

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

KATIA KAORI KAMINISHIKAWAHARA

PREPARAÇÃO DA ZEÓLITA SODALITA VIA TRATAMENTO TÉRMICO, SUA
IMPREGNAÇÃO COM ÍONS Zn^{2+} E UMA AVALIAÇÃO PRELIMINAR DE SUA
EFICIÊNCIA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

PONTA GROSSA

2015

KATIA KAORI KAMINISHIKAWAHARA

PREPARAÇÃO DA ZEÓLITA SODALITA VIA TRATAMENTO TÉRMICO, SUA
IMPREGNAÇÃO COM ÍONS Zn^{2+} E UMA AVALIAÇÃO PRELIMINAR DE SUA
EFICIÊNCIA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Dissertação apresentada para obtenção do título
de mestre em Bioenergia, Universidade Estadual
de Ponta Grossa.

Área de concentração: Biocombustíveis

Orientador: Prof. Dr. Augusto Celso Antunes

PONTA GROSSA

2015

- K15 Kaminishikawahara, Katia Kaori
Preparação da zeólita sodalita via tratamento térmico, sua impregnação com íons Zn^{2+} e uma avaliação preliminar de sua eficiência na produção de biodiesel/ Katia Kaori Kaminishikawahara. Ponta Grossa, 2015.
147f.
- Dissertação (Mestrado em Bioenergia: Área de concentração Biocombustíveis), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Augusto Celso Antunes
1. Biodiesel. 2. Reação de transesterificação. 3. Zeólitas. 4. Catalisadores. I. Antunes, Augusto Celso. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Bioenergia. III. T.

CDD: 620.91

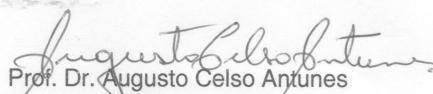
TERMO DE APROVAÇÃO

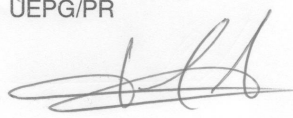
KATIA KAORI KAMINISHIKAWAHARA

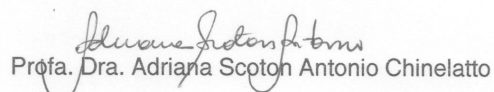
**“PREPARAÇÃO DA ZEÓLITA SODALITA VIA TRATAMENTO TÉRMICO,
SUA IMPREGNAÇÃO COM ÍONS Zn^{2+} E UMA AVALIAÇÃO PRELIMINAR
DE SUA EFICIÊNCIA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador:


Prof. Dr. Augusto Celso Antunes
UEPG/PR


Prof. Dr. Helton José Alves
UFPR/PR


Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto
UEPG/PR

Ponta Grossa, 28 de janeiro de 2015.

*Dedico à minha família, ao Artur e aos
meus amigos pelo apoio, compreensão
e ajuda.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, minha irmã e ao Artur pelo apoio, paciência e ajuda.

Ao Professor Dr. Augusto Celso Antunes, pela orientação, dedicação e ajuda em todas as etapas do desenvolvimento do projeto.

Ao Professor Dr. Éder Carlos Ferreira de Souza pela ajuda, dedicação e orientação.

Ao Professor Dr. Helton José Alves pela ajuda dada para o desenvolvimento do projeto.

À Professora Dra. Sandra Regina Masetto Antunes pela ajuda e dedicação.

Aos Professores Maria Elena Payret Arrúa, Pedro Henrique Weirich Neto, Jacqueline Aparecida Marques, Mário Sérgio Melo pela contribuição no desenvolvimento desta dissertação.

À Ivelise Dimbarre Lao Guimarães, Alan Gabriel Adamoczevski, Laura Jane Pereira, Josélia Dobrzanski, Carine Aline Schwengber, Lucas Waiga e Maristela Furman pela ajuda no desenvolvimento do projeto.

Ao Laboratório do Centro Interdisciplinar de Pesquisa da UEPG (C-Labmu) e ao Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis (LabCatProBio) pela infraestrutura.

À Heidi, Memphis, Emillie, Dara e Nega pelo apoio.

***“Some may see a hopeless end,
but as a believer we rejoice
in an endless hope.”
(Provérbio Amish)***

RESUMO

O biodiesel tem grande potencial para o mercado consumidor por ser biodegradável, atóxico, apresentar baixas emissões de monóxido de carbono (CO) e de partículas sólidas. Pode ser produzido na reação de transesterificação com óleos vegetais ou gordura de origem animal como matérias-primas. A otimização da velocidade de reação na produção de biodiesel, é possível a partir da utilização de zeólitas, como catalisadores que podem ser recuperados a nível inicial de forma econômica. Foi realizado um trabalho de campo para a coleta de zeólita natural e produção de zeólitas sintéticas variando a quantidade de sílica coloidal e aluminato de sódio. A metodologia que apresentou a zeólita com apenas uma fase zeolítica e com baixa quantidade de material amorfo foi submetida a diferentes tratamentos térmicos (8, 12, 24, e 30 horas). O tratamento térmico de 24 horas obteve uma zeólita (Sodalita) de elevada basicidade o qual foi impregnada com íons Zn^{2+} . Os materiais zeolíticos foram caracterizados com difração de raios X (DRX), método de Rietveld, análise de termogravimetria (TG/DTG), espectrofotometria de absorção na região do infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), análise de fisissorção de nitrogênio e análise qualitativa e quantitativa de basicidade. O teste preliminar de conversão de óleo de soja em ésteres alquílicos foi realizado utilizando a Sodalita sem impregnação, as impregnadas com 3% e 9% de íons Zn^{2+} e a natural. A que apresentou a maior taxa de conversão foi a Sodalita sem impregnação (40,7%) possivelmente devido a maior quantidade de sítios básicos totais que ela apresenta. A baixa taxa de conversão verificada em outros testes pode estar atrelada a reação de saponificação, possivelmente devido a sua propriedade altamente higroscópica que diminui a eficiência da reação de transesterificação. Ou seja, a presença de água adsorvida na estrutura ou a existência de íons Na^+ e OH^- propicia reações de saponificação do triglicerídeo ao levar água para o meio reacional.

Palavras-chaves: Biodiesel. Reação de transesterificação. Zeólitas. Catalisadores.

