



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ZEÓLITA NaP DE FONTES DE SÍLICA NATURAL E RESIDUAL
IMPREGNADA COM ÍONS SULFATADOS COMO
CATALISADOR NA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO**

YGOR GEANN DOS SANTOS LEITE

MANAUS – AM

Agosto/2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ZEÓLITA NaP DE FONTES DE SÍLICA NATURAL E RESIDUAL
IMPREGNADA COM ÍONS SULFATADOS COMO
CATALISADOR NA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO**

YGOR GEANN DOS SANTOS LEITE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de Federal do Amazonas como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO
Orientador

MANAUS – AM
Agosto /2020

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

L533z Leite, Ygor Geann dos Santos
Zeólita NaP de fontes de sílica natural e residual impregnada com íons sulfatados : como catalisador na esterificação de ácido oleico / Ygor Geann dos Santos Leite . 2020
86 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Paulo Rogério da Costa Couceiro
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Zeólita NaP. 2. Ácido Oleico. 3. Catálise. 4. Esterificação. 5. Biodiesel. I. Couceiro, Paulo Rogério da Costa. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

ZEÓLITA NaP DE FONTES DE SÍLICA NATURAL E RESIDUAL IMPREGNADA COM ÍONS SULFATADOS COMO CATALISADOR NA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO

Ygor Geann dos Santos Leite

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Faculdade de Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas como requisito para obtenção do grau de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovado em 28 de agosto de 2020, Manaus – AM.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro
Orientador – DQ/UFAM

Prof. Dr. Flávio Augusto, de Freitas
Membro externo - IFAM

Profa. Dra. Içamira Costa Nogueira
Membro interno – DF/UFAM

Dedico este trabalho a minha mãe Idelcira Leite (*in memoriam*), pela incrível mulher, amorosa esposa, mãe e avó. Deixando em nossos corações um legado e exemplo de ser humano que supera qualquer saudade que estejamos sentindo no momento. A você, dedico todo esforço empregado as minhas conquistas.

A minha filha, Layla Paola, por tudo o que significa para mim, servindo de fonte de inspiração, refúgio e motivação diária. Te amo, meu amor!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à Deus por me manter firme em um dos momentos mais delicados da minha vida, onde a vontade de desistir de tudo, surgia a cada pensamento.

A minha família, meu pai Plínio e meus irmãos Eden, Karine e Felipe por toda torcida e incentivos. Meu irmão de consideração Eduardo e minha tia Maria Raimunda, que não mediram esforços para acompanhar e ajudar minha mãe nos momentos mais delicados. Em especial minha tia/mãe Maria das Graças Assis, que sempre me considerou um amado filho, acreditando em mim, e me dando forças em qualquer situação. Obrigado por tudo!

A Walkiria por todo apoio, carinho e compartilhamento de momentos significantes ao longo de quase uma década, e que demonstrou ser alguém de extrema paciência e companheira, mesmo quando tudo parecia estar em uma grande desordem. Me dando o maior presente que poderia receber, minha Princesa Layla Paola.

Ao meu orientador, professor Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro pela oportunidade e confiança depositada, que mesmo sabendo de todas as minhas dificuldades e limitações, procurou suprir o necessário me dispondo de todo suporte possível para conclusão deste trabalho.

Aos docentes do PPGCEM: Edgar Sanches, Sérgio Michielon, Içamira Nogueira, José Costa, Pedro Campelo e Hidembergue Ordozgoith sem os conhecimentos compartilhados não seria possível ter iniciado este trabalho.

Agradeço aos meus colegas de Laboratório Físico-Química: Alexandre, Hanna, Josimar, Paola, Rosângela, Rosane, Naira, Giovanna e Dayane que de maneira direta e indireta contribuíram para a conclusão deste trabalho. Essencialmente, ao Dr. Xavier que contribuiu suporte necessário na aplicação eficiente do material, acompanhando o andamento das atividades e oferecendo grandes contribuições. Muito obrigado!

Aos amigos que fiz no PPGCEM: Larissa Barroso e Silma Sá pela convivência, angústias, desesperos, momentos de descontração e principalmente pelas conquistas compartilhadas. Em especial aos amigos Alexandra Rosas, Aridne Pimentel, Nina Roldão

e Joab Arouche que sempre estiveram disponíveis para me ouvir e aconselhar em situações tão críticas. Faço questão de levar suas amizades para sempre!

A grande parceria e compreensão dos técnicos Alfredo Alexandrino do LABGEO (UFAM) pelas análises de DRX, Marcos Monteiro do LAMESP (UFAM) pelas análises de absorção atômica e Magno Nascimento LEEN (UFAM) pelas análises de Área Superficial e Porosidade. A excelente recepção no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal do Amazonas – IFAM.

Ao Centro Universitário Fametro, em especial a estimada professora/coordenadora Me. Ana Rosa Cecílio pela amizade e confiança depositada, mas principalmente pela oportunidade presenteada de realizar um sonho: atuar como docente, profissão que a cada dia fico mais apaixonado e me dedico em ser melhor a cada desafio. E ainda a minha querida e eterna orientadora Me. Wanilce Pimentel por toda confiança depositada ainda nos tempos de graduação, e que mesmo agora, como colegas de profissão, continuo admirando e a tendo como um dos grandes exemplos de profissional e modelo a ser seguido. Meu muito obrigado a tudo!

À CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Zeólita NaP sintetizada pelo método hidrotermal, a partir de fontes de sílica-alumina de solo tratado termicamente (rico em caulinita) e sílica gel residual, impregnada com íons sulfatos SO_4^{2-} foi utilizada como catalisador em reação de esterificação de ácido oleico. Os materiais precursores e a zeólita NaP/ SO_4^{2-} foram caracterizados pelas técnicas analíticas: FRX, DRX, IVTF, MEV e Adsorção/Dessorção de N_2 (métodos BET e BJH). As reações de esterificação foram realizadas sem e com zeólita NaP/ SO_4^{2-} (catalisador). Os parâmetros tempo de reação, razão ácido oleico/metanol e de massa de catalisador foram de 5 horas, 1:5, 5 % m/m, respectivamente, para cada temperatura reacional de 80, 100, 120 e 140 °C. A caracterização química de FRX e a DRX da amostra de solo calcinada mostrou excesso de quartzo (SiO_2). A análise de DRX da amostra do material zeolítico de interesse indicou que a síntese pela rota hidrotermal foi eficiente na obtenção da zeólita NaP. As análises dos espectros de IVTF dos precursores foram concordantes as técnicas analíticas anteriores, bem como para a amostra de zeólita NaP/ SO_4^{2-} em que confirmou a impregnação de íons sulfatos, típicos de sítios ácidos distribuídos na superfície da zeólita NaP. As imagens de MEV da amostra de solo calcinada mostra morfologia típica de conversão caulinita em metacaulinita e da amostra de zeólita NaP com morfologia similar à da literatura. E a análise de adsorção/dessorção da amostra zeólita NaP estimou $44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de ASE típica de mesoporos. As reações de esterificação apresentaram taxas de conversões significativamente maiores, principalmente a 140 °C, atingindo aproximadamente 94 % de oelato de metila com catalisador e 57 % na ausência de catalisador. As propriedades termodinâmicas indicam que as reações de esterificação com catalisador próximas e superiores a 120 °C são espontâneas.

Palavras-chaves: Zeólita NaP; Ácido Oleico; Catálise; Esterificação; Biodiesel.

Zeólita NaP de fontes de sílica natural e residual impregnada com íons sulfatados como catalisador na esterificação de ácido oleico

ABSTRACT

NaP zeolite synthesized by the hydrothermal method, from silica-alumina sources of heat-treated soil (rich in kaolinite) and residual silica gel, impregnated with sulfate ions SO_4^{2-} was used as a catalyst in the reaction esterification of oleic acid. The precursor materials and NaP zeolite/ SO_4^{2-} were characterized by analytical techniques: XRF, XRD, FTIR, SEM and N_2 adsorption/desorption (BET and BJH methods). Esterification reactions were carried out without and with NaP zeolite/ SO_4^{2-} (catalyst). The reaction time, oleic acid/methanol ratio and catalyst mass parameters were 5 hours, 1:5, 5 % w/w, respectively, for each reaction temperature of 80, 100, 120 and 140 °C. Chemical characterization of XRF and XRD of the calcined soil sample showed an excess of quartz (SiO_2). XRD analysis of the sample of zeolitic material of interest indicated that the synthesis by the hydrothermal route was efficient in obtaining NaP zeolite. The analyzes of the FTIR spectra of the precursors agreed with the previous analytical techniques, as well as for the sample of NaP zeolite/ SO_4^{2-} in which it confirmed the impregnation of sulfate ions, typical of acid sites distributed in the surface of NaP zeolite. The SEM images of the calcined soil sample show typical morphology of kaolinite to metakaolinite conversion and of the NaP zeolite sample with similar morphology to the literature. And the adsorption/desorption analysis of the NaP zeolite sample estimated 44 $\text{m}_2 \text{g}^{-1}$ of SSA typical of mesopores. The esterification reactions showed significantly higher conversion rates, mainly at 140 °C, reaching approximately 94 % of methyl oleate with catalyst and 57 % in the absence of catalyst. The thermodynamic properties indicate that esterification reactions with catalyst near and above 120 °C are spontaneous.

Keywords: NaP Zeolite. Oleic acid. Catalysis. Esterification. Biodiesel.

LISTA DE FÓRMULAS E SIGLAS

$C_{16}H_{34}$ - Cetano

$C_{18}H_{34}O_2$ - Ácido oleico

$C_{19}H_{36}O_2$ - Oleato de metila

CH_3OH - Álcool metílico ou metanol

CO - Monóxido de carbono

CO_2 - Dióxido de carbono

H_2SO_4 - Ácido Sulfúrico

HCl - Ácido clorídrico

NO - Óxidos Nítricos

NO_2 - Dióxido de Nitrogênio

NO_x - Óxidos de nitrogênio

SO_2 - Dióxido de enxofre

ANP - Agência Nacional do Petróleo

CNPE - Centro Nacional de Política Energética

EPA - Environmental Protection Agency

EPE - Empresa de Pesquisa Energética

GIS - Gismondina

EPA - Environmental Protection Agency

EPE - Empresa de Pesquisa Energética

GIS - Gismondina

IRENA - International Renewable Energy Agency

IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry

IZA- International Zeolite Association

NO - Óxidos Nítricos

REN21 - Renewable Energy Policy Network for the 21st Century

SBU - Secondary Building Units

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Países de destaque em investimentos e produção de energia renovável, adaptado de IRENA (2019).....	21
Figura 2. Alguns ésteres que geralmente compõem o biodiesel, adaptado de Vieira (2011). (1) oleato de metila ($C_{19}H_{36}O_2$); (2) linolenato de metila ($C_{19}H_{32}O_2$); (3) linoleato de metila ($C_{19}H_{34}O_2$); (4) palmitato de metila ($C_{17}H_{34}O_2$) e (5) estereato de metila ($C_{19}H_{38}O_2$).	25
Figura 3. Reação de transesterificação com triglicerídeo, (adaptado de Degfie e colaboradores 2019). R1, R2 e R3 cadeia carbônica de ácido graxo e R grupo alquil do álcool.	26
Figura 4. Reação por esterificação com ácido carboxílico (adaptado de Silva e colaboradores, 2019). R1 cadeia carbônica do ácido graxo e R2 cadeia carbônica do álcool.	27
Figura 5. Representação esquemática do processo de catálise heterogênea, adaptado de Knockhardy (2019). (1) Adsorção das moléculas reagentes nos sítios ativos; (2) Reações químicas de interesse na superfície do catalisador;(3) Dessorção dos produtos químicos resultantes e (4) Difusão dos produtos obtidos na superfície do catalisador.	29
Figura 6. Esquema de formação dos sítios ácidos: (A) Lewis e (B) Brønsted (adaptado de Coelho, 2016).	30
Figura 7. Esquema de formação estrutural dos materiais zeólitos, onde X^+ representa 1 cátion de compensação adaptado de IZA (2013).....	32
Figura 8. 16 tetraedros das unidades secundárias de construção (IZA, 2013).	35
Figura 9. Tipos de cavidades (IZA, 2013).	36
Figura 10. Modelos de estruturas zeolíticas e formação de canais (adaptado de IZA, 2013).	36
Figura 11. Tipos de catálise por seleção de forma (adaptado de Melo, 2009).	38
Figura 12. Tipos de isotermas considerando estrutura porosa dos adsorventes adaptado de (IUPAC, 2000).....	39
Figura 13. Cristal de gismondina encontrado nas regiões rochosas da Itália (Fabre Minerals, 2001).....	40
Figura 14. Estruturas de formação da zeólita NaP (adaptado de Baerlocher e colaboradores, 2007). 1) unidade secundária de construção e 2) agrupamento das unidades de construção.	42
Figura 15. Procedimento para obtenção da metacaulinita a partir da fração fina de caulinita, adaptado de Freitas (2013).	47
Figura 16. Procedimentos de purificação da sílica residual.	47
Figura 17. Processo de síntese da zeólita NaP, adaptado de Ambrozova (2017).....	48

Figura 18. Processo de impregnação de íons sulfatados	49
Figura 19. Procedimentos de reação por esterificação.....	51
Figura 20. Mistura em tubos de Falcon. 1) Sem centrifugação e 2) Mistura centrifugada.	52
Figura 21. Procedimento de centrífuga e evaporação.....	52
Figura 22. Exemplares das amostras objeto de estudo.....	55
Figura 23. Refinamento da amostra FPTQ. (Kt) caulinita; (Qz) Quartzo e (An) anatásio.	57
Figura 24. Refinamento da amostra FTC. (Qz) Quartzo e (An) anatásio.	58
Figura 25. Refinamento da amostra SRR. (Qz) Quartzo	59
Figura 26. Refinamento amostra ZNPS. (ZNaP) Zeólita NaP; (Qz) Quatzo.	60
Figura 27. Refinamento da amostra ZNPSS. (ZNaP) Zeólita NaP; (Qz) Quatzo; (An) Anatásio.....	61
Figura 29. Espectros de IVTF das amostras ZNPSS, ZNPS, SRR, FTC e FPTQ.....	63
Figura 30. Imagens de MEV das amostras FPTQ (1 e 2) e FTC (3 e 4), respectivamente.	65
Figura 31. Imagens da morfologia do material ZNPS (Zeólita NaP).	66
Figura 32. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (esquerda) e distribuição de poros (direita) para amostra de ZNPS.	67
Figura 33. Procedimento de titulação volumétrica.	53
Figura 34. Resultados de taxas de conversão do ácido oleico em oleato de metila (biodiesel) sem catalisador e com catalisador.	69
Figura 35. Gráfico dos dados $-R\ln K_{eq}$ versus $1/T$ e o resultado do ajuste dos mínimos quadrados.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do biodiesel, (adaptado de ANP n°45, 2014).	22
Tabela 2. Comparação das propriedades do biodiesel e diesel mineral, (adaptado de Tziourtzioumis e Stamelos, 2014).	23
Tabela 3. Matéria-prima e percentual por região, (adaptado da ANP, 2019).	24
Tabela 4. Principais zeólitas naturais (adaptado de Barbosa, 2014).	33
Tabela 5. Grupos estruturais das zeólitas, adaptado de Izidoro (2013).	34
Tabela 6. Fases tetragonais resultantes da síntese da zeólita P.	41
Tabela 7. Resultados da análise química de FRX das amostras FTC, SRR e ZNPS, expressos em porcentagem de massa.	56
Tabela 8. Dados do refinamento Rietveld.	62
Tabela 9. Valores das propriedades termodinâmicas para a reação esterificação do ácido oleico.	72

SUMÁRIO

LISTA DE FÓRMULAS E SIGLAS.....	10
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	13
1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVOS.....	18
2.1 Geral.....	18
2.2 Específicos.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 Aspectos ambientais e as energias renováveis	19
3.2 Biodiesel.....	21
3.3 Obtenção do Biodiesel	24
3.3.1 Transesterificação	25
3.3.2 Esterificação	26
3.4 Catalisadores.....	28
3.5 Zeólitas.....	30
3.5.1 Classificações.....	33
3.5.2 Zeólita Gismondina	40
3.5.3 Zeólita NaP como catalisador	41
3.5.4 Síntese de Zeólitas.....	43
3.5.4.1 Materiais Precursores.....	44
4. MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1 Amostras natural e residual de fonte de sílica	46
4.2 Preparação da Metacaulinita	46
4.3 Purificação da Sílica Residual	47
4.4 Síntese da Zeólita NaP	47
4.5 Caracterização dos Materiais.....	49
4.5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)	49
4.5.2 Fluorescência de Raios X (FRX) com Detector de Energia Dispersiva.....	49
4.5.3 Difração de Raios X (DRX), método do pó	50
4.5.3.1 Refinamento de Rietveld.....	50
4.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50
4.5.5 Adsorção/Dessorção de N ₂	51
4.6 Reação Catalítica de Esterificação do Ácido Oleico	51
4.6.1 Taxa de Conversão de Ácido Oleico em Oleato de Metila (biodiesel)	53
4.7 Titulação Volumétrica.....	53

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
5.1 Caracterização dos Materiais Precursores e Material Obtido	55
5.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX)	55
5.1.2 Difração de Raios X (DRX).....	56
5.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)....	63
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	64
5.1.5 Adsorção/Dessorção de N ₂	67
5.2 Reação Catalítica de Esterificação do Ácido Oleico	68
5.3 Estudo Termodinâmico	70
6. CONCLUSÃO.....	74
7. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	76
8. REFERÊNCIAS	77

1. INTRODUÇÃO

Efetivamente os combustíveis fósseis continuam contribuindo de maneira relevante para o avanço industrial e desenvolvimento social em diversas partes do mundo. Alguns países incluíram o petróleo em sua política interna e externa, de modo que parte significativa de suas movimentações financeiras e ações diplomáticas, giram em torno do petróleo. Contudo, para Martins e colaboradores (2019), na mesma condição em que é nítido os benefícios financeiros e desenvolvimentos em escala industrial obtidos com o suporte dos combustíveis fósseis, os malefícios ambientais surgem na mesma proporção oferecendo riscos e problemas.

Os combustíveis fósseis são geralmente utilizados no funcionamento de motores e na produção de energias, seus danos ambientais ocorrem principalmente devido ao gás dióxido de carbono (CO_2) liberado em grande quantidade durante a queima, sendo este contaminante o principal responsável pelo aquecimento global, Kotcher e colaboradores (2019). Além disso, é possível que ocorra o fenômeno da chuva ácida, pelo acúmulo desses gases nas nuvens, causando principalmente doenças pulmonares graves, como obstrução da respiração, até o desenvolvimento de câncer de pulmão, muito comum em regiões altamente industrializadas.

Como alternativa para reduzir esses impactos, surge o biodiesel utilizado como combustível puro ou mistura, sendo uma alternativa de grande eficácia para a redução de vapores tóxicos. É possível obter redução expressiva das emissões de (CO_2), além de demais substâncias nocivas aos seres humanos e materiais particulados, oriundos da queima irregular dos combustíveis, o que conseqüentemente deixa estável as emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x), bem como as demais emissões de gases prejudiciais à saúde, conforme descrevem Kotcher e colaboradores (2019).

De acordo Ramos e colaboradores (2017), a obtenção do biodiesel é feita a partir de transesterificação e esterificação, onde utiliza-se triglicerídeos e ácidos graxos respectivamente, como matéria-prima, além de álcool de cadeia pequena (metanol ou etanol) e ainda de um catalisador adequado a reação. Pode apresentar algumas variações de acordo com o tipo de processo, contudo, suas principais características são: isenção de enxofre, viscosidade e lubrificidade similar ao diesel mineral, ponto de fulgor superior a $100\text{ }^\circ\text{C}$, viscosidade cinemática $40\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{mm}^2\text{ s}^{-1}$), alto número de cetano ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$)

resultando em uma excelente qualidade na combustão. Algumas dessas características podem ser ajustadas de acordo com o tipo de aplicação, principalmente em relação a estabilidade oxidativa, bem como a possibilidade de partida a frio.

Para a produção industrial do biodiesel, é necessário que ocorram melhorias em seus processos que possam otimizar sua obtenção, uma dessas melhorias é realizada por meio da aplicação de catalisadores nas reações. Fattah e colaboradores (2020), os ensaios de catálise do biodiesel buscam demonstrar a eficiência da reação mediante as condições experimentais, onde os materiais catalíticos podem ser de natureza homogênea estando na mesma fase que os reagentes e ainda heterogênea, estando em fases diferentes dos reagentes.

Tan e colaboradores (2016), atribuem que a principal desvantagem da catálise homogênea está na impossibilidade de reutilização do material catalisador, além da complexa dificuldade existente na separação das fases após o processo, resultando em um grande descarte de efluentes. Por outro lado, os materiais catalíticos heterogêneos não são dissolvidos ou ficam na mesma fase dos reagentes, o que além de facilitar a separação do biodiesel sem a necessidade da geração de efluentes no processo, ainda pode-se reaproveitar o material catalisador em um novo processo experimental.

Em relação aos catalisadores heterogêneos, as zeólitas representam um dos materiais mais eficientes nas reações de catálise, principalmente devido a sua estrutura porosa bem definida, Cardoso e colaboradores (2020). Os materiais de partida geralmente utilizados no seu processo de síntese são fontes enriquecidas de Si e Al, estimasse que quanto maior for a razão molar Si/Al, melhor será sua propriedade catalítica devido a força de atração disponível nos sítios ativos. Jeong e colaboradores (2020) destacam que tratamentos ácidos tendem a aumentar a capacidade de catálise das zeólitas, implementando os sítios com menos intensidade, bem como desenvolver melhor estabilidade térmica.

Dessa maneira, o presente trabalho apresenta a zeólita gismondina do tipo NaP preparada a partir da metacaulinita (fonte natural de silício e alumínio) com adição de sílica residual recuperada, e funcionalizada com ácido sulfúrico e aplicada como catalisador heterogêneo em ensaios de esterificação de ácido oleico. Os dados obtidos servirão de base para estudos termodinâmicos.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Preparar zeólita NaP a partir de sílica/alumina (amostra de solo rica em caulinita) e residual (amostra de sílica gel pós-cromatografia de coluna) e impregnar com íons sulfatos (SO_4^{2-}) para aplicar como catalisador na conversão do ácido oleico em oleato de metila (biodiesel) via esterificação.

2.2 Específicos

- ✓ Preparar o aditivo metacaulinita a partir do processo de calcinação de amostra de solo amazônico com alto teor de caulinita;
- ✓ Recuperar a sílica residual a partir do clareamento e degradação da matéria orgânica;
- ✓ Sintetizar zeólita do tipo NaP via método hidrotermal mediante mistura estequiométrica de metacaulinita e sílica residual;
- ✓ Impregnar a zeólita NaP com íons sulfatos, SO_4^{2-} , por homogeneização em solução de H_2SO_4 ;
- ✓ Caracterizar os materiais com as técnicas analíticas de Fluorescência de Raios X (FRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (IVTF), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Adsorção/Dessorção de N_2 (métodos BET e BJH);
- ✓ Converter ácido oleico em oleato de metila (biodiesel) via reação de esterificação com zeólita NaP/ SO_4^{2-} como catalisador;
- ✓ Avaliar as taxas de conversão do ácido oleico em oleato de metila (biodiesel) nas condições reacionais de tempo, temperatura, razão de catalisador e de metanol;
- ✓ Determinar as propriedades termodinâmicas nos processos de conversão de ácido oleico em oleato de metila (biodiesel).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aspectos ambientais e as energias renováveis

As energias derivadas do petróleo ainda representam a maior parte de todas as formas de energia consumidas no planeta. A exploração desse recurso é datada desde meados do século XIX, principalmente pelos Estados Unidos e Europa sobretudo devido as atividades industriais que já estavam em alta nessas regiões. Nos anos 1970, o petróleo atingiu cerca de 50 % no consumo em energias primárias em todo mundo. Boxell e Wright (2017), conforme ocorreram os avanços industriais, o mundo passou a necessitar de energias cada vez mais potentes e constantes, conseqüentemente a essa nova necessidade básica, o petróleo e seus derivados passaram a ser mais explorados.

