básicas**, *Quim. Nova*, Vol. 35, No. 1, 119-123, 2012.
4. HAMAMOTO. M.V, **A Influência das Micro-Ondas na Produção de Biodiesel**, (Dissertação) Mestrado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2011.
5. MENDES, Débora Bampirra, *et al.* **Teor De Ácido Oleico nos Óleos de Girassol, Milho e Soja**, Revista de Trabalhos Acadêmicos, 2012, X Semana de Extensão - XIV Jornada de Iniciação Científica Vol 3, Nº 6.
6. Mignoni, M. L. et al, **Estudo da Síntese da Zeólita ZSM-5 A Partir de Argilas Naturais**, *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 1, 45-48 2007.
7. NASCIMENTO, Ulisses Magalhães et al. **Otimização da Produção de Biodiesel a Partir de Óleo de Coco Babaçu com Aquecimento por Microondas**. *Eclética Química*, São Paulo-SP, v. 34, n. 4, p.37-48, 2009
8. PIETRE, M. K, 2006, página 37, **Produção de Biodiesel Usando Catalisadores Homogêneos e Heterogêneos Ácidos e Básicos**, (Dissertação) Mestrado em Ciências Naturais, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Rio de Janeiro, 2006.
9. RINALDI, R. et al. **Síntese de Biodiesel: Uma Proposta Contextualizada de Experimento para Laboratório de Química Geral**, *Química Nova*, Vol. 30, No. 5, 1374-1380, 2007
10. SANTOS, Lívia Viviane dos Anjos, **Síntese e Caracterização das Zeólitas Ferrierita e ZSM-5 para Pirólise de Óleos Vegetais**, dissertação de mestrado em ciências e engenharia dos materiais pela Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão – SE, 2014.
11. Serra, T. M, et. al, **Obtenção do Biodiesel Metílico a Partir de Óleo de Moringa Oleífera em Presença de Catalisador Básico e Ácido**, 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2007.
12. Silvestre, Á. H. O. et al. **Importância das Zeólitas na Indústria do Petróleo e no Craqueamento em Leito Fluidizado (Fcc)**, v. 2, n. 1, p. 63-75, 2012
13. VACLAVIK, Fernanda Daiane, **Avaliação e Otimização do uso de Zeólitas no Tratamento Terciário de Efluentes Líquidos Industriais**, Dissertação de Mestrado pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre- RS, 2010.
14. Vieira, L. H. et. al, **Cristalização Convencional de Zeólitas e Induzida por Sementes**, *Quim. Nova*, Vol. 37, No. 9, 1515-1524, 2014.
15. ZANDONAI, C.H. et al, **Alteração do Perfil de Acidez da Zeólita ZSM-5 Através de Troca Iônica com Amônio e Aplicação no Hidrocraqueamento de Óleo de Soja Bruto**, X Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, 2014.