ABSTRACT

Biodiesel has great commercial potential for being biodegradable, non toxic, presenting low carbon monoxide (CO) emission and solid particles. It can be produced from the transesterification reaction of vegetal oil or animal fat as raw material. The optimization of the reaction speed in the biodiesel production is possible with the use of zeolites as catalysts that can be recovered at the initial level in an economical way. A field study was carried out to collect natural zeolites and to produce synthetic zeolites varying the amount of colloidal silica and sodium aluminate. The methodology which resulted in a zeolite with a single zeolitic phase and low amount of amorphous material was submitted to different thermal treatments (8, 12, 24, and 30 hours). The 24-hour thermal treatment obtained a zeolite (Sodalite) with high basicity which was impregnated with Zn^{2+} ions. The zeolitic material was characterized with X-ray diffraction (XRD), Rietveld Method, thermogravimetry analysis (TG/DTG), infrared absorption spectrophotometry (IV), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), nitrogen physisorption analysis and basicity qualitative and quantitative analyses. The preliminary test converting soybean oil in alkyl esters was carried out employing non impregnated, impregnated with 3% and 9% Zn^{2+} ions and natural Sodalite. The non impregnated Sodalite was the one presenting the highest conversion rate (40.7%) possibly due to the larger number of total basic sites it presented. The low conversion rate verified in other tests might be ascribed to the saponification reaction, possibly due to its highly hygroscopic property which reduces the transesterification reaction efficacy. That is, the presence of absorbed water in the structure or the existence of Na^+ and OH^- ions enables triglyceride saponification reactions by taking water to the reaction medium.

Key-words: Biodiesel. Transesterification reaction. Zeolites. Catalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Em (A) zeólita com estrutura Faujasita, (B) estrutura de uma zeólita A e em (C) estrutura da Sodalita	19
Figura 2 -	Em (A) ligação de dois tetraedros em um átomo de oxigênio e em (B) hexágono formado a partir do anel de seis membros (tetraedros)	22
Figura 3 -	Zeólita de estrutura Faujasita	23
Figura 4 -	Zeólita de estrutura Sodalita	26
Figura 5 -	Zeólita de estrutura Natrolita.....	30
Figura 6 -	Principais ocorrências de zeólitas no Brasil	34
Figura 7 -	Mapa Geológico do estado do Paraná	37
Figura 8 -	Classificação BDDT, relaciona as isotermas de adsorção/dessorção com as características dos poros do sólido	44
Figura 9 -	Classificação de histereses da IUPAC baseada na classificação de Boer	45
Figura 10 -	Reação de transesterificação na catálise homogênea com metanol produzindo biodiesel e glicerina	48
Figura 11 -	Mecanismo de reação de transesterificação utilizando um sítio ácido de Lewis em meio heterogêneo. Em que L é o sítio ácido de Lewis e R é o radical pertencente ao ácido graxo	51
Figura 12 -	Mecanismo de reação de transesterificação utilizando um sítio básico de Lewis em meio heterogêneo. Em que B é o sítio básico de Lewis e R ₁ e R ₂ são os radicais	51
Figura 13 -	Fluxograma de preparação das zeólitas sintetizadas no laboratório	56
Figura 14 -	Equipamentos utilizados na reação de transesterificação com óleo de soja e zeólitas	63
Figura 15 -	Difratograma de raios X do tratamento térmico com 32,82 mmol de sílica coloidal, presença de fase quartzo (SiO ₂) e da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita.....	65
Figura 16 -	Difratograma de raios X do tratamento térmico com 30,75 mmol de sílica coloidal, presença de fase quartzo (SiO ₂) e da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita.....	65
Figura 17 -	Difratograma de raios X do tratamento térmico com 28,67 mmol	

de sílica coloidal, presença de fase Sodalita, quartzo (SiO_2) e da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita	66
Figura 18 - Difratoograma de raios X do tratamento térmico com 13,24 mmol de NaAlO_2 , presença de fase quartzo (SiO_2) e da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita.....	67
Figura 19 - Difratoograma de raios X do tratamento térmico com 13,74 mmol de NaAlO_2 , presença de fase quartzo (SiO_2), Sodalita e da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita	68
Figura 20 - Difratoograma de raios X do tratamento térmico de 8 horas, presença de fase Sodalita, Sílica Tetragonal e da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita	70
Figura 21 - Difratoograma de raios X do tratamento térmico de 12 horas, presença de fase Sodalita, quartzo (SiO_2) e da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita	70
Figura 22 - Difratoograma de raios X do tratamento térmico de 24 horas, presença de fase Sodalita e quartzo (SiO_2)	71
Figura 23 - Difratoograma de raios X do tratamento térmico de 30 horas, presença de fase Sodalita e quartzo (SiO_2)	71
Figura 24 - Estrutura da zeólita Sodalita sintetizada no tratamento térmico de 24 horas. Presença dos átomos de silício ligados aos átomos de oxigênio conferindo porosidade ao material zeolítico	74
Figura 25 - Difratoograma de raios X da amostra impregnada com 3% de íons Zn^{2+} , presença de fase Sodalita e de quartzo (SiO_2)	75
Figura 26 - Difratoograma de raios X da amostra impregnada com 9% de íons Zn^{2+} , presença de fase Sodalita e de quartzo (SiO_2)	75
Figura 27 - Curvas de TG/DTG obtidos na análise termogravimétrica da zeólita Sodalita sem impregnação	76
Figura 28 - Em (A) curvas de TG/DTG obtidos na análise de termogravimétrica da zeólita impregnada com 3% de íons Zn^{2+} e em (B) curvas de TG/DTG obtidos na análise termogravimétrica da zeólita impregnada com 9% de íons Zn^{2+}	77
Figura 29 - Espectros obtidos na análise de espectrofotometria por absorção do infravermelho para as zeólitas Sodalita e as impregnadas com íons Zn^{2+}	78
Figura 30 - Cristais arredondados de Sodalita sem impregnação formando aglomerados de policristais.....	81