A partir do século XX com avanços significativos em relação ao combustível fóssil, outros meios de aplicação foram ampliados, de modo que o petróleo passou a ser identificado como um dos elementos mais essenciais da sociedade, tendo seus produtos aplicados no cotidiano, em todas as áreas existentes. As conseqüências dessa dependência crescente em relação aos derivados do petróleo, passou a oferecer gravíssimos riscos aos próprios dependentes, bem como ao meio ambiente no geral, devido a liberação de diversos agentes tóxicos que conseqüentemente, comprometem a saúde e desenvolvimento de doenças crônicas (FRENA *et al.*, 2014).

Neste cenário, o óleo diesel mineral é considerado uma das substâncias que mais agravam e propagam os riscos, principalmente por meio da contaminação atmosférica, sendo este o meio combustível mais utilizado no território brasileiro. Segundo Shinamoto e Tubino (2016), entre os gases e vapores emitidos durante o processo de combustão, destaca-se o dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), óxidos nítricos (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂), óxidos sulfurosos (SO₃), e diversos hidrocarbonetos, causando desequilíbrio direto no meio ambiente e ecossistemas, por ações diretas no efeito estufa.

Segundo a *Environmental Protection Agency* – EPA (Agência de Proteção Ambiental Americana), a fuligem derivada pela combustão incompleta possui uma dimensão aproximada a 1 µm, facilitando a absorção por meio da inalação respiratória desses compostos, chegando até aos pulmões, resultando em condições agressivas o suficiente para o desenvolvimento do câncer e demais doenças crônicas, que em alguns

casos, podem surgir prematuramente quando em contato constante com os gases e vapores.

Em meados dos anos 1990, as conferências relativas ao controle de emissão de contaminantes, se intensificaram ganhando maior visibilidade e conseqüentemente maior mobilização social em prol dessa causa. Segundo Gorayeb e Brannstrom (2016), desde a crise do petróleo no começo dos anos 1970 as grandes potências iniciaram uma jornada na busca por energias renováveis, incluindo o biodiesel, condição que ganhou mais força nas conferências ECO-92, Rio +10 e Rio +20, onde os mais de 170 países participantes se comprometeram em inserir as energias renováveis na sua matriz energética.

O uso dessa matriz energética determina que as fontes devem ser renovadas naturalmente, ou haja intervenção adequada e controlada. Além disso, não produzirem resíduos, como no caso dos combustíveis derivados do petróleo. Conseqüentemente a essa condição prática, seu uso não está diretamente associado em desequilíbrios no efeito estufa garantindo que não exista o aquecimento ou demais alterações no clima de maneira desordenada. Podendo dessa maneira a atmosfera seguir seu fluxo dentro de uma normalidade, sem maiores problemas relacionados a saúde dentre outros fatores.

De acordo com Gielen e colaboradores (2019), o ano de 2015 foi considerado o ano das energias renováveis, onde cerca de 90 % das energias geradas pelo mundo foram consideradas renováveis, para esse fim houve um investimento de cerca de 286 bilhões de dólares, sendo que os biocombustíveis foram o foco principal desse investimento, devido à grande demanda de indústrias e motores de combustão interna. A Figura 1 representa um mapa com os países que mais se destacaram na última década em relação a investimentos em energias renováveis, e inclusão em sua matriz energética, segunda a *International Renewable Energy Agency - IRENA*.



Figura 1. Países de destaque em investimentos e produção de energia renovável, adaptado de IRENA (2019).

O Brasil especificamente vem apresentando grandes investimentos e resultados na área das energias renováveis. Ferreira e Patah (2017), desde o ano de 2010 o país passou a ser referência mundial na produção de bioenergia, obtendo a marca de 8,7 GW no mesmo ano, com previsões para triplicar a marca até o ano de 2022. Dentre as fontes renováveis a biomassa ganhou grande destaque principalmente quando se destaca a possibilidade de substituição direta de combustível fósseis, pelo biodiesel por exemplo, condição que deixa o Brasil como referência na América do Sul.

De acordo com a agência de petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP), a partir de janeiro de 2020 o biodiesel passou a representar 12 % de todo óleo diesel convencional, medida que além da redução de contaminação, busca gerar mais empregos visto que será necessário produzir 1 bilhão de litros para atender a demanda, que será ampliada em 15 % até março de 2023, (ANP, 2020).

3.2 Biodiesel

O biodiesel é uma substância viscosa utilizado como combustível, produzido a partir de fontes renováveis de origem vegetal ou animal, sendo assim biodegradável e que apresenta a propriedade de reduzir o teor de poluição, quando agregado ao diesel convencional por exemplo. A ANP por meio da resolução nº 45 de 2014, define o biodiesel como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de

cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de graxas, gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no regulamento técnico da referida resolução.

Segundo Rico e Sauer (2015), quimicamente o biodiesel é classificado como um éster de ácido graxo, derivado de fontes de lipídios renováveis, onde de acordo com o tipo de reação obtém-se como subproduto água ou glicerina. Existem consistentes equivalências entre o biodiesel e o diesel, como a semelhança dos fluidos e condições termodinâmicas. Outras características como desempenho e consumo, também são equivalentes, não sendo necessário maiores modificações ou adaptações ao uso em motores de combustão, contudo, essas condições ficam mais evidentes de acordo com as particularidades da matéria-prima e álcool empregados na reação.

A Tabela 1 apresenta as principais propriedades características do biodiesel.

Tabela 1. Comparação das Propriedades do biodiesel e diesel, adaptado de ANP nº45 (2014).

Característica	Unidade	Limite	
		Biodiesel	Diesel
Massa específica a 20 °C	kg m ⁻³	850 a 900	815 a 865
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² s ⁻¹	3,0 a 6,0	2,0 a 5,0
Teor de água, máx.	mg kg ⁻¹	200	500
Contaminação Total, máx.	mg kg ⁻¹	24	186
Ponto de Fulgor, mín.	°C	100	65
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	101
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	0,1 a 1,2
Enxofre total, máx.	mg kg ⁻¹	10	500
Sódio + Potássio, máx.	mg kg ⁻¹	5	-
Cálcio + Magnésio, máx.	mg kg ⁻¹	5	-
Fósforo, máx.	mg kg ⁻¹	10	-
Corrosividade ao cobre, máx.	-	3 h a 50 °C, máx.	3 h a 100 °C, máx.
Número de Cetano	-	55 - 65	40 - 60

Mizik (2020), o aspecto do biodiesel é de uma substância de tonalidade amarelada, límpida e praticamente isenta de impurezas. Em relação ao teor de água presente, a ANP considera 50 mg kg⁻¹ para o produtor e 150 mg kg⁻¹ para o distribuidor. Já para o ponto do fulgor, quando a temperatura fica superior a 130 °C, considera-se que não exista a presença de metanol e etanol na substância. Contudo, os níveis de acidez presentes no biodiesel, é a característica que mais precisa de atenção quando utilizado em motores

devido as altas taxas de corrosão que essa propriedade pode apresentar, sendo assim, necessário tratamento prévio de acordo com a aplicação.

O número de cetano corresponde com a qualidade e potencial de combustão do diesel combustível, quanto maior forem os números de cetano, melhor será sua queima resultando em um excelente desempenho energético do motor. Siqueira e colaboradores (2016), descrevem que o índice médio de cetano no biodiesel pode atingir o número de 65, enquanto no diesel derivado do petróleo a cetanagem fica em torno de 45 a 55, em percentuais de combustão esta diferença é bastante significativa, o que explica o motivo do qual a queima do biodiesel é melhor em comparação ao diesel convencional.

Na Tabela 2 além dos números de cetano presentes em cada combustível, apresenta outras propriedades comparativas entre o biodiesel e o diesel.

Tabela 2. Comparação das propriedades do biodiesel e diesel mineral, adaptado de Tziourtzioumis e Stamelos (2014).

Propriedades	Unidade	Biodiesel	Diesel
Fonte	-	Renovável	Fóssil
Densidade (15 °C)	kg m ⁻³	865	825
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² s ⁻¹	3,0 a 6,0	4
Número de cetano	-	60 - 65	45 - 55
Valor calorífico	MJ kg ⁻¹	41,3	46,8
Ponto de partida a frio	°C	-3	-12
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	38
Ponto de fluidez	°C	15	16
Teor de enxofre	ppm	0	50
Resíduo de carbono	% massa	0 - 0,02	Até 0,1%

Observa-se que o biodiesel apresenta menor valor calorífico, contudo, a quantidade dos números de cetano compensam essa desvantagem, os percentuais baixos do biodiesel são característicos das energias limpas, contudo, traços de carbono podem ser notados mediante a escolha da matéria-prima utilizada no procedimento de reação e obtenção do biodiesel.

A Tabela 3 apresenta as principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel, bem como os percentuais de produção por regiões brasileiras.

Tabela 3. Matéria-prima e percentual por região, adaptado da ANP (2019).

Matéria-prima	Região (%)				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Glicerina	0	0	0	0,2	0
Gordura Bovina	22,5	20,5	6,5	28,5	12,0
Gordura de Frango	0	0	0,1	2,8	0,3
Gordura de Porco	0	0	0,2	14,3	1,5
Óleo de Algodão	0	4,3	1,8	0,1	0,4
Óleo de colza/canola	0	0	0	0	0,2
Óleo de Fritura usado	0	0	0,1	11,7	0,3
Óleo de Palma/Dendê	11,1	20	1,9	5,5	0
Óleo de Soja	64,9	33,0	81,4	21,0	72,5
Outros Materiais Graxos	1,5	22,2	8,0	15,9	12,9

De acordo com a ANP (2019), a maior parte da produção de biodiesel no Brasil é a soja como matéria-prima, principalmente devido a sua característica altamente oleaginosa, longos períodos de armazenamento mantendo a integridade estrutural, além disso, existe uma vasta quantidade de área plantada no país com uma cadeia produtiva bastante estruturada. E em questões financeiras, trata-se de um dos óleos de menor preço de mercado utilizado na indústria, sendo uma matéria-prima que pode ser facilmente adquirida na maior parte dos estados brasileiros.

Por outro lado, vem se observando um crescente aumento na utilização de gorduras animais na obtenção do biodiesel, sendo essa a segunda matéria-prima mais utilizada. Essa condição está relacionada com a busca constante pelo desenvolvimento de fontes alternativas nas reações que atendam a duas condições principais: economicamente viável e eficiência de rendimentos nos meios de obtenção. Um levantamento realizado pela ANP em 2019, aponta que o Brasil atingiu a marca de 17,2 % de matérias-primas destinadas a produção de biodiesel, onde espera-se atingir a marca de 25 % até 2028.

3.3 Obtenção do Biodiesel

Como existem diversas matérias-primas que podem ser utilizados na produção de biodiesel, é importante a identificação do tipo específico de reação que será desenvolvida, para que dessa maneira seja possível obter o biodiesel no tempo estipulado, além da quantidade prevista. Dessa maneira, as principais reações de obtenção são a transesterificação (i) com o uso de triglicerídeo e esterificação (ii) utilizando ácidos

graxos, ambas reações ocorrem na presença de álcool e um material catalisador. A Figura 2 apresenta alguns dos ésteres que compõem o biodiesel.

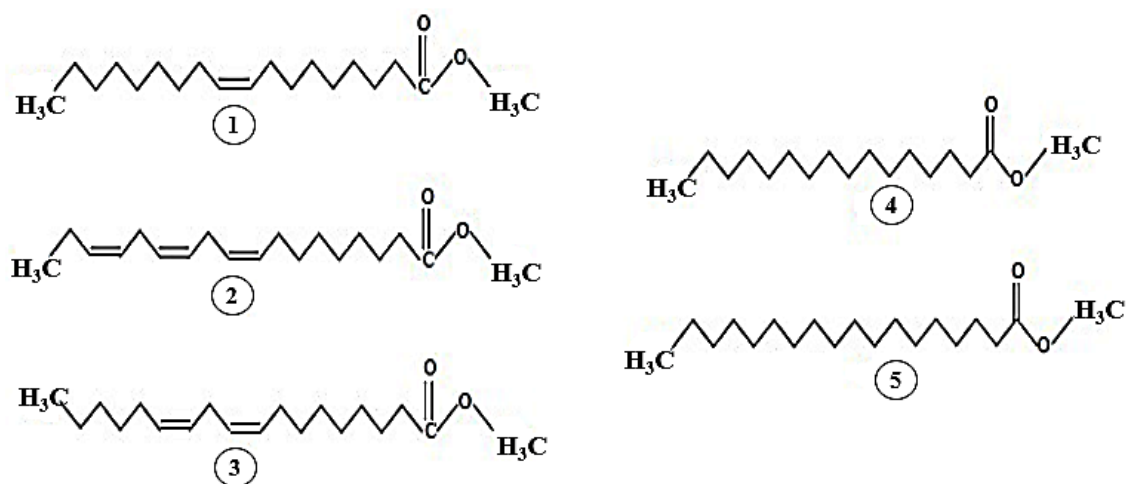


Figura 2. Principais ésteres que compõem o biodiesel, adaptado de Vieira (2011). (1) oleato de metila (C₁₉H₃₆O₂); (2) linolenato de metila (C₁₉H₃₂O₂); (3) linoleato de metila (C₁₉H₃₄O₂); (4) palmitato de metila (C₁₇H₃₄O₂) e (5) estereato de metila (C₁₉H₃₈O₂).

Pinto e colaboradores (2017), as fontes de álcoois utilizadas nas reações consistem na quantidade de purificação e/ou subprodutos originados. Quando se utiliza metanol, o biodiesel obtido tende a ser isento de água, conseqüentemente a substância é considerada de uma pureza mais elevada, contudo, as vantagens do etanol como fonte de álcool é quanto a sua não toxicidade, e também ser de origem renovável, além de uma maior disponibilidade comercial.

3.3.1 Transesterificação

As fontes de álcoois utilizadas nas reações consistem na quantidade de purificação e/ou subprodutos originados. Quando se utiliza metanol, o biodiesel obtido tende a ser isento de água, conseqüentemente a substância é considerada de uma pureza mais elevada, contudo, as vantagens do etanol como fonte de álcool é quanta a sua não toxicidade devido também ser de origem renovável, além de uma maior disponibilidade mercadológica, Pinto e colaboradores (2017). A Figura 3 representa a reação de transesterificação utilizando óleos ou gorduras de origem animal ou vegetal, além do éster monoalquil tem-se o glicerol como subproduto.

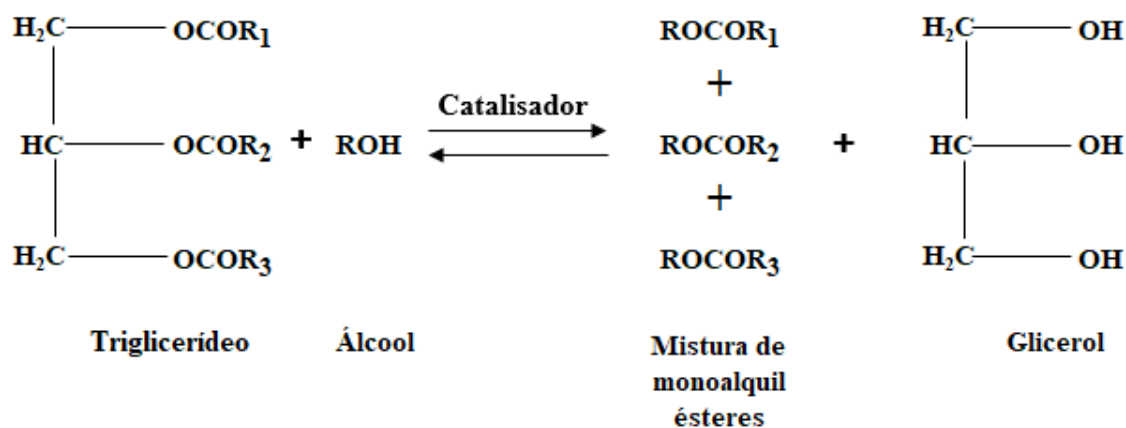


Figura 3. Reação de transesterificação com triglicerídeo, adaptado de Degfie e colaboradores (2019). R1, R2 e R3 cadeia carbônica de ácido graxo e R grupo alquil do álcool.

Harabi e colaboradores (2019) descrevem que a glicerina $[\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3]$ é um composto orgânico resultante de reações a base de álcool e triglicerídeos, é um produto com moderada segurança aos seres humanos, contudo, pode apresentar potenciais efeitos a saúde tais como: irritação das vias respiratórias, náuseas e dores de cabeças. Além disso, indivíduos com problemas no fígado e rins, são mais sensíveis a substância. No meio ambiente, é responsável pela formação de uma espuma que bloqueia a respiração de peixes e fotossíntese nas algas marinhas. Contudo, em concentrações seguras, é usada como matéria-prima na produção de sabonetes e detergentes.

3.3.2 Esterificação

Thangaraj e colaboradores (2019) evidenciam que as produções do biodiesel por transesterificação resultam em inconvenientes no produto final, dentre esses destaca-se que existe uma lenta e/ou incompleta separação do éster com a glicerina, resultando em uma grande quantidade de rejeitos efluentes utilizados na lavagem do material obtido. Além disso, existe uma grande probabilidade da ocorrência de saponificação, ou seja, a ocorrência não programada de hidrólise alcalina do éster, proveniente dos ácidos graxos, resultando em um tipo de sal, também denominado de sabão.

Devido a essas condições adversas, houve a necessidade de desenvolver novas rotas de reação e obtenção do biodiesel, principalmente visando reduções de custo e tempo no processo de produção. A esterificação é uma dessas rotas que apresenta resultados promissores. Segundo Kadi e colaboradores (2019), a obtenção do éster ocorre por meio de ácido graxos utilizado como matéria-prima, onde o processo de reação

depende diretamente do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação do produto, onde essa condição ocorre pelos ajustes de variáveis como temperatura, tempo, bem como a concentração dos materiais de partida.

A obtenção do biodiesel por meio da esterificação é representada na Figura 4, que geralmente utiliza-se o ácido carboxílico devido a melhor interação do álcool com o grupo hidroxila, obtendo o éster e a água como subproduto.

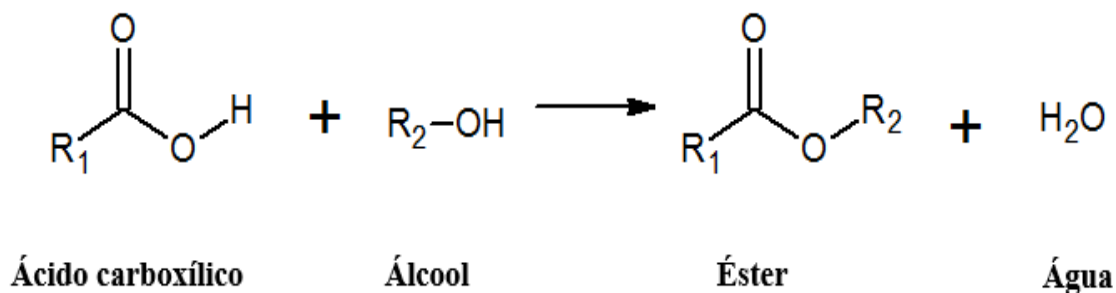


Figura 4. Reação por esterificação com ácido carboxílico adaptado de Silva e colaboradores (2019). R1 cadeia carbônica do ácido graxo e R2 cadeia carbônica do álcool.

Evangelista (2015) destaca que reações de esterificação utilizando o ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$), constituído por uma cadeia longa de carbonos, geralmente apresentam melhores taxas de conversão e rendimento dos reagentes, principalmente devido a sua alta pureza. Possui a composição química bastante definida, facilitando dessa maneira que as condições reacionais estimuladas pela esterificação, ocorram sem maiores dificuldades podendo ser potencializada com variações de temperatura principalmente.

Silva e colaboradores (2019) descrevem que além da produção do biodiesel, obtém-se água como subproduto, sendo esta reutilizada no processo, considera-se então que a esterificação é uma reação reversível, passando assim a evitar que o éster sofra qualquer tipo de contaminação de glicerina. Produz-se então um biodiesel de elevada pureza, sem a necessidade de lavagem, e consequente geração de efluentes. A reação de esterificação é geralmente considerada de primeira ordem, ou seja, na mesma proporção em que aumentam os valores de concentração, aumenta a velocidade de reação. Dentre os fatores que afetam a velocidade de reação, destaca-se: temperatura de reação, ausência de impurezas nos reagentes e ainda a razão molar álcool/ácido graxo.

A utilização de catalisadores geralmente otimiza as reações determinadas, esses materiais podem estar ou não na mesma fase dos reagentes. Para Kamis e colaboradores (2019), as taxas de conversão bem como os rendimentos reacionais são substancialmente melhorados com a utilização de catalisadores, principalmente quando esses materiais possuem uma superfície ácida, devido a sua condição estrutural proporcionar melhor interação entre os materiais reacionais.

3.4 Catalisadores

Os catalisadores é uma substância química líquido ou sólido com a função primária de reduzir a energia de ativação dos reagentes, e conseqüentemente otimizar expressivamente o tempo de reação, o que por outro lado, aumenta a velocidade e taxas de conversão em biodiesel. Vries e Jackson (2015) evidenciam que para ser necessariamente considerado um catalisador, a reação deve ser otimizada, contudo, a substância utilizada não pode ser consumida durante o processo, dessa forma, garante-se que a razão de equilíbrio dos reacionários não seja afetada, podendo assim agir várias vezes na reação. Assim, os procedimentos em que envolvem a catálise, são divididos em dois grupos: homogênea e heterogênea.

Malherb (2019) descreve que os catalisadores homogêneos correspondem as substâncias que estão na mesma fase (mesmo estado físico) dos agentes reacionários construindo assim um sistema monofásico, apesar de em alguns casos oferecerem uma maior velocidade de reação, apresenta considerável dificuldade na separação dos produtos obtidos posteriormente. Por outro lado, os heterogêneos configuram os materiais catalisadores que estão em fases diferentes das substâncias de reação, sendo geralmente sólidos, onde este possui a função de adsorver as moléculas dos reagentes em sua superfície, o que conseqüentemente leva ao enfraquecimento de suas ligações, reduzindo significativamente, a energia de ativação.

Para Kaneda e Mizugaki (2019), a principal vantagem de aplicação de um catalisador heterogêneo está na facilidade de separar o material catalítico do produto obtido, além disso, é possível reutilizar o catalisador seguidas vezes em outras reações, obtendo resultados semelhantes. Essa condição ainda pode ser caracterizada como um ponto de redução de custo em relação a catálise homogênea. A Figura 5 ilustra as etapas de ocorrência das reações com catalisadores heterogêneos.