Figura 31 - Em (A) zeólita impregnada com 3% de íons Zn^{2+} e em (B) zeólita impregnada com 9% de íons Zn^{2+} . Presença de cristais arredondados e aglomerados formando policristais.....	82
Figura 32 - Em (A) isoterma de adsorção/dessorção da zeólita Sodalita e em (B) a curva de distribuição do raio médio do poro	85
Figura 33 - Em (A) isoterma de adsorção/dessorção da zeólita impregnada com 3% de íons Zn^{2+} , (B) a curva de distribuição do raio médio do poro da zeólita com 3% de íons Zn^{2+} , (C) isoterma de adsorção/dessorção da zeólita impregnada com 9% de íons Zn^{2+} e em (D) curva de distribuição do raio médio do poro da zeólita com 9% de íons Zn^{2+}	86
Figura 34 - Isoterma de adsorção/dessorção da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita mostrando a presença de microporos do tipo 1	88
Figura 35 - Zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita em solução de fenolftaleína indicando elevada basicidade. Foto tirada 24 horas após a adição da solução indicadora	89
Figura 36 - Em (F) solução indicadora de fenolftaleína sem material zeolítico, (1AF) Sodalita sem impregnação indicando elevada basicidade, (5AF) zeólita com 3% de íons Zn^{2+} de basicidade baixa e em (10A) zeólita com 9% de íons Zn^{2+} de basicidade baixa. Foto tirada 24 horas após a adição da solução indicadora	91
Figura 37 - Em (A) cristais de zeólita natural preenchendo vesículas na ordem de 2,0 cm e em (B) foto geral do dacito com cristais de zeólita juntamente com outros minerais.....	93
Figura 38 - Difratoograma de raios X da zeólita natural, presença de fase Natrolita e Mesolita	94
Figura 39 - Curvas de TG/DTG obtidos na análise termogravimétrica da zeólita natural.....	95
Figura 40 - Espectro obtido na análise de espectrofotometria por absorção do infravermelho para a zeólita natural	95
Figura 41 - Cristais de zeólita natural de dimensão média de 88,14 μ m x 64,99 μ m.....	97
Figura 42 - Em (A) isoterma de adsorção/dessorção da zeólita natural e em (B) a curva de distribuição do raio médio do poro	98
Figura 43 - Em (F) solução indicadora de fenolftaleína sem material zeolítico e em (NF) solução de fenolftaleína com a zeólita natural. Foto tirada 24 horas após a adição da solução indicadora	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação do grupo da zeólita quanto ao tamanho dos poros em angstrom	20
Tabela 2 - Classificação da zeólita quanto a proporção de Si/Al (Silício/Alumínio).....	20
Tabela 3 - Classificação das zeólitas envolvendo a dimensionalidade da rede de canais	21
Tabela 4 - Grupos estruturais e exemplos	21
Tabela 5 - Exemplos de metodologias utilizadas para a produção de zeólitas NaX em laboratório	24
Tabela 6 - Metodologias utilizadas para a produção de Sodalita	28
Tabela 7 - Principais zeólitas que ocorrem na natureza	29
Tabela 8 - Características das zeólitas FAU, SOD e NAT	31
Tabela 9 - Razão entre Si/Al e a capacidade de troca de cátions, dado pelo número em miliequivalentes por grama (mEq.g^{-1})	32
Tabela 10 - Diâmetro médio dos poros e o(s) cátion(s) trocável(is)	33
Tabela 11 - Produção de zeólitas em toneladas no período de 2012 e 2013	35
Tabela 12 - Indicadores de Hammett em meio ácido e básico	46
Tabela 13 - Vantagens e desvantagens da utilização de catalisadores homeogêneos e heterogêneos.....	52
Tabela 14 - Informações obtidas a partir das metodologias com variação das quantidades de sílica coloidal e NaAlO_2	69
Tabela 15 - Dados de tamanho médio do cristalito e a quantificação das fases.....	73
Tabela 16 - Dados de espectrofotometria de absorção na região do infravermelho e sua Tentativa Atribuição para a amostra de Sodalita sem impregnação	79
Tabela 17 - Dados de espectrofotometria de absorção na região de infravermelho e Atribuição Tentativa dos materiais zeolíticos impregnados com 3% e 9% de íons Zn^{2+}	80
Tabela 18 - Dados de EDS da Sodalita sem impregnação em % Atômica	82

Tabela 19 - Dados de EDS para a zeólita impregnada com 3% de íons Zn^{2+} em % Atômica	83
Tabela 20 - Dados de EDS para a zeólita impregnada com 9% de íons Zn^{2+} em % Atômica	84
Tabela 21 - Dados de área superficial, volume e raio médio dos poros para as zeólitas sintetizadas e utilizados no teste preliminar de conversão de óleo em ésteres alquílicos	85
Tabela 22 - Análise de basicidade da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita utilizando diferentes soluções indicadoras	89
Tabela 23 - Resultados da análise de basicidade da Sodalita sem impregnação	90
Tabela 24 - Resultados da análise de basicidade para a zeólita impregnada com 3% de íons Zn^{2+}	90
Tabela 25 - Resultados da análise de basicidade para a zeólita impregnada com 9% de íons Zn^{2+}	91
Tabela 26 - Sítios básicos totais e de basicidade das amostras de Sodalita sem impregnação e das zeólitas impregnadas com 3% e 9% de íons Zn^{2+}	92
Tabela 27 - Dados de espectrofotometria de absorção na região do infravermelho e sua Tentativa Atribuição para a amostra de zeólita natural	96
Tabela 28 - Dados de EDS da zeólita natural	97
Tabela 29 - Resultado dos indicadores utilizados para determinação da basicidade da zeólita natural	99
Tabela 30 - Sítios básicos totais e de basicidade da zeólita natural	100
Tabela 31 - Resultados da % de Conversão do óleo de soja em ésteres alquílicos para as zeólitas Sodalita, as impregnadas com íons Zn^{2+} e a natural	101

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
1 INTRODUÇÃO	16
2 JUSTIFICATIVA	17
3 OBJETIVOS	17
3.1 OBJETIVO GERAL.....	17
3.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	17
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
4.1 ZEÓLITAS: CARACTERÍSTICAS GERAIS	18
4.2 ZEÓLITA DE ESTRUTURA FAUJASITA (FAU).....	22
4.3 COMPARATIVO DAS METODOLOGIAS NA SÍNTESE DE ZEÓLITAS NaX COM ESTRUTURA FAUJASITA.....	23
4.4 ZEÓLITAS DE ESTRUTURA SODALITA (SOD).....	25
4.5 COMPARATIVO DAS METODOLOGIAS NA SÍNTESE DE ZEÓLITAS DO TIPO SODALITA (SOD).....	27
4.6 ZEÓLITAS DE ESTRUTURA NATROLITA (NAT).....	28
4.7 DIFERENÇAS ENTRE ZEÓLITAS DO TIPO FAUJASITA, SODALITA E NATROLITA	30
4.8 TÉCNICAS DE IMPREGNAÇÃO DE ZEÓLITAS SINTÉTICAS.....	31
4.9 OCORRÊNCIA DE ZEÓLITAS NA NATUREZA.....	33
4.10 ZEÓLITAS NO ESTADO DO PARANÁ	36
4.10.1 Ocorrência de Zeólitas entre Borrazópolis e Novo Itacolomy	36
4.11 MÉTODO HIDROTÉRMICO.....	38
4.12 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS	38
4.12.1 Difração de Raios X (DRX)	38
4.12.2 Método de Rietveld	40
4.12.3 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	41
4.12.4 Análise de Espectrofotometria de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	42
4.12.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
4.12.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	43

4.12.7	Análise de Fisissorção de Nitrogênio	43
4.12.8	Análise Qualitativa e Quantitativa de Basicidade.....	46
4.12.9	Catálise Homogênea e Heterogênea na Produção de Biodiesel	48
4.12.10	Uso das Zeólitas como Catalisadores na Produção de Biodiesel	53
4.12.11	Avaliação da Eficiência Catalítica na Reação de Transesterificação	54
4.12.11.1	Espectroscopia de Ressonância Magnética (RMN).....	54
5	MATERIAL E MÉTODOS	55
5.1	EQUIPAMENTOS PARA A SÍNTESE HIDROTERMAL.....	55
5.2	MATERIAIS PARA SÍNTESE DAS ZEÓLITAS	55
5.3	SÍNTESE DAS ZEÓLITAS	55
5.4	IMPREGNAÇÃO DA ZEÓLITA COM ÍONS Zn^{2+}	57
5.5	TRABALHO DE CAMPO	57
5.6	TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS SÍNÉTICAS E NATURAIS	57
5.6.1	Análise de Difração de Raios X (DRX)	57
5.6.2	Análise pelo Método de Rietveld	58
5.6.3	Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	59
5.6.4	Análise de Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho (IV)	59
5.6.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	59
5.6.6	Análise de Fisissorção de Nitrogênio	60
5.6.7	Análise Qualitativa de Basicidade	61
5.6.8	Análise Quantitativa de Basicidade.....	62
5.6.9	Metodologia para conversão de óleo de soja em ésteres alquílicos.....	62
5.6.10	Caracterização da eficiência catalítica das zeólitas sintéticas e a natural na produção de ésteres alquílicos.....	63
5.6.10.1	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	63
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	64
6.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA AS AMOSTRAS COM VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE SÍLICA COLOIDAL E $NaAlO_2$	64
6.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) E MÉTODO DE RIETVELD PARA AMOSTRAS COM VARIAÇÃO NO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO	69
6.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA AS ZEÓLITAS IMPREGNADAS	

	COM ÍONS Zn^{2+}	74
6.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)	76
6.5	ANÁLISE DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	77
6.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	81
6.7	ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	82
6.8	ANÁLISE DE FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO	84
6.9	ANÁLISE QUALITATIVA DE DE BASICIDADE	88
6.10	ANÁLISE QUANTITATIVA DE BASICIDADE	92
6.11	TRABALHO DE CAMPO	93
6.11.1	Difração de Raios X e Análise pelo método de Rietveld	93
6.11.2	Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	94
6.11.3	Análise de Espectrofotometria de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	95
6.11.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	97
6.11.5	Análise de Fisissorção de Nitrogênio	98
6.11.6	Análise Qualitativa e Quantitativa de Basicidade	99
6.12	Avaliação dos Catalisadores na Transesterificação de Óleo de Soja	101
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	103
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	104
	REFERÊNCIAS	105
	ANEXO A – Resultados de difração de Raios X	130
	ANEXO B – Resultados de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	141

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas são classificadas como aluminossilicatos cristalinos e hidratados, constituídos por metais alcalinos terrosos ou alcalinos, podendo ser estruturados por unidades de óxido de alumínio (AlO_4^-) ou óxido de silício (SiO_4^-) (BRECK, 1974, p.4).

Podem ser utilizadas nas mais diversas atividades, como por exemplo, na remediação de áreas contaminadas por metais pesados, tratamento de efluentes de mineração, na otimização de reações químicas para a produção de biocombustíveis e na remoção de íons metálicos (GHESTI et al., 2007, IZIDORO, 2008, OLIVEIRA et al., 2009 e OLIVEIRA, 2011).

As zeólitas apresentam, em geral, como características: elevada área superficial, seletividade, capacidade de adsorção, possibilidade de criação de sítios ativos de acordo com sua utilização, entre outras (CLIFTON, 1987, p. 17). Por esse motivo há o interesse no desenvolvimento de metodologias para a produção deste material.

Em se tratando de seu uso como catalisador na produção de combustíveis fósseis ou biocombustíveis, é largamente empregado, na otimização de processo de craqueamento do petróleo na produção de gasolina (SILVESTRE; VIEIRA e BARRETO, 2012, p. 63).

Pesquisas relacionadas à produção de biodiesel com as mais variadas matérias-primas (jerivá, soja, colza, sebo de origem animal e óleo de fritura) estão sendo desenvolvidas, afim de, obter um produto de maior qualidade e menor preço (CHRISTOFF, 2006, GARCILASSO et al., 2012 e SILVESTRE; VIEIRA; BARRETO, 2012).

Comparando-se o biodiesel e o diesel de petróleo, o consumo de 1 kg de biodiesel reduz em aproximadamente 3,2 kg de dióxido de carbono (CO_2) emitidos na combustão, mostrando ser um combustível menos poluente (SAGAR; KARTHA, 2007, p. 140).

Além disso, o biodiesel possui propriedades lubrificantes, podendo ser utilizado em motores de ciclo diesel com pequenas ou nenhuma modificação no motor (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005, p. 20).

Foram sintetizadas zeólitas que apresentaram apenas uma fase zeolítica e com fase secundária minoritária. Posteriormente, o material zeolítico foi impregnado com 3% e 9% de íons Zn^{2+} e foi realizada uma avaliação preliminar de sua eficiência catalítica e da zeólita coletada em trabalho de campo na produção de biodiesel (ésteres alquílicos) a partir de óleo de soja.