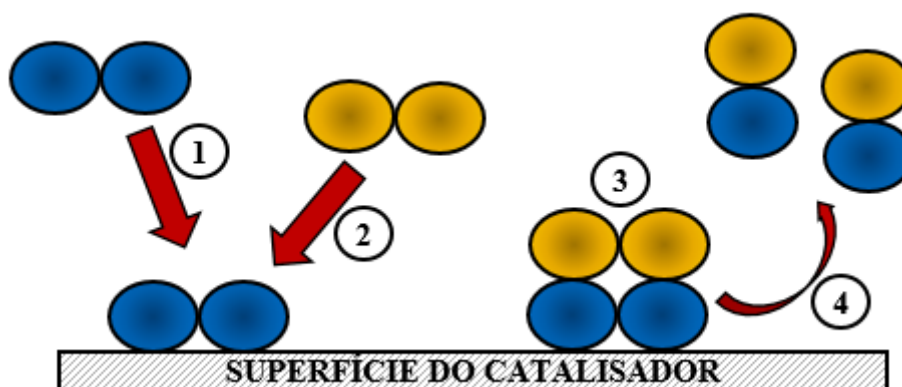


Figura 5. Representação esquemática do processo de catálise heterogênea, adaptado de Knockhardy (2019). (1) Adsorção das moléculas reagentes nos sítios ativos; (2) Reações químicas de interesse na superfície do catalisador; (3) Dessorção dos produtos químicos resultantes e (4) Difusão dos produtos obtidos na superfície do catalisador.

Ehlert e colaboradores (2019) descrevem que a esterificação é a melhor reação para obtenção de biodiesel utilizando o ácido oleico como matéria-prima devido ao alto teor de ácido graxo e ainda a presença da água favorecer a reação de hidrólise do éster obtido. Dessa maneira, a utilização de catalisadores heterogêneos nesse tipo de reação representa que o produto obtido não apresentará teores de impurezas. Yazdani e colaboradores (2019) descrevem que os catalisadores heterogêneos desenvolvem uma melhor efetividade na produção do biodiesel, principalmente quando apresentam grande quantidade de sítios ácidos em sua superfície, proporcionando interação mais rápida.

Dentre os materiais microporosos e mesoporosos utilizados como catalisadores heterogêneos, as zeólitas geralmente apresentam resultados promissores, principalmente pela uniformidade da superfície e diâmetros dos poros. Segundo Hartono e colaboradores (2018), esses materiais são utilizados como catalisadores considerando que as moléculas reacionárias tenham diâmetro inferior ao tamanho dos poros, podendo chegar na ordem de 0,01 nm. Dessa maneira, o processo de difusão molecular tornar-se de grande relevância, uma vez que a maior parte dos centros ativos se encontram no interior dos poros, condição que pode ser intensificada com impregnação ácida controlada. Na Figura 6 é representado os sítios ácidos formados nos materiais zeólitos.

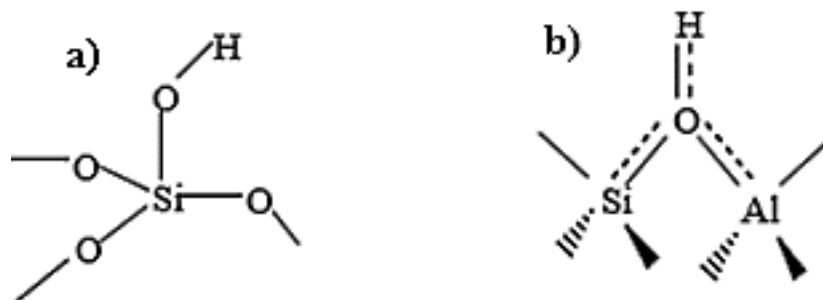


Figura 6. Esquema de formação dos sítios ácidos: (a) Lewis e (b) Brønsted, adaptado de Coelho, (2016).

Os sítios ácidos de Lewis são caracterizados pela presença de substâncias que atuam como receptor de par de elétrons. Por outro lado, os sítios ácidos de Brønsted são identificados pela presença de substâncias capazes de doar um par de elétrons.

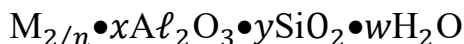
Coelho (2016) descreve que os sítios ácidos mais importantes das zeólitas são os ácidos de Brønsted, sendo esses formados a partir de um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de oxigênio, que por sua vez, encontram-se ligados a tetraedros de cátions Si_4 e Al_3 coordenados $[O-Al-OH-Si-O]$. Considera-se que esses sítios ácidos são os responsáveis pela forte acidez da zeólita e pelo eficiente comportamento catalítico. Por outro lado, os grupos silanóis $[O-Si-OH-O]$ presentes nas zeólitas são centros ácidos de Lewis, considerados com níveis de acidez fraca.

3.5 Zeólitas

A nomenclatura ZEÓLITA se origina do grego: "ZEO" Ferver e "LÍTHOS" Pedra, chegando ao termo "PEDRAS QUE FERVEM", essa condição foi descrita devido a sua característica de liberar bolhas ao serem aquecidas. Fazem parte de um grupo de minerais naturais e sintéticos formados por poros que possuem eficiente capacidade de peneiramento e seletividade molecular com grande aplicabilidade em processos industriais e laboratoriais.

Para Zen (2016), uma definição de caráter químico, as zeólitas são definidas como aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos, sendo formados por uma rede tridimensional de tetraedros interligados entre si por meio do compartilhamento de átomos de oxigênio. Geralmente possuem metais alcalinos ou alcalinos terrosos que agem como compensadores de carga. Em seu arranjo estrutural, existem canais porosos

interligados onde ficam alojados os íons de compensação tais como Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e ainda H_2O . Em um contexto abrangente, as zeólitas possuem a seguinte fórmula empírica:



onde M representa o elemento alcalino ou alcalino terroso, $2/n$ é a valência do cátion, x e y são as quantidades molares específicas de Al e Si , e w representa a quantidade de H_2O presente nos poros da zeólita. As zeólitas apresentam uma razão específica entre as quantidades de silício e alumínio (Si/Al), de modo que o resultado depende da estrutura do cristal, estando ainda associado a regra de Lowenstein, onde afirma-se que a razão não pode ser inferior a 1, uma vez que existe a repulsão das cargas negativas.

Possuindo uma estrutura altamente porosa, as zeólitas apresentam uma superfície interna bem maior em relação a externa. As disposições dos canais permitem que haja transferência de matérias entre as lacunas intercristalinas, porém, com limitações quanto ao diâmetro dos poros da zeólita, ou seja, só conseguem entrar ou sair dessas lacunas as moléculas que possuem as dimensões inferiores ao estrutural do material zeólito em evidência.

Sá (2017) evidencia que uma das formas de classificação e consequentemente aplicação desses materiais, ocorre na análise dos diâmetros dos seus poros, onde têm-se: extragrande ($\theta \geq 0,9$ nm), grande ($0,6$ nm $< \theta < 0,9$ nm), médio ($0,5$ nm $< \theta \leq 0,6$ nm) e pequeno ($0,3$ nm $< \theta \leq 0,5$ nm). O acesso ao interior das zeólitas de acordo com as especificações dos poros, se desenvolve por meio de anéis de átomos de oxigênio, apresentando as seguintes quantidades respectivamente proporcionais ao seu tamanho: 18, 12, 10 ou 8, ou seja, quanto menor a quantidade de oxigênio, menor será o diâmetro dos poros.

As zeólitas possuem um arranjo tridimensional de tetraedros (TO_4), onde a unidade de construção básica de uma zeólita consiste em: $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$, em que cada oxigênio de tetraedro, é dividido com o próximo sistema, formando dessa maneira um conjunto maior de subunidades, e consequentemente resultando em blocos idênticos

semelhantes, ou seja, formando as células unitárias e organização cristalina. Na Figura 7, apresenta-se a formação tetraédrica e unidades compensadoras de carga.

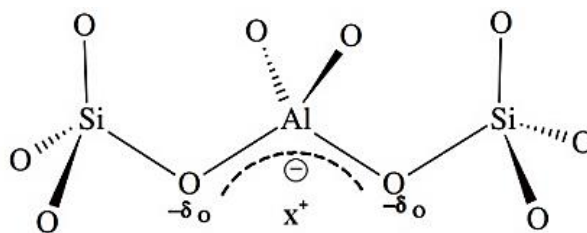


Figura 7. Formação estrutural dos materiais zeólitos, onde X^+ representa 1 cátion de compensação adaptado de IZA (2013).

As unidades de formação tetraédricas interagem entre si interligadas por átomos de oxigênio. O cátion identificado como X^+ na rede formada, age como compensador de cargas negativas que são gerados ao redor do átomo de Al . Esses cátions podem ser inorgânicos ou orgânicos, que se encontram dentro da estrutura, mantendo assim, uma rede neutra.

Com a formação apresentada, pode ser identificado uma rede de armações que por fim, constituem as cavidades e canais característicos dos materiais zeólitos, contudo, fatores externos influenciam diretamente em sua organização periódica, onde destaca-se: temperatura, pressão, atividades das espécies iônicas e pressão parcial da água. Condições que na maioria das vezes, estão diretamente relacionadas com o ambiente de formação, considerando as zeólitas naturais.

Para Rodrigues (2013), os materiais zeólitos ainda compreendem uma série de demais materiais que apresentam características estruturais microporosos. Esses materiais na maioria das vezes possuem uma estrutura isomórfica em relação a composição de Si e Al , sendo ainda baseados em unidades de construção tetraédrica primária como: T = B, Be, Fe, Ga, Ge e P. Considera-se que qualquer rede tridimensional que apresente estrutura formada por átomos ordenados de maneira tetraédrica, e ainda com 21 átomos de oxigênio coordenados por 1 nm^3 , podem ser consideradas materiais com estrutura semelhante às zeólitas.

3.5.1 Classificações

Segundo Moraes (2014), as zeólitas podem ser de origem natural e sintética: A natural, é formada a partir das alterações geológicas lentas, por meios de movimentações hidrotérmicas, ou seja, a influência da água sobre altas temperaturas resultando na cristalização controlada pela dissolução em rochas na presença de soluções salinas ou alcalinas. Atualmente estima-se que existem cerca de 40 tipos de zeólitas de origem natural, contudo, apenas algumas delas possuem grande relevância comercial, como a chabasita, clinoptilolita, erionita, heulandita, mordenita e phillipsita, Na Tabela 4, são apresentadas as principais zeólitas naturais.

Tabela 4. Principais zeólitas naturais (adaptado de Barbosa, 2014).

Zeólita	Fórmula Química
Analcima	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Chabasita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Epistilbita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Faujasita	$(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Gismondina	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$(\text{Na}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5 \cdot \text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Phillipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Stilbita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Thomsonita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

As sintéticas são desenvolvidas a partir de materiais e substâncias variadas, como por exemplo argilominerais, resíduos industriais e outros compostos químicos ricos em silício e alumínio. Rodrigues (2013) descreveu que elas são produzidas sob condições laboratoriais específicas de pressão, temperatura e tempo. Fatores que são rigorosamente controlados visando garantias de atender especificações de caráter físico-química, sendo a síntese hidrotérmica a mais aplicada.

Na maioria dos casos, as zeólitas sintéticas são versões naturais, porém, devido aos procedimentos de síntese, apresentam estruturas com cavidades internas mais uniformes, o que resulta em uma maior eficiência em algumas aplicações. Aproximadamente existem cerca de 150 zeólitas sintéticas, as mais comercialmente utilizadas principalmente pelas indústrias são: A, X, Y, L, F, MCM-41 e ZSM-5.

De acordo com Izidoro (2013), os materiais zeólitos possuem uma ampla rede de estruturas, de modo que foram divididos em grupos de acordo com as unidades finitas de construção secundária, (do inglês: *Secondary Building Units* - SBU) como a melhor maneira para descrever e classificar esses materiais. As SBU's, correspondem as organizações geradas a partir das ligações de tetraedros, consideradas como unidades primárias, formando anéis, cadeias e demais estruturas tridimensionais. Neste contexto, sua classificação ficou detalhada em 7 grupos, conforme destacado na Tabela 5.

Tabela 5. Grupos estruturais das zeólitas, adaptado de Izidoro (2013).

Grupo	Construção Secundária	Tipo de Zeólita
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, gismondina, harmotome, laumontita, paulingita, phillipsita, yugawaralita
2	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	Erionita, levyna, offretita e sodalita hidratada
3	Anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	A, N-A, ZK-4
4	Anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	Cabazita, faujasita, gmelinita, L, X, Y, ZK-5
5	Complexa 4 - 1 T ₅ O ₁₀	Edingtonita, escolecita, gonnardita, mesolita, natrolita e thomsonita
7	Complexa 4 - 4 - 1 T ₁₀ O ₂₀	Brewsterita, clinoptilolita, estilbita e heulandita
6	Complexa 5 - 1 T ₈ O ₁₆	Bikitaita, dachiardita, epistilbita, ferrierita e mordenita

Maués (2015), destaca que as estruturas descritas na classificação, são constituídos pelas ligações de tetraedros [SiO₄]⁴⁻ e [AlO₄]⁵⁻, em que o oxigênio desses arranjos, é dividido com os demais tetraedros próximos. Dessa maneira, os SBU's descrevem que os tetraedros de um material zeólito, são unidos pelos átomos de oxigênio em comum, formando dessa maneira o esqueleto cristalino. As SBU's contêm ao todo 16 arranjos tetraédricos, que originam as demais construções e formações de anéis simples e mais complexos. Esses arranjos são apresentados na Figura 8.

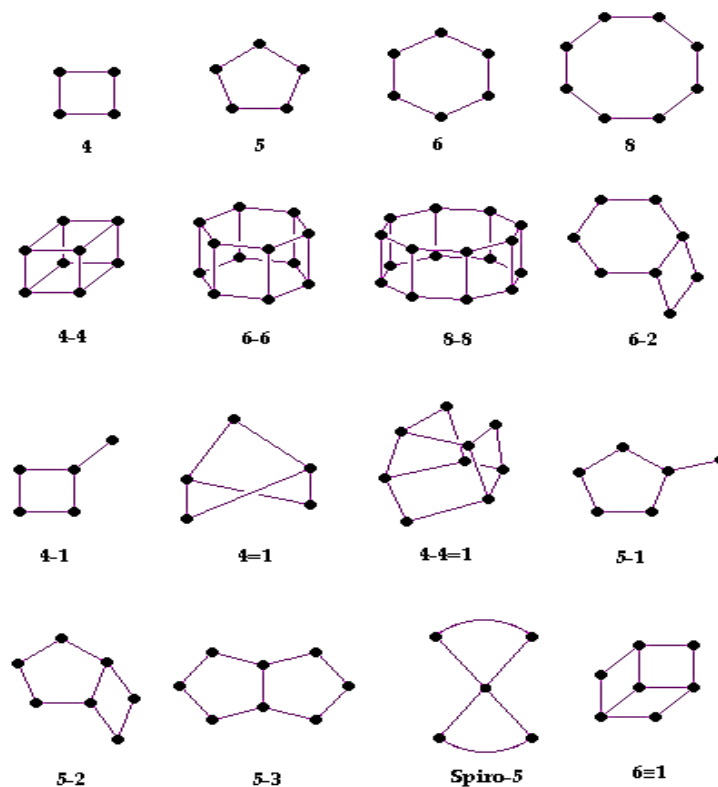


Figura 8. 16 tetraedros das unidades secundárias de construção (IZA, 2013).

Esses padrões descrevem como as cavidades e canais zeólitos se desenvolvem. Com base nessas informações, pode-se afirmar que existem três tipos de sistemas de canais (Melo, 2009), sendo eles:

- ✓ unidimensional – onde os canais não se interceptam;
- ✓ bidimensional – canais interceptam entre si, contudo, eles podem não apresentar as mesmas dimensões;
- ✓ tridimensional – os canais se interceptam em 3 direções, todos os canais podem ter as mesmas dimensões que independem da direção, ou ainda pelo menos uma das direções com canal de dimensão diferente.

As unidades secundárias de construção se organizam em poliedros, de modo que alguns deles se tornam específicos para determinadas famílias das zeólitas. Os poliedros evidenciados, constituem as cavidades dos materiais zeolíticos, sendo classificados em α , β , γ e ϵ . Onde o α corresponde a cavidade do tipo cubo-octaedro truncado; β de cavidade octaedro truncado ou sodalita; γ de cavidade gmelinita; e ϵ de cavidade cancrinita. A Figura 9 ilustra as cavidades.

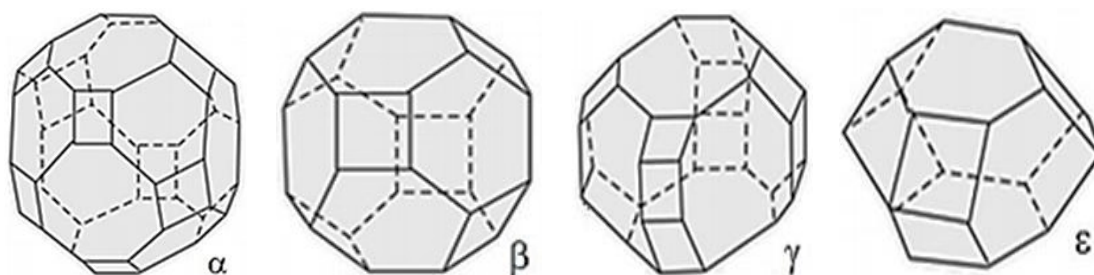


Figura 9. Tipos de cavidades (IZA, 2013).

As cavidades β , γ e ϵ , recebem suas denominações referente as primeiras zeólitas descritas. Na Figura 10, apresenta-se o sistema de formação e organização dos canais de alguns tipos de zeólitas, iniciado a partir da união dos tetraedros até a formação da estrutura porosa específica.

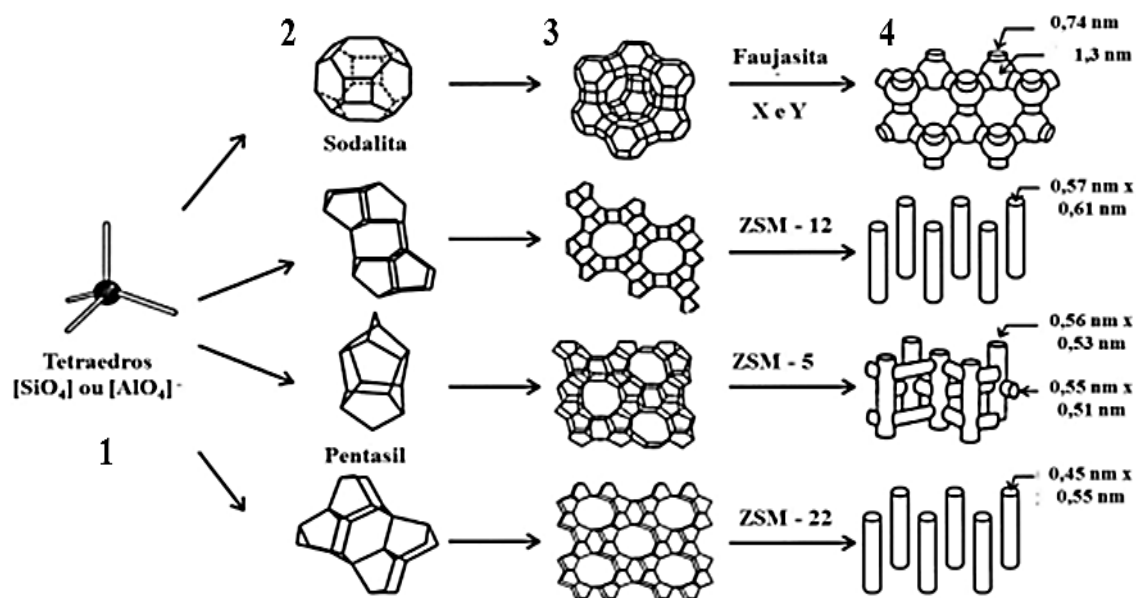


Figura 10. Modelos de estruturas zeolíticas e formação de canais (adaptado de IZA, 2013).

No esquema apresentado na Figura 10, o item **1** representa o tetraedro (TO_4) inicial da formação da zeólita consequentemente, este se ligará a outros até que obtenham padrões detalhados; no item **2** tem-se as unidades secundárias de construção onde os poliedros a serem agregados são específicos ao tipo de material em formação. No item **3**, apresenta-se a estrutura zeolítica final com organização dos canais e poros característicos, chegando finalmente ao apontamento item **4**, que demonstra os estilos e arranjos das cavidades, bem como as dimensões dos poros obtidos no processo (Melo, 2009).

Na rede de formação do material zeólito, os átomos de alumínio possuem grande relevância, onde as quantidades desses átomos afetam diretamente na estabilidade térmica do material, bem como os sítios de reativação. Segundo Selmam (2015), essa condição ocorre devido as unidades tetraedros que contêm Al^{3+} , resultarem na melhor distribuição de cargas positivas ao longo da estrutura. Logo, para que ocorre a compensação e balanceamento das cargas positivas, o próton (H^+), o íon amônio (NH_4^+), os íons de metais alcalinos (Na^+ , K^+) e alcalinos terrosos (Mg^+ , Ca^+), são inseridos na rede, sendo facilmente trocados como forma de compensar a carga disponível.

As propriedades dos materiais zeólitos, constituem um conjunto significativo de apreço científico, resultando na produção de diversas metodologias de pesquisas. Sena (2013) afirma que os materiais zeólitos são tipicamente trocadores de íons devido a presença de alumínio que cria densidades de carga negativa sobre o oxigênio, dessa maneira, essas cargas são compensadas por cátions podendo ser facilmente trocados sob condições adequadas, de modo que a troca iônica pode ser total ou parcial. Segundo Tatlier e colaboradores (2018), em uma visão geral, quanto mais alumínios possuir a estrutura zeolítica, maior será a sua capacidade de troca iônica, da mesma forma, essa capacidade é reduzida quando ocorre decréscimo do percentual de alumínio.

Carvalho e colaboradores (2015) descrevem que as zeólitas possuem alta capacidade de adsorção, podendo reter grande quantidade de moléculas de quase todos os tipos de gases e líquidos, essa propriedade lhes oferece condição de peneira molecular. A aplicação das zeólitas como peneiras moleculares possibilita a disposição de um material adsorvente específico a uma determinada separação pela escolha do cátion a ser trocado, de modo que se deve levar em consideração o diâmetro do material.

De acordo com Vicente e colaboradores (2016), a finalidade dos diferentes tamanhos das cavidades, tem a função catalítica considerando a criação de seletividade de reagentes e produtos via peneira molecular, contudo, nem todas as zeólitas realizam efetivamente esse processo. Existem diversos tipos de catálise por seleção de forma, conforme apresentado na Figura 11.

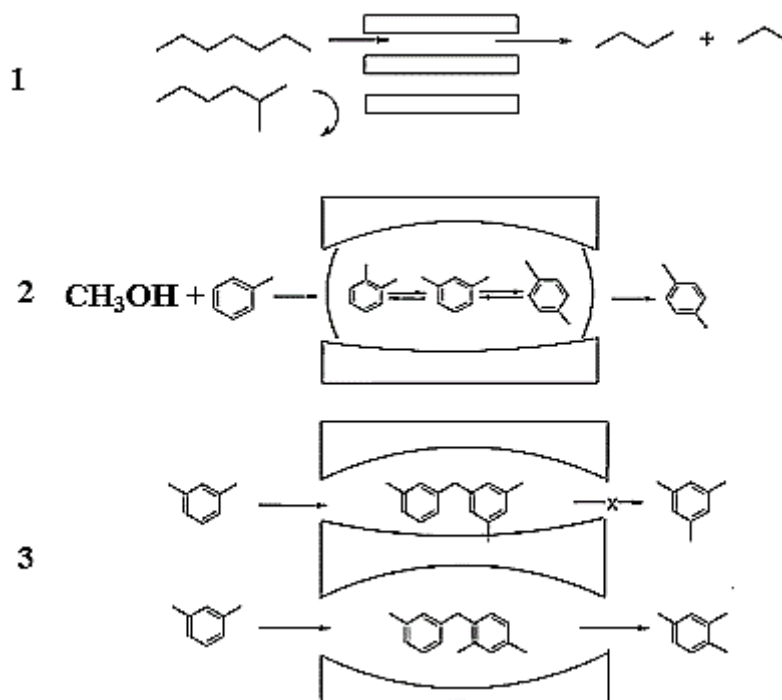


Figura 11. Tipos de catálise por seleção de forma (adaptado de Melo, 2009).