2 JUSTIFICATIVA

A escolha de zeólita como catalisador estava no fato de já haver um estudo prévio de sua utilização em escala industrial em reações catalíticas. É considerado um catalisador heterogêneo por ser um sólido insolúvel dependendo do meio reacional, que possibilita sua fácil recuperação através de centrifugação ou filtração a vácuo, permitindo uma menor contaminação dos produtos e sendo utilizados diversas vezes sem perda de sua eficiência (ALVES et al., 2009 e SANTOS et al., 2005).

A impregnação com íons Zn^{2+} teve como objetivo testar a possibilidade de melhorar a eficiência catalítica do material tornando-o ácido. Além disso, leva em consideração que o cátion escolhido é um importante centro ativo nas reações do óleo para a produção do biodiesel e apresenta uma capacidade de realizar vários ciclos catalíticos com perda mínima de sua eficiência (BRUGNAGO, 2011, p. 50).

Segundo pesquisas de Pinto; Lencas (2010, p. 914), o óleo de soja quando usado como matéria-prima na produção de biodiesel, produz um biodiesel com características físico-químicas muito próximas do diesel feito a partir do craqueamento do petróleo.

O trabalho de campo realizado teve como objetivo coletar uma zeólita natural e fazer um teste preliminar de sua eficiência na produção de ésteres alquílicos.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Coletar zeólitas naturais e produzir zeólitas que apresentem apenas uma fase zeolítica e impregná-las com íons Zn^{2+} . Analisar a eficiência catalítica dos materiais zeolíticos sintetizados e os naturais na produção de ésteres alquílicos.

3.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Síntese das zeólitas pelo método hidrotérmico em autoclave de aço inox, revestido de teflon;

- Coleta de zeólitas naturais;
- Caracterização das zeólitas;
- Impregnação com 3% e 9% de íons Zn^{2+} ;
- Avaliação preliminar da eficiência catalítica das zeólitas sintéticas e naturais.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 ZEÓLITAS: CARACTERÍSTICAS GERAIS

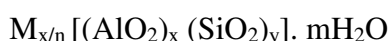
A zeólita foi descoberta pelo mineralogista sueco Freiherr Axel Frederick Crönstedt, à aproximadamente 250 anos, a partir de um mineral denominado estilbite ($\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) (MARTINS, 2012, p. 190). Naquela época verificou-se o aumento de volume do mineral quando aquecido.

Crönstedt deu a essa família de minerais, aluminossilicatos hidratados, a denominação de zeólita, derivada das palavras gregas: *zeo* (que ferve) e *lithos* (pedra), ou seja, pedra que ferve (CRÖNSTEDT, 1756, p. 118).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados que possuem estruturas tetraédricas tridimensionais conectadas por átomos de oxigênio, responsáveis pela sua microporosidade. Seu arranjo estrutural é marcado por uma interconectividade entre cavidades e canais, onde estão presentes os íons de compensação e as moléculas de água (BRECK, 1974, p. 3).

As zeólitas em geral apresentam certas propriedades que as tornam interessantes, justificando assim o desenvolvimento de tecnologias para a sua produção. Quando desidratadas apresentam uma boa estabilidade no arranjo cristalino, uniformidade dos canais dos cristais, densidade baixa e elevado volume de poros. Além disso, tem uma boa condutividade elétrica, grau de hidratação, permite trocas catiônicas, adsorção de vapores e gases e podem ser usados como catalisadores (BRECK, 1974; CLIFTON, 1987).

De acordo com Giannetto (2000, p. 214), uma cela unitária de uma zeólita pode ser expressa por:



Em que:

M = cátion que pode ser trocado;

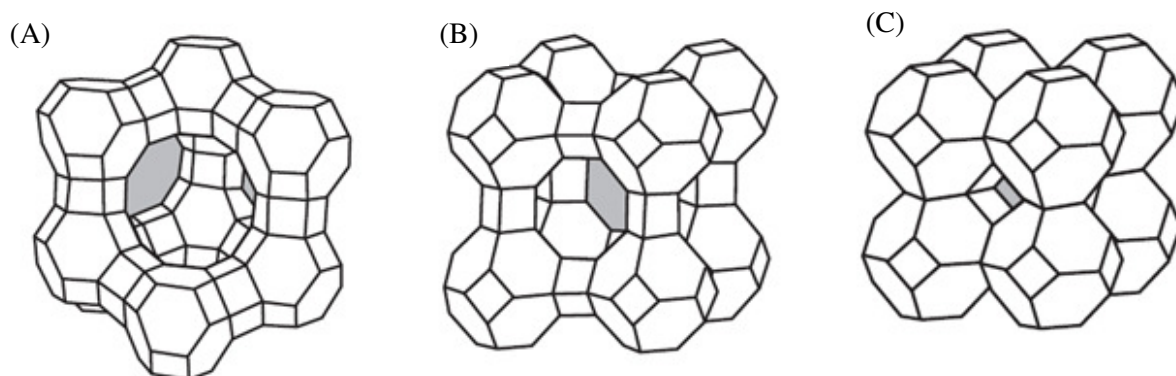
n = valência do cátion;

(x + y) = total de números de tetraedros numa cela unitária

m = quantidade de moléculas de água

De acordo com Guisnet; Ribeiro (2004, p. 118) os arranjos dos tetraedros TO_4 (AlO_4^- ou SiO_2), estão interligados pelos seus átomos de oxigênio formando subunidades e por fim redes constituídas por blocos idênticos. Dependendo de como se dá o arranjo desses blocos, pode-se ter diferentes tipos de zeólitas como é visto na Figura 1.

Figura 1 – Em (A) zeólita com estrutura Faujasita, (B) estrutura de uma zeólita A e em (C) estrutura da Sodalita.



Fonte: Adaptado de GIANNETTO, G.P. **Zeólitas**: características, propiedades y aplicaciones industriales. 2. ed. Caracas: UCV, 2000. 351 p.

As zeólitas ocorrem naturalmente em ambientes salinos, diagenéticos, alcalinos, hidrotermais e relacionados a sistemas abertos e marinhos (LUZ, 1995, p. 24). Os maiores produtores são: China, Japão e Coreia do Sul.

O Brasil apresenta regiões em que este mineral tem viabilidade de prospecção, como na Formação Corda da Bacia do Parnaíba. Entretanto, no território brasileiro não houve ainda interesse de uma exploração para comercialização (BERNARDI et al., 2008; RESENDE, 2002).

Apesar de não haver uma prospecção efetiva do mineral *in natura* no Brasil, a zeólita sintetizada em laboratório é amplamente empregada na indústria. Estudos que utilizem materiais que possam melhorar a eficiência da zeólita ou mesmo diminuir os custos de síntese utilizando materiais antes considerados rejeitos, estão sendo largamente realizados (MAIA et al., 2013, p. 320).

Até o começo do século XXI, mais de cento e cinquenta tipos de minerais do grupo das zeólitas foram sintetizados e menos de um terço desse valor foi identificado na natureza (AGUIAR; NOVAES, 2002; IZUMI; URABE e ONAKA, 1992).

O grupo das zeólitas apresenta diversos tipos de classificação, podendo ser quanto ao tamanho da cavidade que está relacionado à quantidade de átomos de oxigênio na estrutura, pela composição química, dimensionalidade das redes de canais (unidirecional, bidirecional ou cruzado e tridimensional) e em relação aos grupos estruturais (GIANNETTO, 2000, p. 320).

De acordo com Guisnet; Ribeiro (2004, p. 200), os centros ativos em geral estão localizados dentro dos poros, necessitando que ocorra a difusão das moléculas no interior desses sítios. Dessa forma há a necessidade da utilização de zeólitas que tenham pelo menos 8 átomos de T (T podendo ser átomos de alumínio ou silício) e oxigênio.

A Tabela 1 é uma classificação feita quanto ao tamanho dos poros das zeólitas.

Tabela 1 – Classificação do grupo da zeólita quanto ao tamanho dos poros em angstrom

Zeólitas	Nº de átomos de Oxigênio relacionados à microporosidade	Diâmetro dos poros (Å)	Exemplos
Poros extragrandes	18	$9 < \phi$	VPI-5
Poros grandes	12	$6 < \phi < 9$	ZSM-12
Poros médios	10	$5 < \phi < 6$	ZSM-5
Poros pequenos	8	$3 < \phi < 5$	ERI

Fonte: Adaptado de GIANNETTO, G.P. **Zeólitas: características, propriedades y aplicaciones industriales**. 2. ed. Caracas: UCV, 2000. 351 p.

VPI-5 = Virginia Polytechnic Institute with sequence number 5, ZSM-12 = Zeolite Socony Mobil-12, ZSM-5 = Zeolite Socony Mobil-5 e ERI = Erionite.

Outra classificação (Tabela 2) envolve a proporção entre silício (Si) e alumínio (Al) (FLANIGEN, 1980, p. 56).

Tabela 2 - Classificação da zeólita quanto a proporção de Si/Al (Silício/Alumínio)

Proporção de sílica na zeólita	Proporção de Si/Al
Baixa proporção	$\text{Si/Al} \leq 2$
Proporção intermediária	$2 \leq \text{Si/Al} \leq 5$
Alta proporção	$\text{Si/Al} \geq 5$

Fonte: Adaptado de FLANIGEN, E.M. **Structural analysis by infrared spectroscopy**. 1. ed. Washington: ACS Monograph Series, 1980, 80 p.

A quantidade de sílica é responsável pelo teor de acidez, zeólitas com alta proporção de sílica são mais ácidas e possuem boa estabilidade térmica (SZOSTAK, 1998, p. 342).

Segundo Ribeiro; Rodrigues (2010, p. 43), a atividade da zeólita dependerá do funcionamento e o número dos centros ativos. Este, por sua vez, está relacionado à sua localização (acessibilidade), sua força e sua proximidade (dependendo de onde está localizado necessitará de mais de um centro ativo).

Já na classificação envolvendo a dimensionalidade (Tabela 3) é possível encontrar zeólitas com canais unidirecionais, cruzados e nas três direções x, y e z. Essa característica irá atuar na facilidade ou dificuldade de mobilidade das moléculas reagentes no interior da zeólita (GRECCO; RANGEL e GONZALEZ, 2013, p. 140).

Tabela 3 – Classificação das zeólitas envolvendo a dimensionalidade da rede de canais

Nome comum da zeólita	Símbolo estrutural	Dimensionalidade
Zeólita A	LTA	Tridimensional
ZSM – 5	MFI	Tridimensional
Zeólita β	BEA	Tridimensional
Clinoptilolita	Cln	Cruzado ou Bidirecional
ZSM – 12	MTW	Unidirecional

Fonte: Adaptado de GIANNETTO, G.P. **Zeólitas**: características, propiedades y aplicaciones industriales. 2. ed. Caracas: UCV, 2000. 351 p.

LTA = Linde Type A, MFI = Mobil Five, BEA = Beta Polymorph A, Cln = Clinoptilolite e MTW = Mobil Twelve

Com o estudo mais aprofundado da topologia da estrutura, Clifton (1987, p. 16) desenvolveu uma classificação levando em consideração os grupos estruturais como é visto na Tabela 4. Dependendo do tipo de anel, número de tetraedros e o arranjo cristalino são possíveis à obtenção de uma grande variedade de zeólitas.

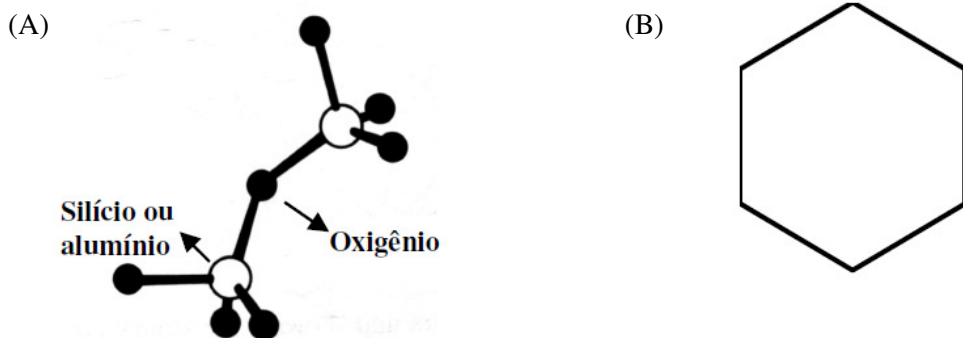
Tabela 4 – Grupos estruturais e exemplos

Grupo	Unidade de Construção Secundária	Tipo de Zeólita
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, Phillipsita
2	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	Erionita, Offretita
3	Anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	Zeólita A e P
4	Anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	Faujasita, Chabazita
5	Complexa 4 – 1 T_5O_{10}	Natrolita, Thomsonita
6	Complexa 5 – 1 T_8O_{16}	Mordenita, Epistilbita
7	Complexa 4 – 4 – 1 $T_{10}O_{20}$	Heulandita, Estilbita

Fonte: Adaptado de CLIFTON, R.A. **Natural and synthetic zeolites**. 1. ed. Washington: Bureau of Mines Information Circular/ 9140, 1987. 16-17 p.