A seletividade das zeólitas é propriedade muito explorada em reações catalíticas, principalmente como forma de evitar a formação de produção não desejados. A rota 1 evidencia a seleção de reagentes, onde somente as moléculas de dimensões menores que as cavidades adentram os sítios para então reagir, a rota 2 é evidenciada seleção de produto, onde produtos menores que as dimensões do sítio, deixam as posições ativas para então se difundir fora dos canais e rota 3, estados de transição, evita algumas reações, devido ao estado de transição exigir mais espaço que aquele disposto na cavidade.

Em situações em que as zeólitas são aplicadas como adsorventes, se faz necessário obter informações sobre a área específica da estrutura porosa, a construção de uma isoterma de adsorção torna-se de grande relevância, pois sua forma revela informações necessárias sobre a característica do material, que são representadas e obtidas por meio de análises experimentais. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), classifica a maioria das isotermas em 6 tipos representado pela Figura 12, estando diretamente associada em função da estrutura do adsorvente.

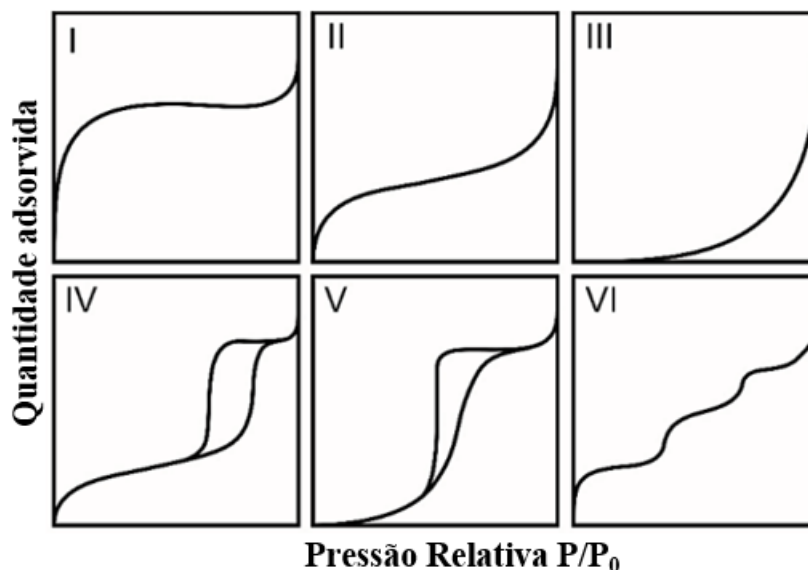


Figura 12. Tipos de isothermas considerando estrutura porosa dos adsorventes adaptado de (IUPAC, 2000).

Tipo I - caracteriza sólidos microporosos. Indica apenas a existência de interações fortes entre o adsorvato e o adsorvente.

Tipo II - específicos de adsorventes não porosos ou macroporosos representando adsorção física com formação de mono e múltiplas camadas.

Tipo III - resultantes da adsorção em materiais com baixo potencial de adsorção, verificado pela adsorção inicial lenta em virtude das fracas formas de adsorção.

Tipo IV - isothermas características de sólidos com presença de microporos associados a mesoporos, onde a dessorção não coincide com a adsorção.

Tipo V - é bastante incomum, ocorrendo em sólidos que possuem mesoporidade com superfície homogênea e interações fracas.

Tipo VI – ocorre através da adsorção de um sólido não poroso de uma superfície quase uniforme, em que cada degrau corresponde a uma camada adsorvida.

A IUPAC classifica os poros considerando as seguintes dimensões: macroporos $50 \text{ nm} > \theta$, mesoporos $20 \text{ nm} < \theta \leq 50 \text{ nm}$ e microporos $20 \text{ nm} < \theta$. Cada grupo de zeólita apresenta em sua área específica, especificações de poros características com sua

natureza, o que consequentemente implica na eficiência dos resultados obtidos, em relação ao tipo de ensaio realizado.

3.5.2 Zeólita Gismondina

De acordo com o banco de dados mineralógicos Mindat, a gismondina (GIS) é um mineral poroso aluminossilicato hidratado, com cristais geralmente incolores e de simetria ortorrômbica, sendo inicialmente nomeada pelo mineralogista italiano Carlos Giuseppe Gismondi. No final de século XVIII, o pesquisador havia descoberto anteriormente outro mineral, sendo denominado de zeagonita, que posteriormente descobriu ser uma mistura de gismondina e phillipsita. Na Figura 13 apresenta um exemplar da forma cristalina do mineral.



Figura 13. Cristal de gismondina encontrado nas regiões rochosas da Itália (Fabre Minerals, 2001).

A gismondina foi um dos primeiros materiais zeólitos sintetizados, ainda nos anos 1940. Em sua forma sintética, a zeólita gismondina recebe a nomenclatura inicial de zeólita P, em que pode possuir várias fases tetragonais, que variam de acordo com a razão molar de Si/Al presentes na rede.

3.5.2.1 Fases da Gismondina sintetizada

Bessa (2016) descreve que seu método de síntese mais comum ocorre por meio do processo hidrotermal, ocorrendo geralmente na faixa de temperatura de 70 e 250 °C, onde o período de cristalização pode variar de acordo com a temperatura determinada. As fases tetragonais obtidas são devidas as quantidades de Si e Al oriundos dos materiais de

partida, além dos percentuais de NaOH e níveis de hidratação, que por sua vez flexibilizam as ligações de Si-Al existentes na estrutura. Na Tabela 6 é apresentada as fases obtidas no processo de obtenção da zeólita P.

Tabela 6. Fases tetragonais resultantes da síntese da zeólita P.

Fase	Nomenclatura	Fórmula	Grupo Espacial
1	P	$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	$I4_1/amd$
2	NaP	$\text{Na}_{3,6}\text{Al}_{3,6}\text{Si}_{12,4}\text{O}_{32} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	$I4_1/amd$
3	NaP1	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$I4$
4	NaP2	$\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	$Pnma$

Conforme descreve Chaves (2010), em alguns procedimentos de síntese, as fases zeolíticas relacionadas com a zeólita P, podem ser entendidas como fases transitórias, ou seja, longos tempos de tratamento e preparo dos materiais percussores tendem a proporcionar maiores níveis de cristalinidade no material a ser obtido, da mesma forma, quantidades de água acima do especificado tendem a comprometer diretamente a cristalização da zeólita. Por consequência, é muito comum que em sínteses hidrotermais as fases zeolíticas como a Faujzita e A, se transformem em fases zeolíticas características da Gismondina principalmente NaP1 e P. Por esse motivo, a síntese desse tipo de material torna-se um procedimento um tanto complexo.

Naser e colaboradores (2015) descrevem que a razão Si/Al da zeólita NaP pode variar de 3,6 até 5, contudo, quanto mais próximo estiver do máximo, o material tende a estar em processo transição, geralmente para zeólita analcima. Segundo Rodrigues e colaboradores (2016) a NaP, devido ao seu arranjo estrutural, geralmente apresenta a maior capacidade de troca iônica entre as fases destacadas.

3.5.3 Zeólita NaP como catalisador

Santos (2017) explica que as zeólitas NaP possuem em sua unidade primária de construção tetraedros de silício e alumínio que se agrupam formando outras unidades de construção, sendo estas por sua vez denominadas de USC, possuindo: anéis duplos de 8 ou 4 membros, medindo 0,31 nm × 0,44 nm e 0,26 nm × 0,49 nm, se agrupando mais uma vez formando um terceiro aglomerado de anéis.

Na figura 14, apresenta-se a estrutura de formação da zeólita NaP.

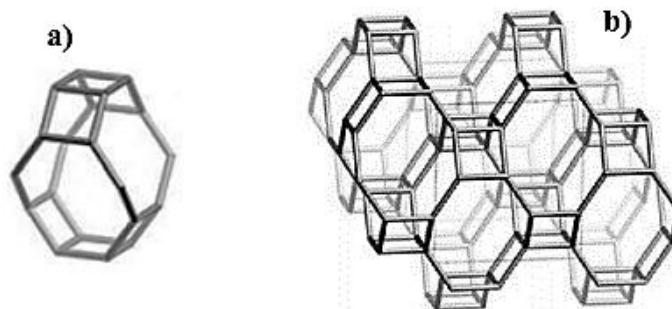


Figura 14. Estruturas de formação da zeólita NaP adaptado de Baerlocher e colaboradores (2007). (a) unidade secundária de construção e (b) agrupamento das unidades de construção.

Segundo Hildebrando e colaboradores (2014), a IZA especifica que a zeólita NaP faz parte do grupo denominado de Gismondina (GIS), assim, possuindo a célula unitária monoclínica com um sistema canais tridimensionais, formado por 8 tetraedros. Nessas condições, as espessuras dos poros podem apresentar as seguintes variações de dimensões: microporos (0,29 nm), mesoporos (2,0 nm) a macroporos (90 nm), devido as características das dimensões dos poros, esse tipo de zeólita é continuamente aplicada em procedimentos de adsorção bem como material catalisador.

Muraoka e colaboradores (2019) descrevem que a zeólita NaP é particularmente considerada uma concorrente da zeólita Faujasita, apresentando características que se assemelham em diversos aspectos, apesar da segunda ser mais aplicada em alguns procedimentos. A zeólita NaP tem uma grande eficácia na utilização como material catalítico, devido principalmente a sua alta estabilidade térmica, ou seja, capaz de desenvolver procedimentos de catálise em altas temperaturas, sem que sofra deformações em sua estrutura cristalina.

Segundo Yemelyanova e colaboradores (2019), além da estabilidade térmica, as zeólitas NaP possuem uma excelente uniformidade dos seus poros e canais, o que em alguns procedimentos de catálise que exigem certa continuidade das reações, os resultados tendem a apresentar efeitos bastante significativos. Devido ao processo constante de troca iônica, é possível que utilizando essa zeólita como catalisador, não ocorram reações indesejáveis, como obtenção de produtos não programados.

Para Kol'tsova (2017), geralmente as pesquisas que se concentram na aplicação das zeólitas da família GIS como material catalisador, costumam não resultar na formação de fases indesejadas, ou mesmo incidências da não obtenção do material de interesse.

Existem técnicas que visam a potencialização dessa característica, obtendo resultados em temperaturas de catálise relativamente mais baixas, e ainda com a utilização de menos energia, um desses meios consiste na acidificação dos sítios ativos.

Shamzhy e colaboradores (2019) descrevem que a atividade da zeólítica como material catalisador, depende da disponibilidade de sítios ativos com energias suficientes para as trocas de energias necessárias, ou seja, quando mais sítios ativos, melhor será a realização da catálise, fator que conseqüentemente assegura a difusão da carga entre os sítios catalíticos. IUPAC especifica que existe uma medida absoluta de atividade catalítica denominada de *turnover*, que é dada considerando o número de moléculas que reagem em um tempo específico em cada sítio ativo. A impregnação controlada de íons ácidos nos sítios ativos, visa aumentar significativamente as reações em um tempo reduzido.

Leal (2016), destaca que durante a impregnação ácidas nos poros das zeólitas, o ácido utilizado no processo troca os íons H^+ premutáveis presentes na superfície porosa, assim modificando parcialmente a estrutura cristalina do material zeólito. Como efeito direto, as modificações contribuem para o aumento da acidez na superfície, ao longo de toda área superficial, o que conseqüentemente, aumenta os níveis comuns de acidificação presentes nos poros. Contudo, os efeitos positivos da acidificação na zeólita, estão totalmente relacionados com os níveis de cristalinidade que o material apresenta após os procedimentos de síntese.

3.5.4 Síntese de Zeólitas

Geralmente as zeólitas são sintetizadas obedecendo condições hidrotermais, que consiste na cristalização de sistemas aquosos, contendo substâncias químicas necessárias e em quantidades adequadas que estão devidamente similares a composição do produto que se deseja obter. Segundo Moraes (2014), os fatores correspondentes a temperatura e pressão envolvidos nesse processo, são considerados elevados, podendo atingir valores aproximados a 300 °C e 1 bar, onde a natureza das condições que envolvem o processo é definida por fatores cinéticos.

Figueiredo (2014), afirma que a síntese ocorre por meio de reagentes que são fonte de silício, alumínio e ainda um agente mineralizante. Quando o material zeólito possui uma alta razão de Si/Al , pode-se adicionar moléculas orgânicas, que possuem a função

de direcionador de estrutura, assim, é possível obter zeólitas de diferentes estruturas, bem como aplicações diferentes. A síntese hidrotermal pode ser resumida pelas seguintes etapas:

- ✓ reagentes amorfos contendo sílica e alumina são misturados com uma fonte catiônica em um meio básico $pH \geq 11$;
- ✓ a mistura é aquecida em uma temperatura acima de 100 °C em um reator de teflon do tipo autoclave selado;
- ✓ período de indução, aumento da temperatura de síntese os reagentes continuam amorfos;
- ✓ nucleação, pequenos agregados do precursor dão origem ao núcleo inicial, ou seja, o produto zeolítico cristalino começa a tomar forma;
- ✓ material amorfo passa a ser substituído por uma massa de cristais zeolíticos, sendo recuperados por meio da filtração, lavagem e secagem.

Segundo Moraes (2014), as ligações da caulinita Si–O e Al–O, são quebrados e transformados em Si-O-Al por meio da utilização do agente mineralizante que facilita a cristalização, o gel é formado a partir de uma fonte enriquecida de alumínio e sílica, geralmente metacaulinita. O tempo necessário para a total cristalização desse gel varia entre poucas horas até alguns dias, contudo, essa substância possui grande relevância no processo de síntese, pois considera-se que a cristalização das zeólitas, é atribuída a sua alta reatividade. Seguindo o roteiro da síntese hidrotermal, e considerando a caulinita como material de partida, necessário que seja realizado duas etapas: tratamento térmico para obtenção da metacaulinita e reação apropriada da metacaulinita com outra fonte de SiO₂, considerando material zeólito com a relação SiO₂/Al₂O₃ > 1.

3.5.4.1 Materiais Precursores

Para Rocha e colaboradores (2018), a escolha adequada de materiais precursores para síntese de zeólitas, são determinantes para estruturação específica dos materiais resultantes, além disso, existe um grande apelo a identificação de recursos alternativos, principalmente os resíduos industriais, como forma de evitar a liberação de agentes químicos nocivos ao meio ambiente.

Para os procedimentos de síntese de zeólitas, a caulinita Al₂Si₂O₅(OH)₄ é o material de partida mais comum, pode ser uma fonte rica de silício (Si) e alumínio (Al)

que atendem as proporções para parte significativa das zeólitas, além disso, é considerada matéria-prima de baixíssimo custo, encontrado, naturalmente em abundância da região Norte do país. Melo (2009) evidencia que a caulinita quando aplicada ao processo térmico específico, como calcinação, apresenta uma sequência de transformações estruturais, eliminando água de estrutura que podem facilitar determinadas condições de síntese, sendo convertida em uma forma não cristalina denominada de metacaulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).

Especificamente para a zeólita NaP, que possui a razão $Si/Al \cong 3$, necessita-se adicionar uma fonte enriquecida de sílica (SiO_2) para que o material resultante atenda esta relação. Para Hui e Yan (2015), devido a sílica gel dispor de alta seletividade além de uma considerável estabilidade mecânica, passa ser considerada um dos materiais de maior eficiência em procedimentos catalíticos, *in natura* ou ainda aplicado na preparação de outros produtos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento do trabalho de dissertação consistiu das seguintes etapas: levantamento bibliográfico sobre o tema proposto; coletas e tratamentos de amostras precursoras ricas em sílica; síntese da zeólita seguida de impregnação com íons sulfatos; caracterização dos materiais por análises físicas e químicas; realização de reações catalíticas na esterificação do ácido oleico para produzir biodiesel e avaliação da eficiência do catalisador a base de zeólita NaP/SO₄²⁻.

4.1 Amostras natural e residual de fonte de sílica

A fonte de sílica natural foi obtida de amostra de solo rico em caulinita coletada no km 45 da BR174, no sentido Manaus – Boa Vista, de coordenadas geográficas: 2° 35' 8,3" S e 60° 1' 5,4" O. A fonte de sílica residual foi obtida de amostras de sílica gel de descartes de processos de cromatografia cedida pelo Laboratório de Cromatografia Gasosa (LABCG) da Central Analítica do Centro de Apoio Multidisciplinar da Universidade Federal do Amazonas. Ambas as amostras foram condicionadas em sacos ou frascos plásticos para posterior preparação no laboratório.

4.2 Preparação da Metacaulinita

No laboratório, aproximadamente 500 g da amostra de solo foi desagregada manualmente e seca a temperatura ambiente por 48 horas, e denominada de Terra Fina Seca ao Ar (TFSA). A TFSA foi passada em peneira de malha de $\phi = 0,063$ mm e a fração retida foi descartada. A fração passante (denominada de Fração Passante de TFSA; FPT) foi tratada com solução de HCl a 10 % V/V, sob agitação e aquecimento, em seguida filtrada, lavada sucessivamente com água destilada até $pH \sim 7$ e seca em estufa a 100 °C por 24 horas (denominada de FPT Tratado Quimicamente; FPTQ). Essa amostra foi calcinada em forno mufla a 700 °C por 4 horas, em seguida foi arrefecida em dessecador e armazenada em frasco adequado (denominado de FPTQ calcinada; FTC). A sequência dos procedimentos de obtenção da FTC está apresentada na Figura 15.



Figura 15. Procedimento para obtenção da metacaulinita a partir da fração fina de caulinita, adaptado de Freitas (2013).

4.3 Purificação da Sílica Residual

Foram transferidos aproximadamente 300 g da sílica residual (contendo impurezas) e 500 mL de água destilada para um béquer, e então colocado na lavadora ultrassônica por 60 minutos para desagregar o máximo de impurezas, principalmente solventes, contidos na sílica. Esse procedimento foi repetido sucessivamente até não observar partículas suspensas na superfície líquida. Em seguida, a mistura foi filtrada e o material sólido foi calcinado em forno mufla a 800 °C por 2 horas, e denominado de Sílica Residual Recuperada (SRR). O procedimento de purificação da sílica residual é ilustrado na Figura 16.



Figura 16. Procedimentos de purificação da sílica residual.

4.4 Síntese da Zeólita NaP

Para o procedimento de síntese da zeólita NaP, primeiramente foi estabelecido as quantidades em massas de NaOH, FTC (considerando a fórmula teórica $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), SRR (sílica, SiO_2) e H₂O estimadas estequiometricamente para as seguintes soluções:

Solução A: 1,5 g de NaOH + 3 g de FTC + 12 g de H₂O;

Solução B: 1,5 g de NaOH + 6,91 g de SRR + 12 g de H₂O.

Cada solução preparada permaneceu sob agitação por 1 hora. Em seguida, a solução A foi adicionada a solução B e misturadas por 30 minutos para homogeneização. O gel formado ficou em repouso por 24 horas, após o repouso o material foi transferido para um copo de teflon com tampa com capacidade de 35 mL e inserido no cilindro de aço hermeticamente fechado, o conjunto reator foi colocado em estufa na temperatura de 180 °C por 24 horas. O material sólido foi lavado sucessivamente com água destilada até $pH \sim 8$, em seguida o material foi colocado em estufa a 80 °C por 24 horas, e denominado de ZNPS (Zeólita NaP Sintetizada).

O resumo do processo de síntese pode ser observado na Figura 17.

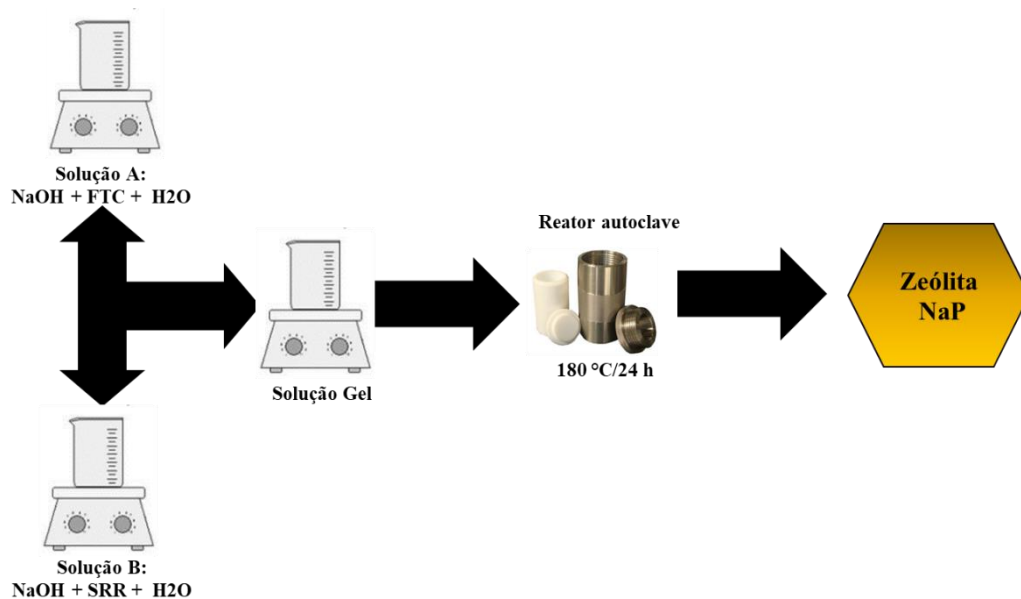


Figura 17. Processo de síntese da zeólita NaP, adaptado de Ambrozova (2017).

A ZNPS foi impregnada com íons sulfatados utilizando solução de H₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹), que consistiu na adição de 5 g da ZNPS em 50 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ em temperatura ambiente, sob agitação por 6 horas. Em seguida, a mistura foi centrifugada a 5.000 rpm por 5 minutos e a fase sólida foi lavada com água destilada por três vezes. O material resultante foi seco em estufa a 100 °C por 8 horas e denominado de ZNPSS (ZNPS sulfatada). O esquema de preparação é ilustrado na Figura 18.

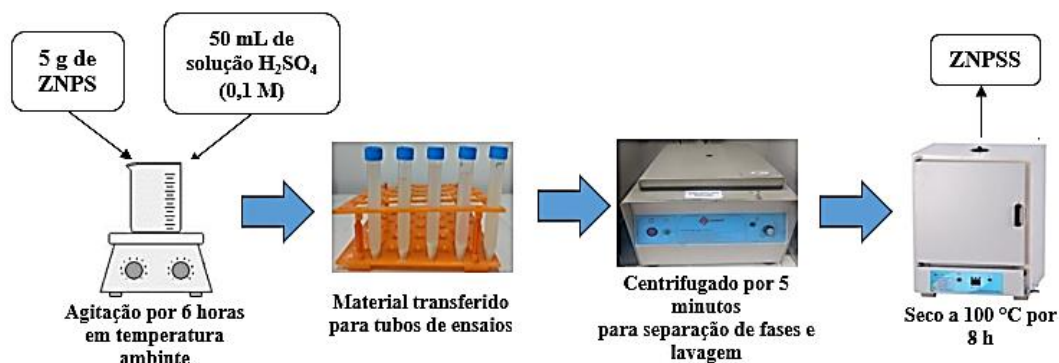


Figura 18. Processo de impregnação de íons sulfatados, adaptado de Alaba e colaboradores (2016)

4.5 Caracterização dos Materiais

As amostras dos materiais precursores, sintéticos e sulfatados foram caracterizadas pelas técnicas analíticas de espectroscopia no infravermelho, fluorescência de raios X, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e adsorção/dessorção de N_2 .