Quanto aos anéis da estrutura zeolítica, eles são formados pelo arranjo de tetraedros (TO_4^-), os quais podem estar ligados a partir do compartilhamento de 1 até 4 átomos de oxigênio das extremidades gerando uma ampla variedade de estruturas. A ligação de dois tetraedros a partir de um átomo de oxigênio configura uma linha (Figura 2A), desse modo à ligação de seis tetraedros ilustra um hexágono (um anel de seis membros) (Figura 2B) (FORNER, 2008, p.126).

Figura 2 - Em (A) ligação de dois tetraedros em um átomo de oxigênio e em (B) hexágono formado a partir do anel de seis membros (tetraedros).



Fonte: Adaptado de FORNER, R. **Organometálico [MnCp(CO)₃] ocluído em zeólito Y**. 2008. 134f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2008.

4.2 ZEÓLITAS DE ESTRUTURA FAUJASITA (FAU)

As zeólitas de estrutura Faujasita são as mais utilizadas industrialmente por sua eficiência e versatilidade, podendo ser usada como: adsorventes e catalisadores no refino de petróleo e na indústria de gás (BRANCO, 2011, p. 70).

Sua composição pode variar, podendo ser cálcica, sódica e magnésica (LUZ; LINS, 2005, p. 30).

Segundo Vermeiren; Gilson (2009, p.1148), as zeólitas do grupo FAU, são usadas em mais de 90% em reações de catálise, para a produção de gasolina a partir de petróleo.

O mineral natural Faujasita é muito raro de se encontrar na natureza, apresenta características que tornam interesse sua sintetização (BALKUS; LY, 1991, p. 876). Dentre essas características, Martin (2005, p. 120) ressalta:

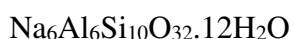
- o tamanho, tipo, localização e a grade de intercâmbio envolvendo os cátions;
- a estrutura (tamanho e forma dos poros);
- relação entre sílica e alumínio que afeta a atividade e seletividade;
- presença de elementos metálicos ativos no estado de dispersão;
- quantidade dos doadores de prótons na estrutura.

Além disso, Luna; Schuchardt (2001, p.887) apontam que a eficiência das zeólitas na catálise envolve certas peculiaridades:

- elevada capacidade de adsorção e grandes áreas superficiais;
- ampla variação da adsorção, variando desde altamente hidrofóbicas à altamente hidrofílicas;
- dimensões de cavidade e canais compatíveis com a grande maioria das moléculas usadas como matéria-prima na indústria;

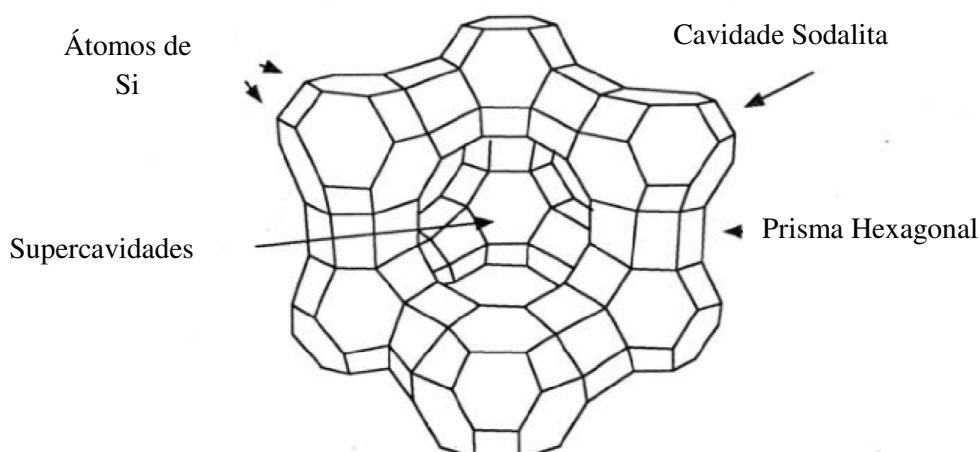
- variedade e complexidade de rede de canais que permite diferentes tipos de seletividade de forma.

De acordo com Kühn (2001); Musyoka et al. (2012); Mainganye; Ojumu e Petrik (2013), a fórmula química de uma zeólita do tipo NaX do grupo FAU sintetizada em laboratório pode ser dada por:



A Figura 3 mostra a estrutura de uma zeólita Faujasita, atenta-se para a existência de prismas hexagonais e anéis de seis e quatro membros (cavidades sodalita). A interconexão entre essas cavidades através dos prismas e suas faces hexagonais acarreta no aparecimento de cavidades maiores (supercavidades) (BALKUS; LY, 1991, p. 876).

Figura 3 – Zeólita de estrutura Faujasita.



Fonte: Adaptado de BALKUS, K.J.; LY, K.T. The preparation and characterization of an X-type zeolite: an experiment in solid- state chemistry. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 68, n. 10, p. 875-877, out. 1991.

4.3 COMPARATIVO DAS METODOLOGIAS NA SÍNTESE DE ZEÓLITAS NaX COM ESTRUTURA FAUJASITA

As zeólitas são bons catalisadores, em especial às sintetizadas em laboratório, por apresentarem uma elevada uniformidade na composição e teor de pureza. De modo geral, as zeólitas têm sua propriedade catalítica relacionada aos vazios, redes de canais interconectados e aos sítios ativos facilitam a mobilidade de moléculas reagentes (BRECK, 1974 e FLANIGEN, 1980).

Na síntese de zeólitas é necessário atentar para o processo de cristalização, temperatura, pH, ordem da mistura e a quantidade de alumínio, silício, sódio e água a serem utilizados (BALKUS; LY, 1991, p. 876).

A Tabela 5 é um resumo de algumas metodologias de síntese de zeólitas NaX que obtiveram êxito nas funções as quais elas foram empregadas, mostrando de forma sucinta os materiais utilizados, o tempo e a temperatura no processo de cristalização.