4.5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)

Essa técnica permite identificar os grupos funcionais pelas vibrações características, corroborando com outras técnicas de caracterização. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro IVTF Thermo Scientific, modelo Nicolet IS10, do Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal do Amazonas – IFAM, Agilent Technologies modelo Cary 630 em uma faixa de 4.000 a 650 cm^{-1} , com uma resolução de 8 cm^{-1} com 128.

4.5.2 Fluorescência de Raios X (FRX) com Detector de Energia Dispersiva

Essa técnica permitirá quantificar a composição química elementar dos materiais, tem como principais vantagens a rapidez e não é destrutiva. As amostras foram analisadas em um equipamento de XRF PANalytical, modelo EPSILON 3X, do Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos (LAMAC) da Faculdade de Tecnologia da UFAM. As condições operacionais foram: Cada amostra foi analisada na forma de pó depositada em um recipiente de teflon, com tensão máxima de 50 kV, com corrente máxima de 3 mA e gás He.

4.5.3 Difração de Raios X (DRX), método do pó

A DRX é uma das técnicas de caracterização de materiais mais utilizada, fornece informações microestruturais dos materiais, identificando os arranjos e as fases cristalinas presentes na amostra. Os dados de DRX das amostras foram registrados em um difratômetro convencional Shimadzu, modelo XRD 6000, do Laboratório de Mineralogia no Departamento de Geologia da UFAM, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm), tensão 40 kV, corrente 30 mA, na faixa de leitura $2\theta = 5$ a 70° com varredura $0,05^\circ$ por segundo. O silício foi usado como padrão interno.

4.5.3.1 Refinamento de Rietveld

Refinamento Rietveld é um método que consiste fundamentalmente da obtenção de um padrão de difração calculado, com base nas reflexões difratadas. Por sua vez, Aimi e Fujimoto (2019) apontam que o padrão calculado é obtido com base em informações como: simetria do grupo espacial, parâmetros de rede, posições atômicas e posições de ocupação dos átomos. Assim, o padrão calculado se ajusta as reflexões obtidas, fornecendo dados de parâmetros estruturais do material, bem como os perfis de difração. Dessa maneira, é possível apresentar parâmetros de difração significativamente próximos do observado.

Matematicamente o refinamento Rietveld é ajustado pelo padrão de difração, expresso pela Equação 1:

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (1)$$

- w_i é o peso de cada intensidade dado por $w_i = 1/y_i$; y_i é a intensidade observada na i -ésima iteração, e y_{ci} é a intensidade calculada na i -ésima iteração.

Foi utilizado o programa Fullprof, versão setembro de 2020, de domínio público.

4.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV fornece informações sobre a morfologia dos materiais, quanto a aspectos da superfície e de poros. As imagens foram registradas em um Microscópio Eletrônico de Varredura LEO, modelo Quanta 435-VP, do Laboratório Temático de Microscopia Ótica e Eletrônica – LTMOE do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia - INPA, operando com tensão de 30 kV e corrente de 40 pA. Cada amostra foi recoberta com uma fina camada de ouro por sublimação para torná-la condutora.

4.5.5 Adsorção/Dessorção de N₂

Os dados de adsorção/dessorção de N₂ em materiais sólidos fornecem informações sobre a extensão da área superficial (método BET), bem como o volume, diâmetro e distribuição dos poros da amostra (método BJH). Os dados de adsorção/dessorção de N₂ a 77,35 K foram registrados em um analisador Quanta Chrome Multistation Instrument, modelo Autosorb iQ Station 1, do Laboratório de Eletroquímica e Energia (LEEN) da UFAM. Aproximadamente ~0,10 g (precisão analítica) de amostra, foi previamente degaseificada a 120 °C por 6 horas.

4.6 Reação Catalítica de Esterificação do Ácido Oleico

Com base na literatura foi adotada a razão molar de ácido oleico:álcool metílico de 1:5 e tempo de 5 horas para os ensaios de reação de esterificação do ácido oleico com 5 % m/m de ZNPSS (catalisador) em relação ao ácido oleico variando a temperatura.

Em um copo de teflon de 30 mL com tampa, foram transferidos 4 mL de ácido oleico, 2,5 mL de álcool metílico (metanol) e aproximadamente 0,175 mg de ZNPSS. A mistura permaneceu sob agitação magnética por 1 minuto para a completa homogeneização. Em seguida, o copo de teflon com a mistura foi inserido no cilindro de aço e hermeticamente tampado (conjunto reator hidrotermal de alta pressão), e transferido para um banho de óleo para aquecimento constante a 80 °C. Conforme esquema apresentado na Figura 19.



Figura 19. Procedimentos de reação por esterificação.

Em seguida, a mistura foi transferida para um tubo Falcon de 15 mL com tampa e centrifugada por 10 minutos para separação de fases (Figura 20).

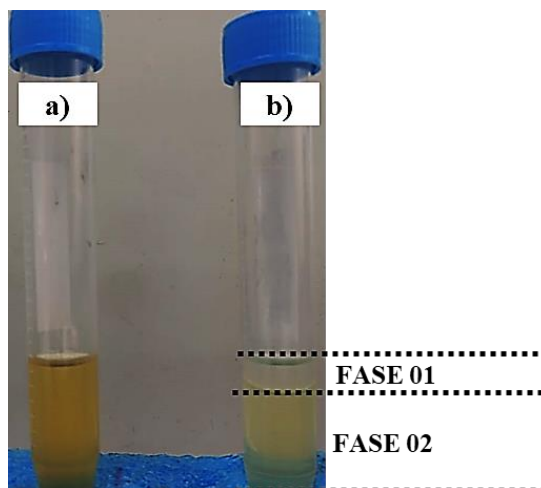


Figura 20. Mistura em tubos Falcon. (a) sem centrifugação e (b) com centrifugação.

Os procedimentos foram repetidos para as temperaturas de 100, 120 e 140 °C. Para efeito de comparação do ZNPSS (catalisador), os procedimentos foram repetidos na ausência de ZNPSS. E todas as reações foram realizadas em triplicatas.

As 24 amostras, sendo 12 com as reações sem ZNPSS (branco) e outras 12 com catalisador ZNPSS (catalisador), foram encaminhadas ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN), localizado no IFAM – Manaus, unidade Distrito Industrial. As amostras foram novamente centrifugadas, em uma centrífuga Novatécnica Modelo NT 820, nos seguintes parâmetros: a 6.000 rpm. Em seguida, visando a remoção do álcool e água residual, cada amostra foi condicionada em um rotaevaporador Tecnical, modelo TE – 211, por 10 minutos a temperatura de 80 °C conforme ilustrado na Figura 21.

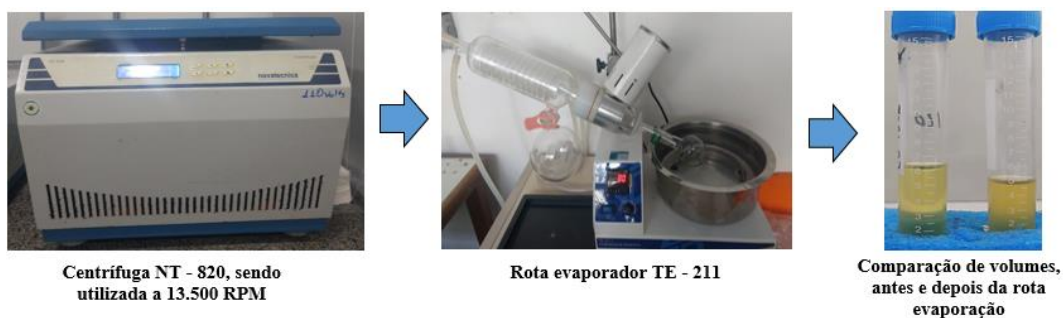


Figura 21. Procedimento de centrífuga e evaporação.

4.6.1 Taxa de Conversão de Ácido Oleico em Oleato de Metila (biodiesel)

A taxa de conversão de ácido oleico em oleato de metila (reação de esterificação) foi determinada pelo índice de acidez da amostra estimada pela técnica de titulação volumétrica. Em um erlenmeyer foram transferidos uma alíquota de 0,5 mL da solução oleosa, 10 mL de álcool metílico e 2 gotas de solução de fenolftaleína a 1 %, em seguida procedeu a titulação com solução padronizada de NaOH 0,1 mol L⁻¹ até ser observada mudança de cor de incolor para rosa, seguido do registro do volume de NaOH titulado.

4.7 Titulação Volumétrica

Os reagentes utilizados no procedimento de reação de esterificação foram: ácido oleico (C₁₈H₃₄O₂); álcool metílico ou metanol (CH₃OH) e zeólita NaP sulfatada (ZNPSS) como catalisador. O tempo do procedimento foi estabilizado em 5 horas, variando a temperatura em 80, 100, 120 e 140 °C, respectivamente.

Então para o estudo da eficiência catalítica da ZNPSS, foram realizados 24 ensaios reacionais, sendo 12 para o procedimento de esterificação sem catalisador e outros 12 com catalisador. A taxa de conversão do ácido oleico em oleato de metila (biodiesel) ao final da reação de esterificação foi determinada pelo método de titulação volumétrica com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (corrigida) e indicador ácido-base fenolftaleína conforme mostrado na Figura 22. Portanto, esse método é amplamente utilizado e equivalente na quantificação de biodiesel.

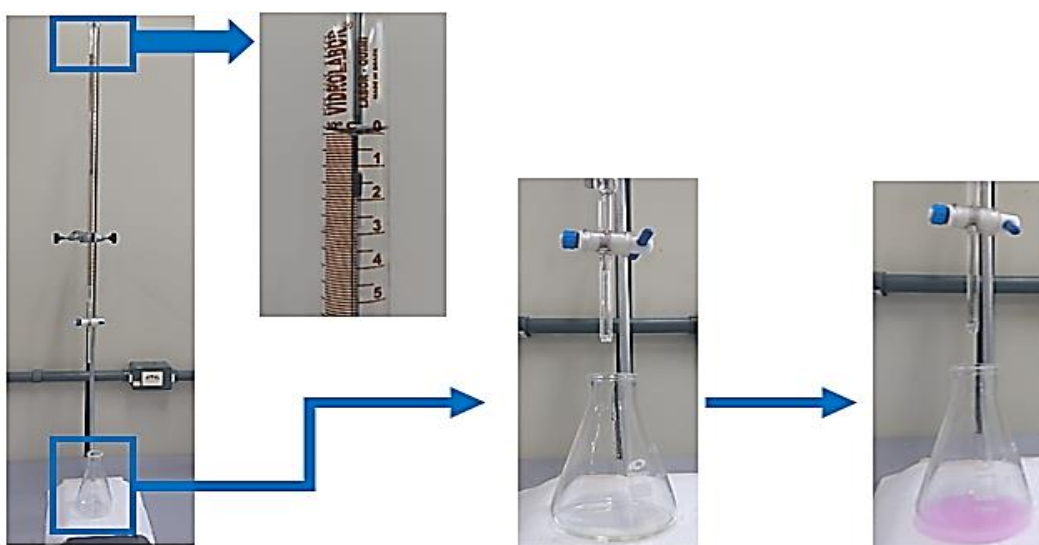


Figura 22. Procedimento de titulação volumétrica.

Dessa forma, a taxa de conversão da reação de esterificação é determinada a partir dos índices de acidez presentes nas amostras pura (branco) e esterificada (biodiesel), indicando assim o ponto de equivalência ou neutralização do ácido presente na amostra analisada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 23 são apresentados exemplares das amostras FTC, SRR, ZNPS e ZNPSS objeto de estudo. Visualmente a amostra de FTC apresenta uma coloração levemente amarelada, sugerindo que ainda tem resquício de óxido de ferro, característico de solo encontrado na região amazônica, conforme descrito por Rebêlo e colaboradores (2020), condição que também pode ser notada nas amostras de ZNPS e ZNPSS, contudo, em menor intensidade. O aspecto físico natural da caulinita correspondente a massa de pó deslizante, é outra característica que pode ser notada nas amostras. Sendo esta condição de grande interesse industrial principalmente em procedimentos de pigmentação.

A amostra de SRR apresenta um aspecto granular muito fino de coloração branca, límpido o que sugere a completa remoção dos resíduos do processo de cromatografia.

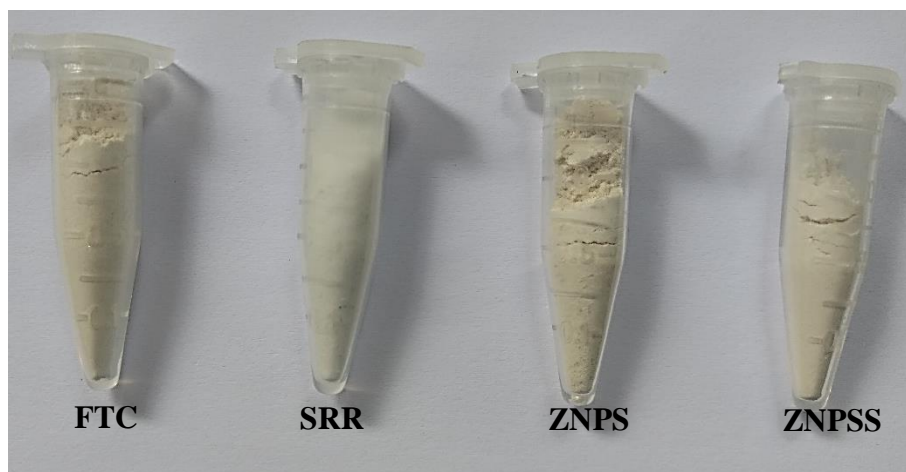


Figura 23. Exemplares das amostras objeto de estudo.

5.1 Caracterização dos Materiais Precusores e Material Obtido

5.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 7 apresenta os resultados da análise química das amostras (FPTQ, FTC, SRR e ZNPSS), expressos em porcentagem de massas de óxidos mais estáveis, realizada por FRX.

Tabela 7. Resultados da análise química de FRX das amostras FPTQ, FTC, SRR, ZNPS e ZNPSS, expressos em porcentagem de massa.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	SO ₄ ⁻²
%m/m								
FPTQ	49,9	34,6	1,6	1,5	0,4	-	-	-
FTC	58,4	37,6	1,9	1,7	0,4	-	-	-
SRR	99,1	0,5	0,2	0,1	0,1	-	-	-
ZNPS	59,4	12,2	0,7	0,6	0,2	8,3	18,7	-
ZNPSS	57,5	12,1	0,6	0,7	0,1	7,4	16,6	5,0

A amostra FPTQ rica em caulinita, possui as razões de SiO₂ e Al₂O₃ ~ 1,44, com teores relativamente maiores com os encontrados na literatura, aonde chegam bem mais próximo de 1. Sugerindo que existe grande quantidade de quartzo na amostra analisada.

Os teores de SiO₂ e Al₂O₃ da amostra FTC reflete na razão molar SiO₂/Al₂O₃ ≈ 1,55, é o resultado esperado na conversão da caulinita em metacaulinita, contudo, indica que existe um pequeno excesso de SiO₂ na amostra. Conforme descreve Moraes (2014), esse valor de razão também é considerado adequado na síntese de algumas zeólitas, mas no caso da síntese da zeólita NaP é necessária adição de sílica. Por outro lado, os teores de SiO₂ de 49,9 % e 34,06 %. Já o teor de 1,6 % de Fe₂O₃ está em consonância com a observação visual de cor levemente amarelada.

A amostra SRR, precursora de sílica residual de análise de cromatografia, o teor de 99,1 % sugere que a purificação ocorreu de maneira eficaz, resultando em um material de pureza bastante significativa. A amostra ZNPS apresentou a razão Si/Al ~ 4 sugere que a formação da zeólita NaP conforme descrito por Bessa (2016). Em relação a ZNPSS, nota-se que a impregnação ácida resultou na redução quantitativa dos principais elementos, favorecendo TiO₂ presentes na amostra.

5.1.2 Difração de Raios X (DRX)

Os dados de DRX das amostras: FPTQ, FTC, SRR, ZNPS e ZNPSS foram refinados pelo método Rietveld com o auxílio do programa Fullproff, conforme demonstrado nas Figuras 23, 24, 25, 26 e 27 respectivamente. Para refinamento foram fornecidos dados dos parâmetros instrumentais como: intervalo 2θ/°, passo em 2θ/°, fonte de radiação de C; forma do pico pseudo-Voigt. Com os parâmetros estruturais obtidos de

fichas cristalográficas da literatura, AMCSD- *American Mineralogist Crystal Structure Database*.

No padrão de difração apresentado da amostra FPTQ (Figura 24), nota-se fases majoritárias cristalina típica de caulinita (89,1%), em conformidade com AMCSD N° 9009230, de simetria triclinica de grupo espacial C1. Em que as maiores reflexões em $2\theta = 12,38$ (001); $21,27$ ($\bar{1}\bar{1}1$). Nota-se ainda fases bem definidas de quartzo em $2\theta = 26,61$, $59,91$ e $68,12^\circ$, reflexões semelhantes podem ser notadas em ICSD N° 0006362, bem como baixas intensidades de anatásio principalmente em $2\theta = 38,51$ e $48,57^\circ$.

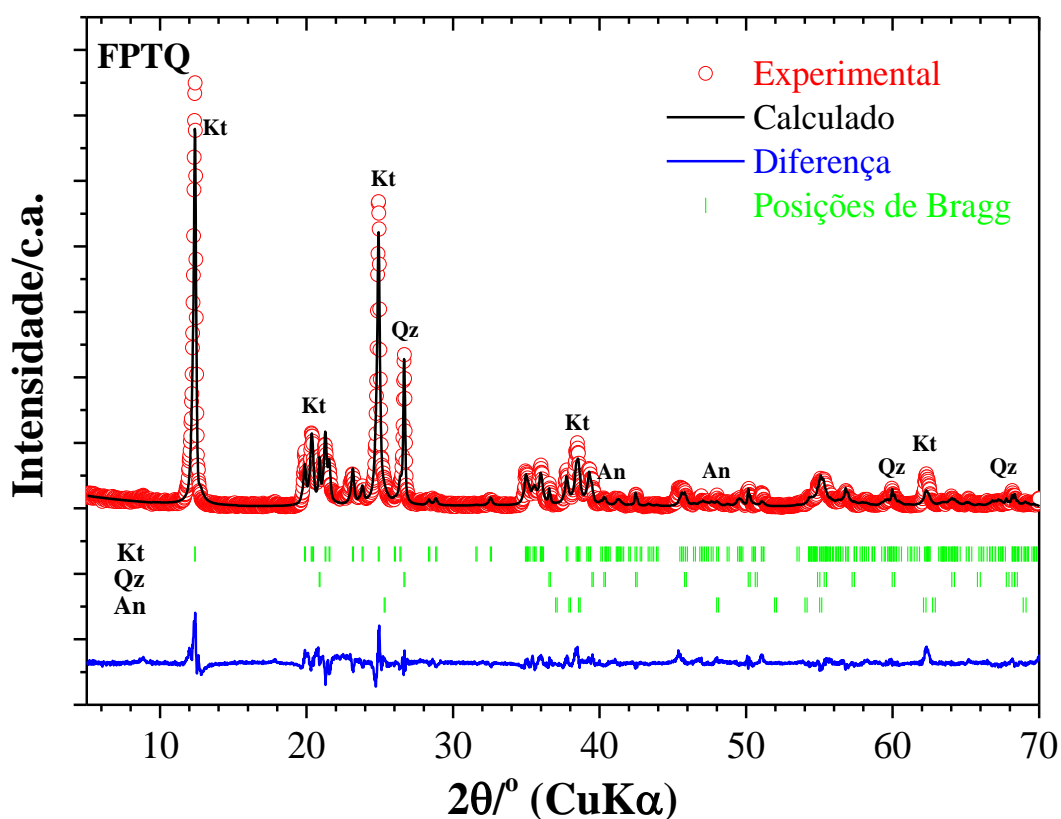


Figura 24. Resultado do refinamento de dados de DRX da amostra FPTQ. An – Anatásio, Kt – Caulinita e Qz - Quartzo.

Os seguintes trabalhos de Maia e colaboradores (2019), Dewi e colaboradores (2018) e Filho e colaboradores (2015) apresentam resultados correspondentes, confirmando dessa maneira que a amostra em questão se refere a caulinita.

A grande quantidade de quartzo presentes na amostra, está em consonância com os resultados da análise de FRX, onde aponta uma grande quantidade de SiO_2 presentes nas informações apresentadas.

Na difração referente a amostra FTC (Figura 25) correspondente a metacaulinita, nota-se que houve uma evidente amorfização do material, e desaparecimento total das fases correspondentes a caulinita, sugerindo a quebra das camadas dessa fase e perda das moléculas de água. Morsy e colaboradores (2018) destaca que quando a caulinita é submetida a tratamento térmico, o processo tende a ocasionar o alargamento das reflexões em 2θ em toda extensão, ao fim, o material passa a ser principalmente caracterizado como a disposição amorfa, demonstrando que houve a transformação do caulinita em metacaulinita, contudo, fases resistentes a altas temperaturas, como o quartzo, tendem a ser mantidas. Contudo, as fases referentes ao quartzo foram preservadas, onde a maior intensidade encontra-se em $2\theta = 26,65^\circ$.

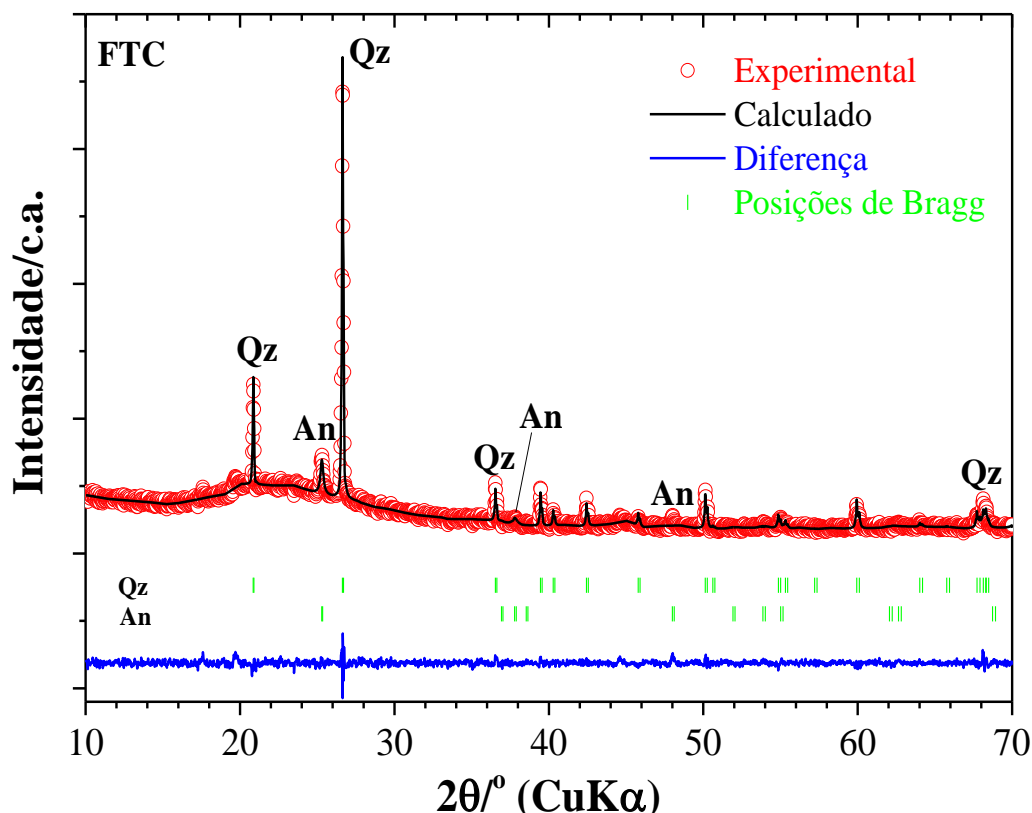


Figura 25. Refinamento dos dados de DRX da amostra FTC. An – anatásio e Qz - Quartzo.

Em $25,51^\circ$ tem-se a presença de anatásio, sendo este mineral uma das formas alotrópicas do TiO_2 , onde resquícios ou traços podem ser encontradas em amostras de solo da região Amazônica, conforme a referida presença foi apontada pela análise de FRX.

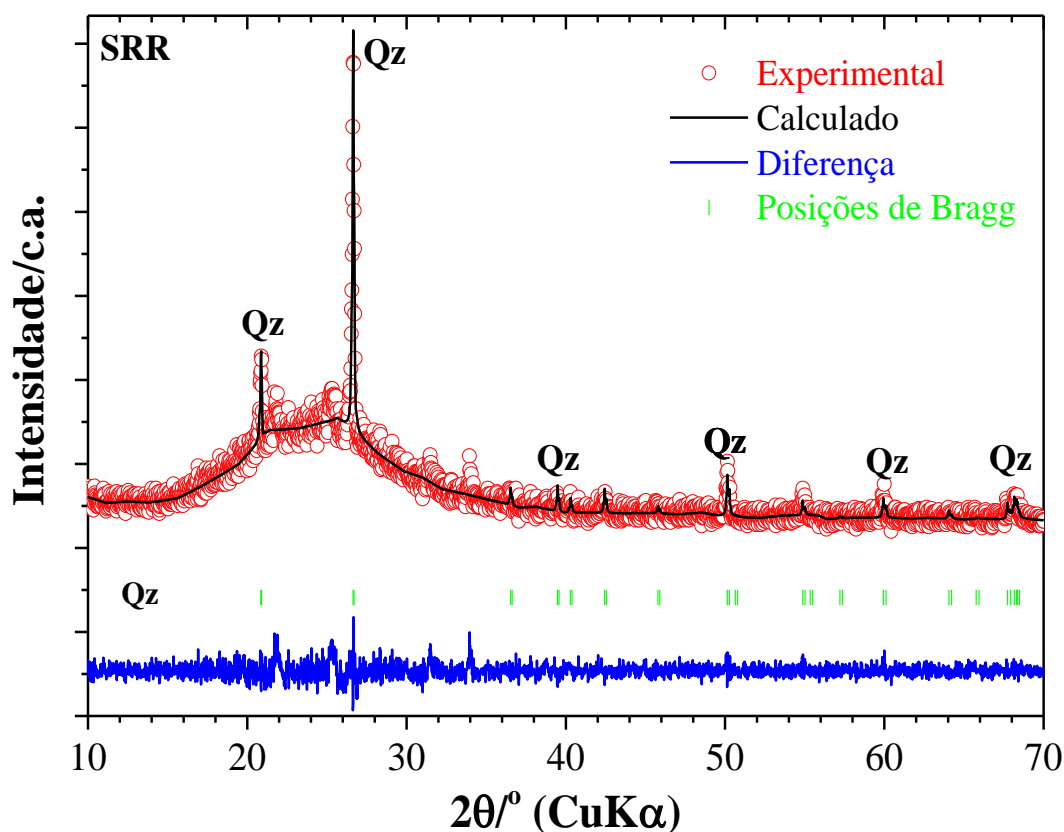


Figura 26. Refinamento dos dados de DRX da amostra SRR. Qz – Quartzo.

No difratograma da amostra SRR (Figura 26) é observado que se trata de um material de característica majoritariamente amorfa, sendo esta condição esperada para a sílica gel. É possível observar um halo alargado em 2θ entre $16,89$ e $32,63^\circ$, essa condição tem sido descrita em diversos trabalhos, dentre eles: Imoisili e colaboradores (2019), Meng e Xiao (2018) e Purwanto e colaboradores (2017). Além disso, fases de caráter cristalino são demonstradas ao longo do difratograma, principalmente em 2θ $26,65^\circ$, referentes ao quartzo. Tahari e colaboradores (2017), afirmam que fases polimorfas de SiO_2 estão presentes na sílica, contudo, ficam mais evidentes quando esse material é submetido a tratamento térmicos que visam a remoção de outros subprodutos presentes.

No padrão de DRX da amostra ZNPS (Figura 27), as reflexões mais intensas características da zeólita NaP, pode ser identificado em aproximadamente 2θ $12,46$; 17 ,

69; 21,67; 28,16 e 33,41°. Resultados semelhantes também foram registrados por Bessa e colaboradores (2016), Wang e colaboradores (2017) bem como em Hidelbrando e colaboradores (2014). Nota-se ainda a presença de reflexões correspondentes ao quartzo. Além dos trabalhos mencionados, a confirmação da conversão majoritária dos materiais precursores na zeólita NaP, pôde ser determinada em comparação com o padrão obtido apresentado na literatura pelo ICSD N° 68503.

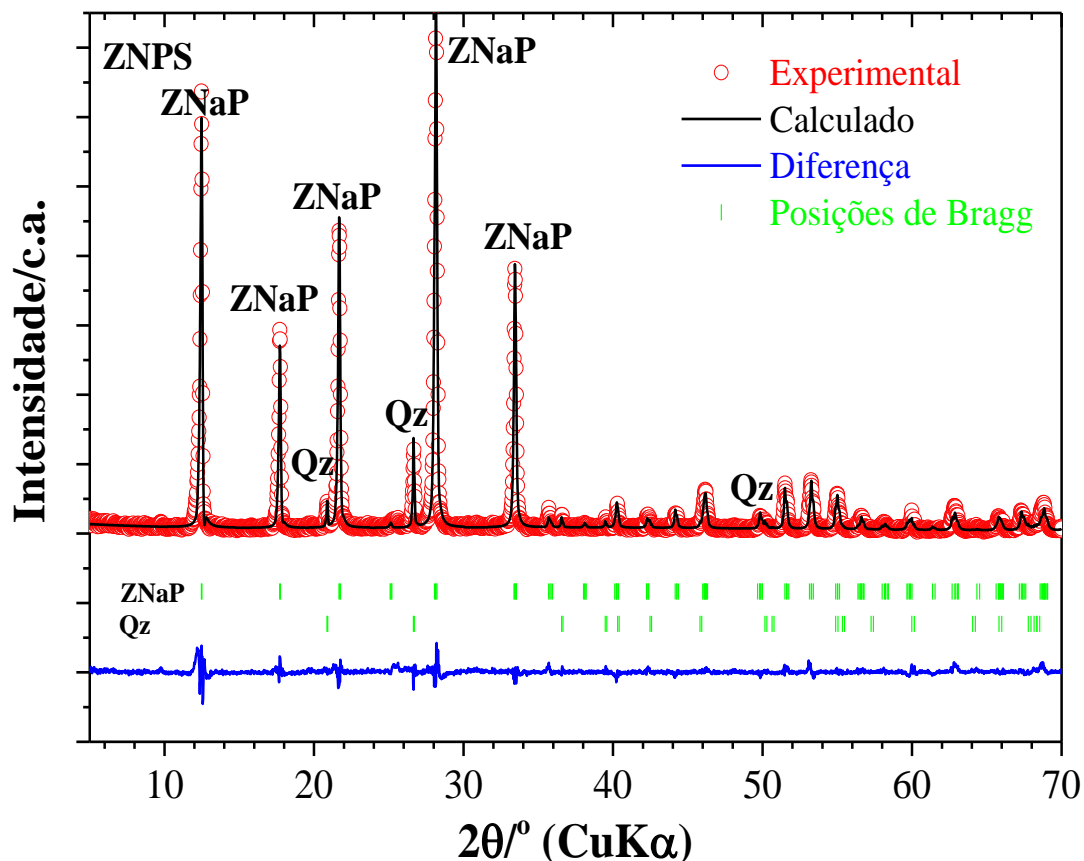


Figura 27. Refinamento de dados de DRX da amostra ZNPS. Qz – Quartzo e ZNaP – Zeólita NaP.

Reflexões referentes ao anatásio não puderam ser identificadas na amostra, condição que possivelmente pode ser explicada devido à baixa presença dessa fase nos materiais precursores.

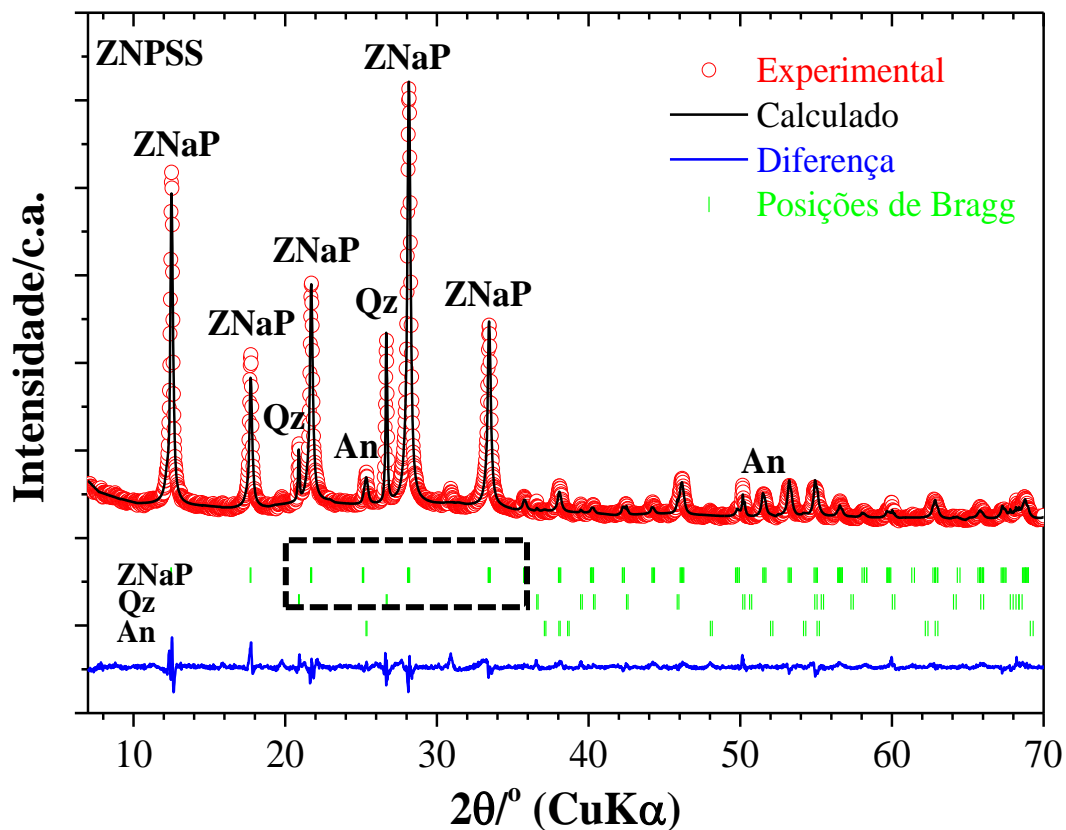


Figura 28. Refinamento da amostra ZNPSS. An – Anatásio, Qz – Quartzo e ZNaP - Zeólita NaP.

Para a amostra ZNPSS (Figura 28) é possível notar que as reflexões não sofreram alterações significativas nas reflexões majoritárias referentes a zeólita NaP, devido ao processo de impregnação de íons de SO_4^{2-} . Além disso, ocorreu a uma leve deformação do material cristalino, apresentando um halo discreto identificado em $2\theta = 12,73$ até $32,75^\circ$, destaque tracejado, sugerindo que houve interação do sulfato com os elementos que compõem a zeólita. As reflexões de fases mais resistentes como quartzo e anatásio foram favorecidas e ficaram mais intensas principalmente em 2θ 25,47; 26,61; 38,12 e $46,19^\circ$, sugerindo que a impregnação dos íons realmente resultou em uma diminuição da cristalinidade do material zeólito, não havendo alterações nas fases mais resistentes.

Os demais dados do refinamento Rietveld são resumidamente apresentados na Tabela 8. As amostras FPTQ e ZNPS não apresentaram fases amorfas, confirmando que ambos os materiais são altamente cristalinos, condição esperada para a caulinita, bem como para os materiais zeólitos. Por outro lado, as amostras de ZNPSS, FTC e SRR, apresentaram 81,9 e 80,9 % respectivamente de fase amorfa.

Tabela 8. Parâmetros estruturais resultantes do refinamento Rietveld para dados de DRX das amostras

Parâmetro	Referência	FPTQ	FTC	SRR	ZNPS	ZNPSS
S	-	2,20	3,12	1,12	1,64	1,58
Anatásio - TiO ₂ – Ficha AMCSD N° 0010735 – Tetragonal - I 41/a m d						
a, b/nm	0,37842	0,37881	0,37881			0,37851
c/nm	0,95146	0,94849	0,95157			0,94549
V/nm ³	0,1363	0,1361	0,1365			0,1355
%	-	1,7	1,7			2,2
Caulinita - Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ – Ficha AMCSD N° 9009230 – Triclínico – C1						
a/nm	0,51554	0,51571				
b/nm	0,89448	0,89350				
c/nm	0,74048	0,73906				
α/°	91,700	91,7345				
β/°	104,862	104,6510				
γ/°	89,822	89,8580				
V/nm ³	0,3299	0,3293				
%	-	89,1				
Quartzo - SiO ₂ – Ficha AMCSD N° 0006362 – Trigonal - P 32 2 1						
a, b/nm	0,49137	0,49129	0,49149	0,49150	0,49118	0,49085
c/nm	0,54047	0,54046	0,54057	0,54026	0,54040	0,54052
γ/°	120	120	120	120	120	120
V/nm ³	0,1130	0,1130	0,1131	0,1130	0,1129	0,1128
%	-	9,3	16,4	19,1	4,2	6,2
Zeólita NaP - Na _{3,6} Al _{3,6} Si _{12,4} O ₃₂ •14H ₂ O – Ficha ICSD N° 68503 – Tetragonal - I 41/a m d						
a, b/nm	0,99989				1,00094	1,00190
c/nm	1,00697				1,00537	1,00466
V/nm ³	1,0068				1,0073	1,0085
%	-				95,8	86,6
Fase Amorfa						
Fórmula			Al ₂ O ₃ -SiO ₂	SiO ₂		SO ₄ ²⁻
%	-		81,9	80,9		5,0

Os 5% de fase amorfa presente na amostra ZNPSS é referente ao grupo sulfato (SO₄²⁻), confirmando condição apresentada na análise de DRX: uma leve amorfização da estrutura principalmente o surgimento de um discreto halo em 2θ = 12,7 até 32,8°. Esse percentual relativo a fase amorfa, confirma a eficiência do procedimento de impregnação de íons sulfatos na zeólita NaP.

5.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)

Na Figura 29 são apresentados os espectrais de IVTF das amostras FTPQ, FTC, SRR, ZNPS e ZNPSS, respectivamente.

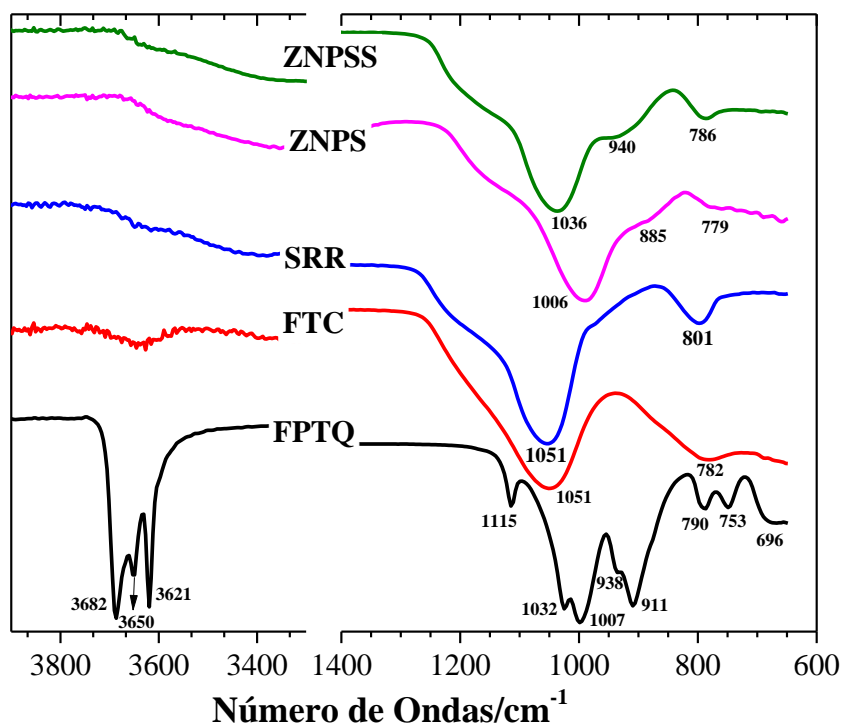


Figura 29. Espectros de IVTF das amostras ZNPSS, ZNPS, SRR, FTC e FPTQ.

Nos espectros obtidos as bandas de absorção entre 3700 e 3600 cm^{-1} da amostra de FPTQ correspondem aos estiramentos de grupos O-H, de camada interna à rede cristalina da caulinita, as vibrações que aparecem em 3682, 3650 e 3621 cm^{-1} sugerem ser de caulinita cristalina. A banda de estiramento em 1115 cm^{-1} é referente à ligação de Si-O, e as vibrações em 1030 e 994 cm^{-1} correspondem a vibrações do grupo Si-O-Si. As vibrações em 916 e 945 cm^{-1} estão relacionadas aos estiramentos da ligação de Al-OH e as bandas de 696 a 753 cm^{-1} representam as vibrações de estiramento do grupo Si-O-Al (Yemelyanova e colaboradores, 2019).

Em relação ao espectro do FTC, é observada a ausência das bandas de estiramento referentes a caulinita, sugerindo que houve ruptura parcial ou total na estrutura do material durante o processo de calcinação para conversão da caulinita em metacaulinita. No espectro da amostra SRR as bandas de vibração, são bastante similares ao FTC, apresentando principalmente o estiramento do grupo Si-O, característico da formação

amorfizada referente a sílica. As bandas 790, 753 e 696 cm^{-1} presentes na amostra de FPTQ dá lugar a uma única banda em 782 cm^{-1} , referente a presença de alumínio devido ao rompimento da estrutura cristalina da caulinita.

No espectro da amostra ZNPSS, nota-se que não houve alterações significativas na estrutura do material após o processo de sulfatação, onde o comprimento de onda referente ao SO_4^{2-} , é observado em 940 cm^{-1} , conforme descrito por Silva e colaboradores (2017). Os resultados obtidos pelo IVTF, estão em concordância com os resultados de FRX, confirmando a grande concentração de SiO_2 nas amostras analisadas, condição comprovada principalmente pelas ligações de Si-O-Si.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 30 mostra as imagens de MEV das amostras FPTQ (A e B) e FTC (C e D). Na imagem A da amostra FPTQ é observado aglomerados de fragmentos de partículas de tamanhos variados que constitui um revelo irregular, essas características podem estar associadas ao processo de tratamento químico da amostra. Imagem B ampliada (16,7 k \times) é mostrado mais detalhe da morfologia desse material, em destaque aglomerados em pequenas placas destacadas em amarelo, esse empilhamento é classificado de *booklets*, além disso, nota-se a formação de pequenas placas.

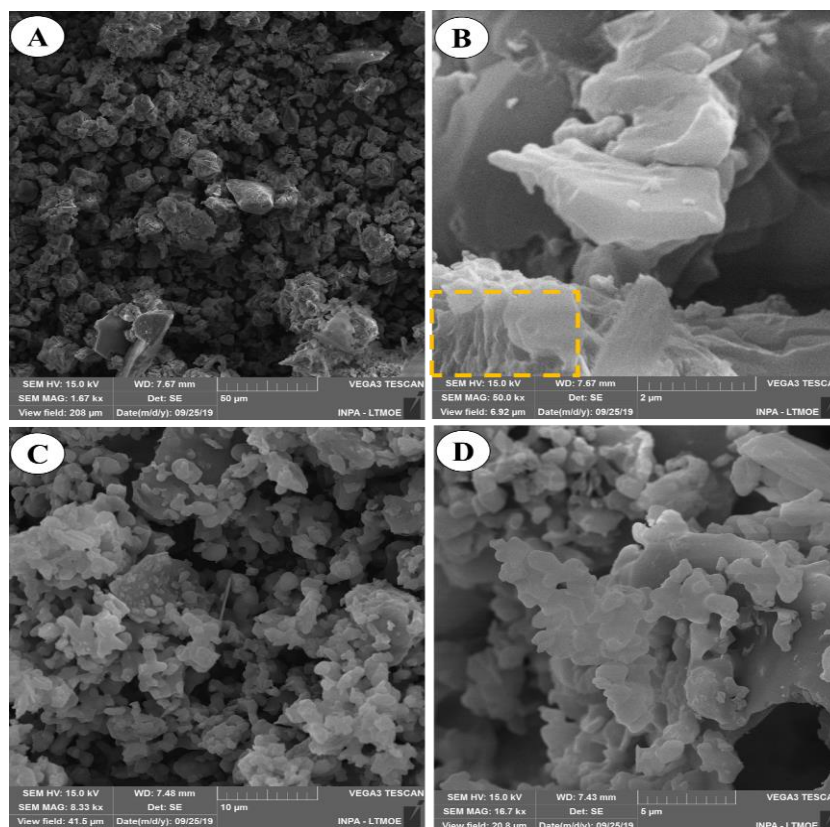


Figura 30. Imagens de MEV das amostras FPTQ (A e B) e FTC (C e D), respectivamente.

Na literatura essas placas geralmente possuem um formato pseudo-hexagonal, porém, o tratamento químico aplicado na FPTQ também sugere a perda dessa morfologia característica.

Nas imagens da amostra de FTC, após o processo de calcinação, houve a formação de placas de tamanhos irregulares, condição atribuída ao material após a junção das placas pseudo-hexagonais, e ainda da perda gradual da água existentes na estrutura da caulinita, o que conseqüentemente, resultou na sua conversão em metacaulinita. As imagens morfológicas referentes a metacaulinita apresentado pela Figura 30, também foram descritas nos seguintes trabalhos: Ribeiro e colaboradores (2019), Pereira e colaboradores (2018) e Lima e colaboradores (2018).

As imagens do material ZNPS são apresentadas na Figura 31. Na imagem B é observado uma aglomeração de partículas de forma bem definida característicos da estrutura cristalina da zeólita NaP, similarmente observado por: Nasser e colaboradores (2015), Ali e colaboradores (2015) e ainda em Huo e colaboradores (2012).

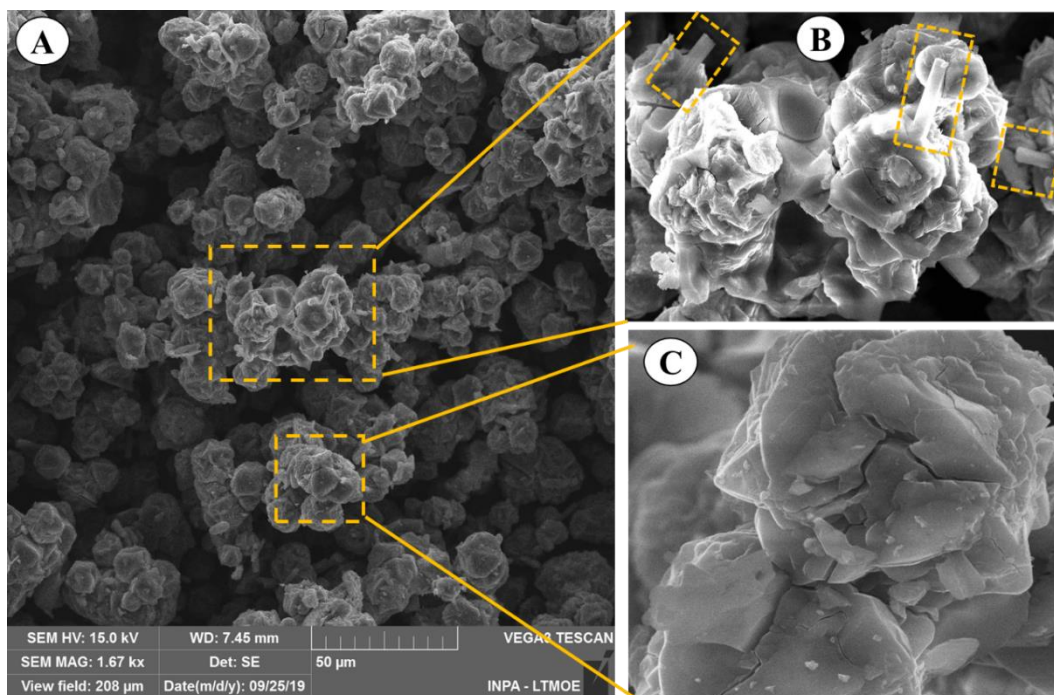


Figura 31. Imagens da morfologia do material ZNPS (Zeólita NaP).

De acordo com Hernandez e colaboradores (2016), a aglomeração das partículas é o resultado do crescimento simultâneo dos núcleos, de modo que a morfologia da zeólita tende a ser bastante homogênea, visualmente lembrando uma “couve-flor”, confirmando assim que houve conversão majoritária dos materiais precursores na zeólita NaP.

Zubowa e colaboradores (2008) descrevem que as zeólitas NaP podem ser precisamente identificadas em sua forma morfológica em caráter pseudoesférico, formado a partir de placas, resultando assim em um complexo de policristais.

Também é possível perceber a formação de nanobastões a partir do núcleo, conforme destacado em linha tracejada em amarelo na imagem B, sendo esta condição bastante incomum para os materiais zeólitos. Na imagem C observa-se um aglomerado de partículas, com ângulos distintos. Essa condição também é descrita por: Ferrarini e colaboradores (2016), Harja e colaboradores (2015) e ainda em Yang e colaboradores (2017). Sendo configurada como *booklets*, que não tomaram a forma esférica característica.

5.1.5 Adsorção/Dessorção de N₂

A Figura 32 apresenta os gráficos adsorção/dessorção de N₂ (esquerda) e a distribuição de poros (direita) para o material zeólito (ZNPS).

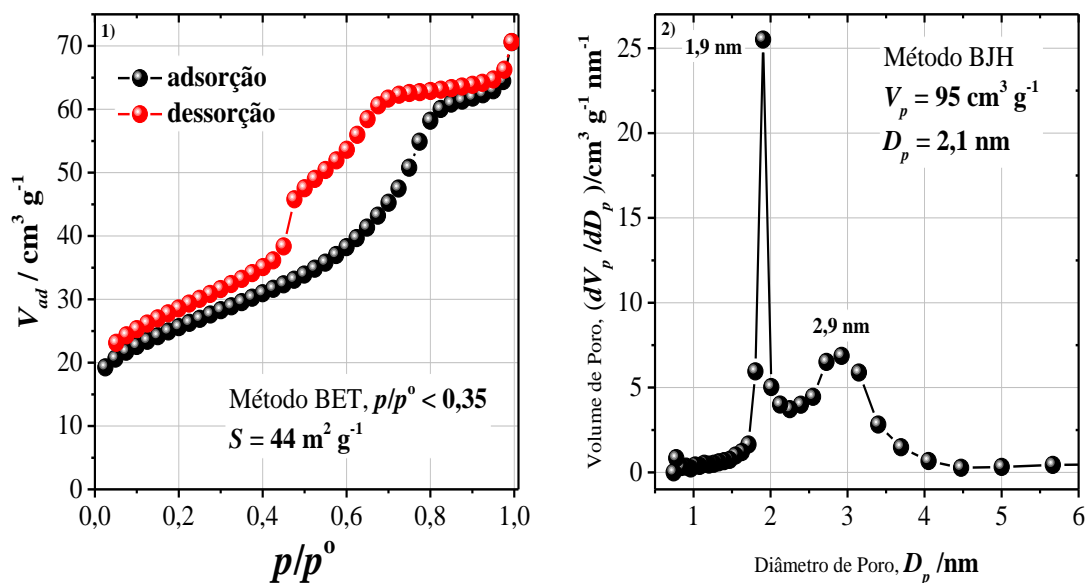


Figura 32. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (esquerda) e distribuição de poros (direita) para amostra de ZNPS.

De acordo com a classificação das isotermas de adsorção da IUPAC, o perfil gráfico para a amostra ZNPS da Figura 32 (esquerda), é do tipo IV. Este perfil de isoterma, demonstra que a amostra analisada possui a presença características de mesoporos em sua estrutura. Nessas condições é possível que ocorra a formação adsorvato em multicamadas, contudo, bastante limitada devido a configuração dos poros existentes. Com histerese do tipo I, típicos de sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados de partículas esferoidais com poros de tamanhos uniformes.

A relação linear do volume em monocamadas do gás adsorvido ocorreu na faixa $p/p^0 < 0,35$, acima desse valor, começa a formação em multicamadas que nesse caso foi estimada a área superficial específica de $44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, nesse caso é inferior as de materiais zeólitos com eficiência adsortiva. Nascimento e colaboradores (2014) estimaram que o valor de área superficial para materiais mesoporosos fica próximo de $170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Du e colaboradores (2011) relataram que área superficial para zeólita P, bem como suas fases tetragonais, ficam no intervalo de 56 a 123 m² g⁻¹. O valor de área superficial tem relação direta com as taxas de conversão dos materiais precursores em zeólita, sugerindo que não houve conversão total durante a preparação e síntese. Registros na literatura apontam algumas variações, como por exemplo, Zen (2016) e Simões (2011) que obtiveram 17 e 56,4 m² g⁻¹, respectivamente.

Na Figura 32 (direita), mostra que a maioria dos poros possuem o volume de 95 cm³ g⁻¹ e diâmetro de poro de 2,1 nm (média ponderada), confirmando assim a existência de mesoporidade na área superficial da ZNPS, dados semelhantes podem ser observados no trabalho de Bieseky e colaboradores (2013), onde os autores ainda detalham que devido aos poros relativamente pequenos, a zeólita NaP geralmente apresenta uma excelente estabilidade em processos catalíticos.

5.2 Reação Catalítica de Esterificação do Ácido Oleico

O índice de acidez (I_a), normalmente é expresso em “mg KOH/g amostra” mais foi adaptado para “mg NaOH/g amostra”, conforme Equação 2:

$$I_a = \frac{[B] \times V_{B,tit} \times M_B}{m} \quad (2)$$

onde [B] é a concentração molar de B (NaOH); $V_{B,tit}$ é o volume de B gasto na titulação em mL; M_B é a massa fórmula de B (39,9978 g mol⁻¹) e m é a massa da solução oleaginosa em g.

Assim sendo, a taxa de conversão (TC) do ácido oleico em oleato de metila (biodiesel), expressa em %, pode ser determinada a partir da Equação 3:

$$TC = \frac{I_{a,0} - I_{a,t}}{I_{a,0}} \times 100\% \quad (3)$$

onde $I_{a,0}$ é o índice de acidez da amostra no $t = 0$ (antes da reação de esterificação) e $I_{a,t}$ é o índice de acidez da amostra no $t = 5$ h (após a reação de esterificação).

Então, considerando o índice de acidez para $t = 0$, resulta na Equação 4:

$$I_{a,0} = \frac{[B] \times V_0 \times M_B}{m_0} \quad (4)$$

e para o índice de acidez para $t = 5$ h, a Equação 5 fica:

$$I_{a,t} = \frac{[B] \times V_t \times M_B}{m_t} \quad (5)$$

substituindo as Equações 4 e 5 na Equação 3, e fazendo alguns arranjos algébricos a expressão da taxa de conversão pode ser representada matematicamente pela Equação 6:

$$TC = \left(1 - \frac{V_0}{m_0} \times \frac{m_t}{V_t}\right) \times 100\% \quad (6)$$

e a fração de conversão (FC) é dada por (Equação 7)

$$FC = 1 - \frac{V_0}{m_0} \times \frac{m_t}{V_t} \quad (7)$$

Assim sendo, foram determinadas as taxas de conversão para as temperaturas 80, 100, 120 e 140 °C, em triplicatas, no qual os resultados são apresentados na Figura 33.

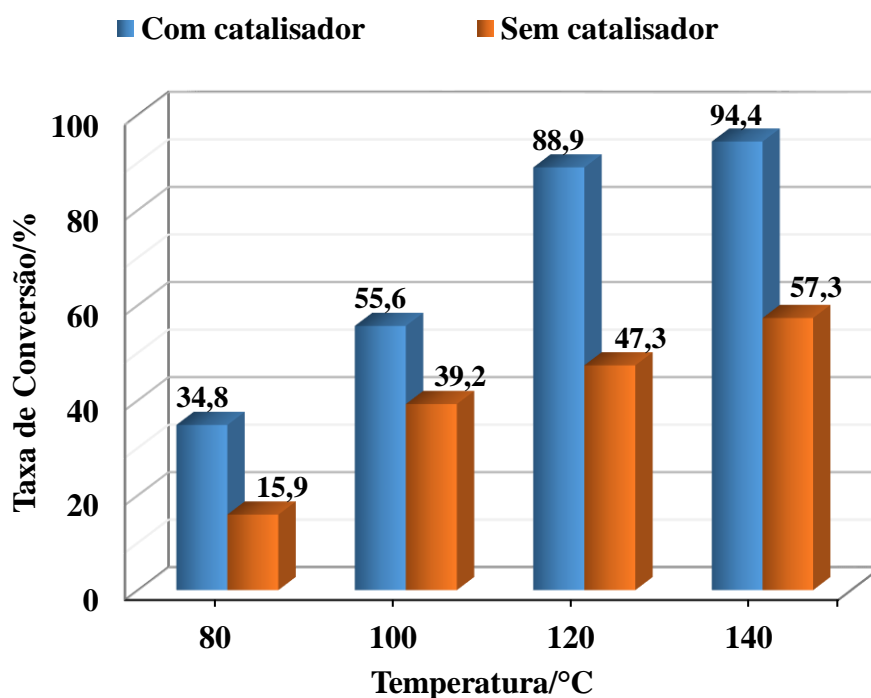


Figura 33. Resultados de taxas de conversão do ácido oleico em oleato de metila (biodiesel) sem catalisador e com catalisador.

Inicialmente pode ser observado que as taxas de conversão são proporcionais ao aumento de temperatura, ou seja, quanto maior foi a temperatura na reação de esterificação, maior a taxa conversão do ácido oleico em biodiesel, condição presente nos

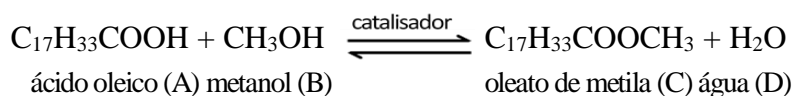
ensaios com e sem catalisador. Contudo, utilizando o catalisador ZNPSS obteve-se percentuais de conversão significativamente maiores em relação aos ensaios denominados de brancos.

Para os ensaios catalíticos e branco, a maior taxa de conversão ocorreu na temperatura de 140 °C, sendo 94,4 % para reação com catalisador e 57,3 % para a reação branco, onde o aumento utilizando o ZNPSS nesta condição foi de 62,07 %. A temperatura 120 °C também aprestou resultado significantes, principalmente em relação ao fator de aumento nas reações catalíticas, obtendo 87,95 % mesmo aplicando temperatura menor do que a reação que obteve a maior taxa de conversão. Logo, os ensaios com as temperaturas destacadas representam os melhores resultados do estudo catalítico.

Considerando que na temperatura de 120 °C ocorreu o maior aumento, na conversão foi realizada considerando esta temperatura uma reação utilizando a zeólita NaP *in natura* (sem sulfatação), nas mesmas condições reacionais. Obtendo 73,9% de conversão, resultado que comprova a efetividade da sulfatação do material zeólito utilizado em ensaios de esterificação.

5.3 Estudo Termodinâmico

A reação de esterificação do ácido oleico com álcool usando um catalisador é uma reação tipicamente reversível que produz éster e água como subproduto:



Assim, o equilíbrio das composições de reagentes e produtos permite determinar a constante de equilíbrio (K_{eq}), representada pela Equação 8:

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (8)$$

fazendo algumas aproximações, quando o equilíbrio for atingindo em um certo tempo t a temperatura constante as concentrações dos produtos e reagentes para a reação acima serão:

$$[A]_t = \frac{n_{A,0}(1-f)}{V}$$

$$[B]_t = \frac{n_{B,0} - f \times n_{A,0}}{V}$$

$$[C]_t = [D]_t = \frac{f \times n_{A,0}}{V}$$

e substituindo na equação 8, a constante de equilíbrio fica (Equação 9):

$$K_{eq} = \frac{\left(\frac{f \times n_{A,0}}{V}\right)^2}{\frac{n_{A,0}(1-f)}{V} \times \frac{n_{B,0} - f \times n_{A,0}}{V}} = \frac{f^2 \times n_{A,0}}{(1-f) \times (n_{B,0} - f \times n_{A,0})} \quad (9)$$

em f é a fração de mols de ácido oleico convertido em oleato de metila que é equivalente FC (fração de conversão), $n_{A,0} = \frac{m_{A,0}}{M_A}$ é o número de mols iniciais de ácido oleico calculado pela razão de massa inicial e massa molar do ácido oleico ($282,47 \text{ g mol}^{-1}$) e $n_{B,0} = \frac{m_{B,0}}{M_B}$ é a massa inicial e massa molar do metanol ($32,04 \text{ g mol}^{-1}$). Assim, a expressão da constante de equilíbrio resulta na Equação 10:

$$K_{eq} = \frac{FC^2 \times n_{A,0}}{(1-FC) \times (n_{B,0} - FC \times n_{A,0})} \quad (10)$$

Uma vez conhecida a K_{eq} da reação foi feita determinando as propriedades termodinâmicas iniciando pela variação de energia de Gibbs da reação no equilíbrio (Equação 11):

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} \quad (11)$$

em T é a temperatura absoluta da reação em Kelvin e R é a constante dos gases de $8,413 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. A definição da variação de energia de Gibbs relaciona as variações de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) em um sistema (reação de esterificação) conforme Equação 12:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

e igualando as equações 11 e 12, resulta em uma equação linear representada pela Equação 13, que tem forma linear:

$$-R\ln K_{eq} = \Delta H \times \frac{1}{T} - \Delta S \quad (13)$$

Uma vez determinadas as constantes de equilíbrio para cada temperatura, sendo de 80 (0,0321), 100 (0,1578), 120 (1,7774) e 140 °C (3,8080), respectivamente, foram feitas as devidas manipulações matemáticas e plotado o gráfico $-R\ln K_{eq}$ versus $\frac{1}{T}$ (Figura 34). O método dos mínimos quadrados lineares foi usado para ajustes de dados obtendo $R^2 > 0,97$.

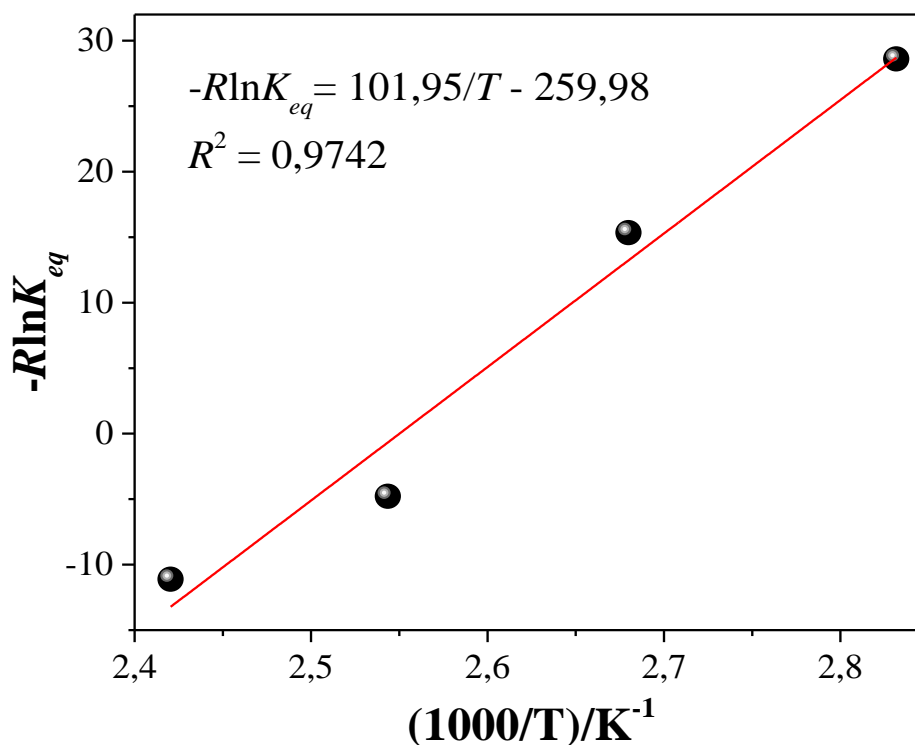


Figura 34. Gráfico dos dados $-R\ln K_{eq}$ versus $\frac{1}{T}$ e o resultado do ajuste dos mínimos quadrados.

Assim, foi determinada a variação de entalpia (ΔH) pelo valor do coeficiente angular e a variação de entropia (ΔS) pelo coeficiente linear, considerando que essas grandezas se mantêm praticamente constante nesse intervalo de temperatura de 80 a 140 °C, conforme resultados apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores das propriedades termodinâmicas para a reação esterificação do ácido oleico.

Ensaio	T/K	$\left(\frac{1000}{T}\right)/K^{-1}$	$-R\ln K_{eq}$	$\Delta G/kJ\ mol^{-1}$	$\Delta H/kJ\ mol^{-1}$	$\Delta S/J\ K^{-1}mol^{-1}$
--------	-------	--------------------------------------	----------------	-------------------------	-------------------------	------------------------------

1	353,15	2,8317	28,60	10,10		
2	373,15	2,6799	15,35	5,73		
3	393,15	2,5436	-4,78	-1,88	101,95	0,260
4	413,15	2,4204	-11,12	-4,59		

De acordo com os resultados obtidos, é possível confirmar que a variação de energia de Gibbs reacional (ΔG) sofre gradativa redução conforme é aplicado o aumento da temperatura, o que consequentemente leva a elevação da taxa de conversão e obtenção dos produtos oleato de metila e água, mas que a reação passa ser espontânea próximo dos 120 °C e acima. Neste contexto a variação de entalpia foi 101,95 kJ mol⁻¹ em que as reações ocorrem em processo exotérmico, considerado relativamente alto em comparação com outros catalisadores zeólitos encontrados na literatura.

O valor de variação de entropia aparentemente é baixo o que indica uma ligeira desordem no processo, ou seja, para temperaturas menores que de 120 °C uma tendência para processo ser reversível, onde uma das formas de evitar essa condição, seria aumentar a razão de ácido oleico e metanol.

6. CONCLUSÃO

A calcinação da amostra de solo rico em caulinita resultou em metacaulinita com a razão Si/Al aproximadamente igual a 1. Por outro lado, o método sol-gel de preparação da zeólita NaP demonstrou-se eficiente na conversão dos materiais precursores como metacaulinita e sílica residual.

A análise de FRX significativos teores de SiO₂ e Al₂O₃ e outros óxidos estáveis foram também quantificados, o que posteriormente na análise de DRX foi possível identificar suas estruturas presentes nas amostras analisadas, estando conseqüentemente em consonância com a análise de IVTF.

Por outro lado, pelo MEV, a morfologia observada na amostra de ZNPSS é típica de estrutura de zeólita NaP, bastante similar aos identificados na literatura, mas, de área superficial pequena, conforme informações apresentadas pela técnica ASE.

O procedimento adotado para o processo de sulfatação demonstrou ser o ideal para este trabalho, onde não houve degradação que pudesse comprometer a estrutura cristalina do material zeolítico. A efetividade da zeólita como catalisador foi confirmada pelas reações de esterificação, onde a taxa de conversão aumentou conforme aumento de temperatura nas reações catalíticas.

A reação de esterificação com a temperatura de 140 °C, atingiu 94,4% de conversão de ácido oleico em oleato de metila (biodiesel), em comparação com a reação sem catalisador, a maior taxa ficou em 57,3%.

Em relação a temperatura de 120 °C, obteve-se 88,9% de taxa conversão, estando assim 5,5% abaixo da temperatura de 140 °C, contudo, quando se faz análise referente a quantidade de energia utilizada, é possível perceber que em 120 °C tem certa vantagem em relação a custos aplicados. Buscando resultados que efetivamente não sejam reversíveis, das 4 temperaturas reacionais utilizadas, somente as temperaturas de 120 e 140 °C podem ser consideradas irreversíveis

O desenvolvimento do estudo termodinâmico demonstrou que as interações efetivas do material catalisador, ZNPSS, são favoráveis as reações de esterificação considerando a resistência de sua estrutura ao aumento de temperatura, o que conseqüentemente resultou em conversões significativas do ácido oleico em oleato de metila, onde dessa maneira, foi possível determinar o padrão de energia mais adequado. Por outro lado, a zeólita NaP sulfatada (SO₄²⁻), demonstrou ter potencial como material catalítico para a finalidade proposta pela pesquisa desenvolvida.

Apesar dos resultados apresentados tenham comprovado a efetividade da aplicação da zeólita NaP sulfatada em reações de esterificação, se faz necessário que outros fatores e variáveis sejam verificadas como forma de analisar o comportamento do material catalisador em várias condições experimentais, principalmente na reutilização, condição essa de grande interesse a indústria devido a busca constante na redução de custo em produções de larga escala.

7. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

- Síntese pelo método sonoquímica da zeólita Clinoptilolita utilizando o zeólita NaP como material precursor.
- Realizar ensaios de reações de esterificações com catalisador zeólita NaP/SO₄²⁻ variando os seguintes parâmetros: tempo; razão de ácido oleico/álcool; % de massa de catalisador e temperatura;
- Avaliação de planejamento fatorial para as reações de esterificações com os supracitados parâmetros.

8. REFERÊNCIAS

- AIMI, A.; FUJIMOTO, K. Development of an automatic, high-throughput structural refinement method using rietveld analysis. *ACS Combinatorial Science*, v. 22, n. 1, p. 35 - 41, 2020.
- ALABA, P. A.; SANI, Y. M.; MOHAMMED, I. Y.; ABAKR, Y. A.; DAUD, W. M. Synthesis and characterization of sulfated hierarchical nanoporous Faujasite zeolite for efficient transesterification of shea butter. *Journal of Cleaner Production*, v. 5, n. 12, p. 1 - 7, 2016.
- ALI, I. O.; SHEIKH, S. N.; SALAMA, T. M.; BAKR, M.F.; FODIAL, M. Controllable synthesis of NaP zeolite and its application in calcium adsorption. *Science China Materials*, v. 58, n. 1, p. 621 - 633, 2015.
- ANDREÃO, P. S. S.; GIACOMINI, A. G.; STUMBO, A. M.; WALDAN, W. R.; FILHO, R. B.; LIGIÉRO, C. B.; MIRANDA, P. C. Utilização e recuperação de sílica gel impregnada com nitrato de prata. *Química Nova*, v. 33, n. 1, p. 212-215, 2010.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acessado em: junho de 2020.
- BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. Atlas of zeolite framework types 6. Amsterdam: Elsevier Science, 2007, 405p.
- BARBOSA, S. M.; OLIVEIRA, G. C.; CARDUCCI, C. E.; SILVA, B. M. Potencialidade de uso de zeólitas na atenuação do déficit hídrico em Latossolo do cerrado. *Semina*, v. 35, n. 4, p. 2357 - 2368, 2014.
- BESSA, R. A. Síntese e caracterização de compósitos de zeólitas magnéticas utilizando caulim para abrandamento de águas. 68f. Dissertação de mestrado, Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.
- BESSA, R. A.; COSTA, L. S.; OLIVEIRA, C. P.; BOHN, F.; NASCIMENTO, R. F.; SASAKI, J. M.; LOIOLA, E. A. Kaolin-based magnetic zeolites A and P as water softeners. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 245, n. 1, p. 64 - 72, 2017.
- BIESEKI, L.; RIBEIRO, D. B.; SOBRINHO, E. V.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C. Synthesis of zeolites using silico-aluminous residue from the lithium extraction process. *Cerâmica*, v. 59, n. c1, p. 466 - 472, 2013.
- BOXELL, M.; WRIGHT, W. Postwar play and petroleum: tourism and energy abundance in Rocky Mountain National Park. *Journal of Tourism History*, v. 9, n. 3, p. 119 - 139, 2017.

CARDOSO, T.; SANTOS, R.; COSTA, R.; AVIZ, E.; ARAÚJO, J. A review of the use of heterogeneous catalysts for the production of biodiesel. *Brazilian Applied Science Review*, v. 4, n. 1, p. 240 - 276, 2020.

CARVALHO, C. V.; CAMARGO, A. J.; CAMPOS, J. D.; SOUZA, J. A.; MOREIRA, S. A. Zeólita clinoptilolita: estudo da sua interação com íon cálcio usando dinâmica molecular de car-parrinello. *Multi Science Journal*, v. 1, n. 1, p. 115 - 119, 2015.

CHAI, Y.; SHANG, W.; LI, W.; WU, G.; DAI, W.; GUAN, N.; LI, L. Noble metal particles confined in zeolites: synthesis, characterization, and applications. *Noble Metal Nanoparticles Review*, v. 6, n. 1, p. 1 - 19, 2019.

CHAVES, T. H. Síntese e propriedades da zeólita FAU com cristais manométricos. 126f. Dissertação de mestrado, Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2010.

COELHO, A. Produção de biodiesel etílico utilizando óxidos mistos derivados de hidróxidos duplos lamelares como catalisadores. 103f. Dissertação de mestrado, Química, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2016.

DEGFIE, T. A.; MAMO, T. T.; MEKONNEN, Y. S. Optimized biodiesel production from waste cooking oil (WCO) using calcium oxide (CaO) Nano-catalyst. *Scientific Reports: Nature Research*, v. 9, n. 1, p. 1 - 8, 2019.

DEWI, R.; AGUSNAR, H.; ALFIAN, Z.; TAMRIN. Characterization of technical kaolin using XRF, SEM, XRD, IVTF and its potentials as industrial raw materials. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 1116, n. 4, p. 1 - 6, 2018.

DU, Y.; SHI, S.; DAI, H. Water-bathing synthesis of high-surface-area zeolite P from diatomite. *Particuology*, v. 1, n. 1, p. 174 - 178, 2011.

EHLERT, P.; KRONEMANN, J.; ZUMBRÄGEL, N.; PRELLER, M. Lipase-Catalyzed Chemoselective Ester Hydrolysis of Biomimetically Coupled Aryls for the Synthesis of Unsymmetric Biphenyl Esters. *Molecules*, v. 23, n. 4272, p. 1 - 16, 2019.

EPA. Environmental Protection Agency. Disponível em: <<https://www.epa.gov/environmental-topics>>. Acessado em: junho de 2020.

EVANGELISTA, J.P. Esterificação do ácido oleico utilizando catalisadores ácido sulfatados e não sulfatados em materiais mesoporosos do tipo SBA-15. 148f. Tese de doutorado, programa de pós-graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2015.

FABRE MINERALS. Gismondine. Disponível em: <https://www.fabreminerals.com/search_show.php?SECTION=RSWEU&CODE=EF7T0>. Acessado em 18 de julho.

FATTAH, I.; ONG, H.; MAHLIA, T.; MOFIJUR, M.; SILITONGA, A.; RAHMAN, S.; AHMAD, A. State of the art of catalysts for biodiesel production. *Frontiers in Energy Research*, v. 19, n. 8, p. 101 – 118, 2020.

FERRARINI, S. F.; CARDOSO, A.M.; PAPROCKI, A.; PIRES, M. Integrated synthesis of zeolites using coal fly ash: element distribution in the products, washing waters and effluent. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 27, n. 11, p. 2034-2045, 2016.

FERREIRA, H.; PATTAH, L. Renewable energy: the role of the auctions of energy in Brazil and the acting of the sources of biomass. *Revista Gestão & Tecnologia*, Pedro Leopoldo, v. 17, n. 2, p. 51-65, 2017.

FIGUEIREDO, R. S. Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética. 85f. Dissertação de mestrado, Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

FILHO, S. H.; BIESEKI, L.; SILVA, A. R.; MAIA, A. A. B.; GIL, R. A. S.; PERGHER, S. B. C. Synthesis of zeolite A employing Amazon kaolin waste. *Cerâmica*, v. 61, n. 1, p. 409-413, 2015.

FRENA, M.; OLIVEIRA, C.; SILVA, C.; MADUREIRA, L.; AZEVEDO, D. Photochemical degradation of diesel oil in water: a comparative study of different photochemical oxidation processes and their degradation by-products. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, n. 8, p.1272 – 1279, 2014.

GIELEN, D.; BOSHEL, F.; SAYGIN, D.; BAZILIAN, M.; WAGNER, N.; GORINI, L. The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy strategy reviews*, v. 24, n. 1, p.38-50, 2019.

GORAYEB, A.; BRANNSTROM, C. Toward participatory management of renewable energy resources (wind-farm) in northeastern Brazil. *Mercator*, v. 15, n. 1, p. 101-115, 2016.

HARABI, M.; BOUGUERRA, S.N.; MARRAKCHI, F.; CHRYSIK, L.P.; BEZERGIANNI, S.; BOUAZIZ, M. Biodiesel and crude glycerol from waste frying oil: production, characterization, and evaluation of biodiesel oxidative stability with diesel blends. *Sustainability*, v. 11, n. 3, p. 1 – 15, 2019.

HARJA, M.; CIMPEANU, S. M.; DIRJA, M.; BUCUR, D. Synthesis of Zeolite from Fly Ash and their Use as Soil Amendment. *Zeolites - Useful Minerals*, n. 24, v. 1, p. 43-68, 2016.

HARTONO, R.; WIJANARKO, A.; HERMANSYAH, H. Synthesis of biodiesel using local natural zeolite as heterogeneous anion exchange catalyst. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 345, n. 1, p. 1 - 6, 2018.

HERNÁNDEZ, R.; DELGADO, A.; PADILLA, I.; GALINDO, R. One-step synthesis of NaP1, SOD and ANA from a hazardous aluminum solid waste. *Microporous Mesoporous Mater.* 2016, v. 226, n. 1, p. 267 - 277, 2016.

HILDEBRANDO, E. A.; ANDRADE, C. G.; ROCHA, C. A.; ANGÉLICA, R. S.; DIAZ, F. B.; NEVES, R. F. Synthesis and Characterization of Zeolite NaP Using Kaolin Waste as a Source of Silicon and Aluminum. *Materials Research*, v. 17, n. 1, p. 174 - 179, 2014.

HUI, D.; YAN, G. Formation of NaP zeolite from fused fly ash for the removal of Cu(II) by an improved hydrothermal method. *Royal Society of chemistry*, v. 5, n. 1, p. 9180 – 9188, 2015.

HUO, Z.; LU, Z.; XU, X.; SONG, J. Synthesis of zeolite NaP with controllable morphologies. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 158, n. 1, p. 137-140, 2012.

IMOISILI, P. E.; UKOBA, K. O.; JEN, T. C. Synthesis and characterization of amorphous mesoporous silica from palm kernel shell ash. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 1, n. 1, p.1-9, 2019.

IZA - International Zeolite Association. Disponível em: <http://www.iza-online.org/>. Acessado em julho de 2020.

IZIDORO, J. C. Síntese e caracterização de Zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão. 148f. Tese de Doutorado, Ciências em Tecnologia Nuclear – Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013

JEONG, S.; JEON, K.; PARK, Y.; KIM, B.; CHUNG, K.; JUNG, S. Catalytic properties of microporous zeolite catalysts in synthesis of isosorbide from sorbitol by dehydration. *Catalysts*, v. 10, n. 148, p. 1 - 12, 2020.

KADI, M. A.; AKKOUCHE, N.; AWAD, S.; LOUBAR, K.; TAZEROUTA, M. Kinetic study of transesterification using particle swarm optimization method. *Heliyon*, v. 5, n. 8, p. 1 - 9, 2019.

KAMIS, W. Z.; BASHAR, N. A.; AZUWAR, W. N.; ISA, N. Effect of reaction conditions in the catalytic esterification of palm fatty acid distillate to produce fatty acid methyl ester. *Journal of Physics Conference Series*, v. 5, n. 6, p. 1 - 6, 2019.

KESIEME, U.; PAZOUKI, K; MURPHY, A.; CHRYSANTHOUA, A. Biofuel as an alternative shipping fuel: technological, environmental, and economic assessment. *Sustainable Energy & Fuels*, v. 3, n. 4, p. 899 – 909, 2019.

KNOCKHARDY. Disponível em: <<http://www.knockhardy.org.uk/catalyst.htm>>. Acessado em junho de 2020.

KOL'TSOVA, T. N. Compositions of gismondine, cymrite, anorthite, and celsian solid solutions. *Inorganic Materials* v. 3, n. 1, p. 741 - 751, 20 17.

KOTCHER, J.; MAIBACH, E.; CHOI, W. Fossil fuels are harming our brains: identifying key messages about the health effects of air pollution from fossil fuels. *BMC Public Health*, v. 19, n. 1079, p. 1 - 12, 2019.

LEAL, PV.B. Estudo da influência da modificação da caulinita na adsorção de éter e amina. 147f. Tese de doutorado, Agroquímica. Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2016.

LIMA, P. E.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Dissolution kinetics of Amazonian metakaolin in nitric acid. *Cerâmica*, v. 64, n. 1, p. 86 - 90, 2018.

MAIA, A. A. B.; DIASA, R. N.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Influence of an aging step on the synthesis of zeolite NaA from Brazilian Amazon kaolin waste. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 4, p. 2924 - 2929, 2019.

MALHERBE, R. R. Heterogeneous catalysis in zeolites and related materials. *Inglomayor*, v. 16, n. 1, p. 52 -71, 2019.

MARTINS, F.; SMITKOVA, M.; FELGUEIRAS, C.; CAETANO, N. Analysis of fossil fuel energy consumption and environmental impacts in European Countries. *Energies*, v. 12, n. 6, p. 1 -11, 2019.

MAUÉS, T. C. Síntese hidrotérmica de zeólita a partir de cinzas volante. 66f. Dissertação de mestrado, Engenharia de Processos, Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.

MELO, C. R. Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para Adsorção de metais pesados de soluções aquosas. 89f. Dissertação de Mestrado, Engenharia química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MENG, X.; XIAO, Z. Preparation and sensitivity property of nitrocellulose/silica composite with silica gel as coating layer. *Propellants Explos. Pyrotech*, v. 8, n. 1, p. 999 -1005, 2018.

MINDAT. Gismondie. Disponível em: <<https://www.mindat.org/min-10315.html>>. Acessado em 18 de julho.

- MIZIK, T. Impacts of international commodity trade on conventional biofuels production. *Sustainability*, v. 12, n. 14, p. 1-20, 2020.
- MIZUGAKI, T.; KANEDA, K. Development of high-performance heterogeneous catalysts for selective cleavage of C–O and C–C bonds of biomass-derived oxygenates. *Chemical Records*, v. 19, n. 1, p. 1179-1198, 2019.
- MORAES, C. G. Desenvolvimento de processo de zeólita a utilizando o caulim da Amazônia e aplicação na adsorção de Cu^{2+} . 175f. Tese de doutorado, Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2014.
- MORSY, M. S.; SHOUKRY, H.; MOKHTAR, M. M.; ALI, A. M.; KHODARYA, E. A. Facile production of nanoscale metakaolin: An investigation into its effect on compressive strength, pore structure and microstructural characteristics of mortar. *Construction and Building Materials*, v. 172, n. 1, p. 243 - 250, 2018.
- MURAOKA, K.; SADA, Y.; MIYAZAKI, D.; CHAIKITTISILP, W.; OKUBO, T. Linking synthesis and structure descriptors from a large collection of synthetic records of zeolite materials. *Nature Communications*, v. 10, n. 1, p. 1 - 11, 2019.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C.; VIDAL, C. B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G. S. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 1ª ed., Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014, 256p.
- NASER, S.; DAGHIGH, A.; ABRISHAMKAR, A. Phase Transformation of Zeolite P to Y and Analcime Zeolites due to Changing the Time and Temperature. *Journal of Spectroscopy*, v. 27, n. 1, p. 1 - 5, 2015.
- PEREIRA, P. M.; FERREIRA, B. F.; OLIVEIRA, N. P.; NASSAR, N. J.; CIUFFI, K. J.; VICENTE, M. A.; TRUJILLANO, R.; GIL, A.; KOROLI, S.; FARIA, E. H. Synthesis of zeolite A from metakaolin and its application in the adsorption of cationic dyes. *Applied Science*, v. 8, n. 608, p. 2 - 11, 2018.
- PINTO, M.; ARAÚJO, S.; MORAIS, M.; SÓ, N.; LIMA, C.; ROSA, C.; SIQUEIRA, E.; JOHANN, S.; LIMA, L. Antifungal and antioxidant activity of fatty acid methyl esters from vegetable oils. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 89, n. 3, p. 1671 - 1681, 2017.
- PURWANTO, A.; YUSMANIAR, A.; FERDIANI, B.F.; DAMAYANTI, C.R. Synthesis and adsorption of silica gel modified 3- aminopropyltriethoxysilane (APTS) from corn cobs against $\text{Cu}(\text{II})$ in water. *International Conference on Chemistry, Chemical Process and Engineering*, v.1, n. 1, p. 1 - 9, 2017.

RAMOS, L.; KOTHE, V.; OLIVEIRA, M.; MUNIZ, A.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. *Revista Virtual de Química*, v. 19, n. 1, 317 - 369, 2017.

REBÊLO, A.G.; MONTEIRO, M.T.; FERREIRA, S.J.; VILLAMIZAR, E.A.; QUESADA, C.A.; DUVOISIN, S. Valores de referência da concentração de metais pesados em solos na Amazônia Central. *Química Nova*, v. 43, n. 5, p. 534 - 539, 2020.

RIBEIRO, R.A.; RIBEIRO, M.G.; KUTYLA, G.P.; KRIVEN, W.M. Amazonian Metakaolin Reactivity for Geopolymer Synthesis. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2019, n. 1, p. 1 - 7, 2019.

RICO, J.; SAUER, L. A review of Brazilian biodiesel experiences. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 45, n. 1, p. 513 - 529, 2015.

ROCHA, C.A.F.; SANTOS, S.C.A.; SOUZA, C.A.G.; ANGÉLICA, R.S.; NEVES, R.S. Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. *Cerâmica*, v. 58, n. 345, p. 43 - 52, 2018.

RODRIGUES, E. C. Estudo da influência do tempo de reação e de teor de Na, na síntese de zeólitas. 90f. Dissertação de mestrado, Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

RODRIGUES, M.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. Brazilian Kaolin wastes: synthesis of zeolite P at low temperature. *American Chemical Science Journal*, v. 12, n. 4, p.1-11, 2016.

SÁ, G. R. Síntese seca de zeólita beta a partir de precursores mesoporosos tipo SBA-15 com diferentes métodos de carbonização. 86f. Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

SANTOS, E.S.W. Avaliação dos parâmetros reacionais na obtenção da zeólita NaP1 por síntese hidrotérmica utilizando SiO₂ extraído das cinzas da casca de arroz. 130f. Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2017.

SELMAM, T.; WARMUTH, F.; KLUMPP, M.; WARNICK, K.; LODES, M. A.; KORNER, C.; SCHWIEGER, W. Fabrication and pressure drop behavior of novel monolithic structures with zeolitic architectures. *Chemical Engineering Journal*, v. 288, n. 1, p. 223-227, 2016.

SENA, R. S. F. Estudo da síntese de zeólita tipo A X e sodalita empregando reatores vítreos: análise dos métodos dinâmicos e estatísticos de síntese a partir do caulim residual

da região Amazônica. 119f. Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

SHAMZHY, M.; OPANASENKO, A. M.; CONCEPCIO, A. P.; MARTINEZ, A. New trends in tailoring active sites in zeolite-based catalysts. *Royal Society of Chemistry*, v. 12, n. 1, p. 1 - 55. 2019.

SHIMAMOTO, G.C.; TUBINO, M. Alternative methods to quantify biodiesel in standard diesel-biodiesel blends and samples adulterated with vegetable oil through UV-Visible spectroscopy. *Fuel*, v. 186, n. 1, p. 199 - 203, 2016.

SHINAMOTO, G.; TUBINO, M. Alternative methods to quantify biodiesel in standard diesel-biodiesel blends and samples adulterated with vegetable oil through UV-Visible spectroscopy. *Fuel*, v. 186, n. 1, p. 199 - 203, 2016.

SILVA, F. N.; MOURA, T. F. B.; SILVA, A. S.; PALLONE, E. M. J.; COSTA, A. C. M. Preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de algodão. *Cerâmica*, v. 63, n. 1, p. 402 - 412, 2017.

SILVA, M. G.; OLIVEIRA, G. S.; CARVALHO, J. C. R.; NOBRE, L. R. P.; DEUS, M. S.; JESUS, A. A.; OLIVEIRA, J. A.; SOUZA D. F. S. Esterification of oleic acid in a semi-batch bubble reactor for biodiesel production. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 36, n. 1, p. 299 - 308, 2019.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P.; VIANA, R. R. Síntese de zeólita A a partir de uma nova ocorrência de caulim da região de Bom Jardim de Goiás-Go. *Scientia Plena*, v. 8, n. 11, p. 1-8, 2012.

SIQUEIRA, S.; FRANCISCP, É.; QUEIROZ, M.; MENEZES, C.; ZEPKA, L.; LOPES, E. third generation biodiesel production from microalgae *phormidium autumnale*. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 33, n. 3, p. 427 - 433, 2016.

TAHARI, M.N.; HAKIM1, A.A.; MARLIZA, T.S.; MOHD, N.H.; YARMO, M.A. XRD and CO₂ Adsorption studies of modified silica gel with octadecylamine. *Materials Science Forum*, v. 888, n. 1, p. 529 - 533, 2017.

TAN, Y.; HIPOLITO, C.; ABDULLAH, M. Comparison of biodiesel production between homogeneous and heterogeneous base catalysts. *Applied Mechanics and Materials*, v. 833, n. 1, p. 71 - 77, 2016.

TATLIER, M.; MUNZ, G.; HENNINGER, S. Relation of water adsorption capacities of zeolites with their structural properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 264, n. 1, p. 70 - 75, 2018.

- THANGARAJ, B.; SOLOMON, P. R.; MUNIYANDI, B.; RANGANATHAN, S. LIN, L. Catalysis in biodiesel production—A review. *Clean Energy*, v. 3, n. 1, p. 2 -23, 2019.
- TZIOURTZIOUMIS, D.; STAMATELOS, A. Investigation of the effect of biodiesel blends on the performance of a fuel additive-assisted diesel filter system. *International J of Engine Research*, v. 15, n. 5, p. 406 - 420, 2014.
- VICENTE, J. G.; LIMA, P. M.; CARDOSO, D. Propriedades e avaliação catalítica da zeólita X nanométrica contendo cátion metilamônio. *Química Nova*, v. 39, n. 5, p. 1 - 6, 2016.
- VIERA, S. V. Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. 118f. Dissertação de Mestrado, Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras - MG, 2011.
- VRIES, J. G.; JACKSON, S. D. Homogeneous and heterogeneous catalysis in industry. *Catalysis Science & Technology*, v. 2, n. 1, p. 1 - 2, 2015.
- WANG, Y.; CHEN, J.; WU, H.; LE, X. Controllable preparation of zeolite P1 from metakaolin-based geopolymers via a hydrothermal method. *Clays and Clay Minerals*, v. 65, n. 1, p. 42 - 51, 2017.
- Yang, X.; Chen, L.; Li, Y.; Rooke, J.; Sanchez, C.; Su, B. Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design. *Chemical Society Reviews*, n. 46, v.2, p. 481 - 558. 2017.
- YAZDANI, F.; AKIA, M.; KHANBOLOUK, F.; HAMZE, H.; ARANDIYAN, H. Novel heterogeneous base nanocatalysts supported on a spray dried gamma alumina applying optimized production of biodiesel from waste cooking oil. *Biofuels*, v. 10, n. 1, p. 1 - 10, 2019.
- YEMELYANOVA, V. S.; DOSSUMOVA, B. T.; SHAKIYEVA, T. V.; SASSYKOVA, L. R.; SENDILVELAN, S. Modified aluminosilicate catalysts based on cenospheres of power plants for processing fuel oil into light fractions. *International Journal of Mechanical and Production*, v. 9, n. 4, p. 1079 - 1086, 2019.
- ZEN, B. P. Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes. 111f. Dissertação de mestrado, Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
- ZEYMER, J.S; CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; BAPTESTINI, F.M.; CAMPOS, R.C. Mathematical modeling and hysteresis of sorption isotherms for paddy rice grains. *Engenharia Agrícola*, v. 39, n. 4, p. 524-532, 2019.

ZUBOWA, H.L.; KOSSLICK, H.; MULLER, D.; RICHTER, M.; WILD, L.; FRICKE, F. Crystallization of phase-pure zeolite NaP from MCM-22-type gel compositions under microwave radiation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 1, n. 3, p. 542 - 548, 2008.