Tabela 5 – Exemplos de metodologias utilizadas para a produção de zeólitas NaX em laboratório

Autor(es)	Materiais	Temperatura e tratamento térmico
BALKUS; LY, 1991	água deionizada; hidróxido de sódio; sílica em gel; isopropóxido de alumínio	90°C 2 a 4 horas
DALAI et al., 2005	água deionizada; hidróxido de sódio em <i>pellets</i> ; hidróxido de alumínio (pó fino); cinza de casca de arroz; sílica em gel.	120°C 12 horas
FRACARO et al., 2012	água ultra pura; hidróxido de sódio; aluminato de sódio; microsílica em gel	120°C 4 horas
HTUN; HTAY; LWIN, 2012	água deionizada; pó de sílica pura; hidróxido de sódio; tri-hidróxido de alumina	100°C 6 horas
SILVA; SILVA; RODRIGUES, 2004	água deionizada; hidróxido de sódio; aluminato de sódio; silicato de sódio	95°C 16 horas

Fonte: Adaptado de BALKUS, K.J.; LY, K.T. The preparation and characterization of an X-type zeolite: an experiment in solid- state chemistry. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 68, n. 10, p. 875-877, out. 1991, DALAI, A.K.; PRADHAN, N.C.; RAO, M.S.; GOKHALE, K.V.G.K. Synthesis and characterization of NaX and Cu-exchanged NaX zeolites from silica obtained from rice husk ash. **Indian Journal of Engineering & Material Sciences**, Nova Déli, v. 12, n. 3, p. 227-234, jun. 2005, FRACARO, Y.C.O.; SOUZA, E.C.F.; ANTUNES, S.R.M.; ARRÚA, M.E.P.; ANTUNES, A.C. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos. In: ENCONTRO ANUAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 21., 2012, Maringá. **Resumo do XXI EAIC**. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2012, v.1, n.1, p. 1-1, HTUN, M.M.H.; HTAY, M.M.; LWIN, M.Z. Preparation of zeolite (NaX, Faujasite) from pure silica and alumina sources. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL PROCESSES AND ENVIRONMENTAL ISSUES, 1., 2012, Cingapura. **Resumo do 1° ICCEEI**. Cingapura: PSRC, 2012. p. 212-216, e SILVA, M.L.P.; SILVA, Y.C.; RODRIGUES, M.G.F. Obtenção e caracterização de catalisadores pela impregnação de bário em zeólita X. In: ENCONTRO DE PÓS-GRADUAÇÃO, 4., 2004, São Bernardo do Campo. **Resumo do IV EPG**. São Bernardo do Campo: Universidade do Vale do Paraíba, 2004, v.1, n.1, p.1-1.

O processo utilizado por Balkus; Ly (1991, p. 876) relatou sucesso em obter zeólitas NaX isentas de uma fase secundária como a Sodalita e as zeólitas P e A. Entretanto na metodologia de Dalai et al. (2005, p. 230), a produção de zeólita NaX ocorreu juntamente com a formação de Analcima, que seria uma espécie muito comum de aparecer na produção de zeólitas do tipo X.

Os experimentos de Fracaro et al. (2012, p. 1) produziram zeólitas NaX porém com quantidades elevadas de quartzo (SiO_2), verificado a partir de técnica de difração de raios X.

De acordo com Htun; Htay; Lwin (2012, p. 213), a temperatura durante a homogeneização dos reagentes, tempo e temperatura de tratamento térmico influem no produto final. Em sua metodologia, além da fase Faujasita, foi obtido também zeólita do tipo P.

Alguns autores frisam que a temperatura ideal para a produção de zeólita Faujasita é menor que de espécies minerais com estrutura complexa como a Mordenita. A temperatura em média ideal seria em torno de 100°C (BRECK, 1974, p. 2).

Por fim no experimento de Silva; Silva e Rodrigues (2004, p.1), a produção de zeólitas NaX foi possível, porém com a presença de fases com ferro, enxofre e cobre.

4.4 ZEÓLITAS DE ESTRUTURA SODALITA (SOD)

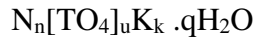
De acordo com Ocanto et al. (2005, p. 17), as zeólitas de estrutura Sodalita podem apresentar uma grande variedade de composição, se inserindo na categoria de clatratos, zeólitas e feldspatóides.

A Sodalita natural, que contém cloro em sua estrutura, é classificada como um feldspatóide, ao invés de zeólita, por possuir cloro no lugar de água em sua estrutura (cavidade).

Já as Sodalitas sintéticas, por utilizarem reagentes e condições de pressão e temperatura controladas permite a obtenção de materiais de maior pureza e com outras composições, como é o caso das Hidrossodalitas (HS), também conhecidas como Sodalita hidratada (ZH), Hidroxisodalita que apresentam ânion hidróxido para a estabilização das cargas estruturais e Sodalita básica (BS) (FREITAS; LIMA e COUCEIRO, 2011; KHAJAVI; KAPTEIJN e JANSE, 2007).

Para a Sodalita sintetizada por Felsche; Luger e Baerlocher (1986, p. 369), a análise pelo método de Rietveld possibilitou a caracterização de dois tipos de Sodalita, as Hidrossodalitas que apresentam estrutura $\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e a anidra com estrutura $\text{Na}_6(\text{AlSi}_4)_6$.

De modo geral o material sintetizado de estrutura SOD apresenta a fórmula química:



Onde:

N= é o cátion

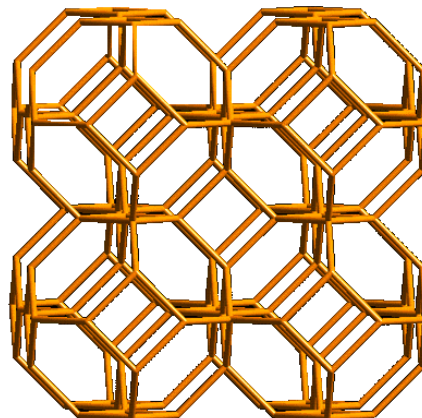
K= é o ânion

q = quantidade de água que está entre 0 e 2

T = átomo do sítio tetraédrico (alumínio, silício, gálio, germânio e boro).

Sua rede estrutural baseia-se na “fusão” de unidades menores de Sodalita, formando canais interconectados e cavidades, os quais o fluxo de entrada e saída são controlados por seis membros tetraédricos responsáveis pela formação dos anéis (Figura 4) (PAZ; ANGÉLICA e NEVES, 2010, p. 580).

Figura 4 – Zeólita de estrutura Sodalita.



Fonte: Adaptado de IZA – International Zeolite Association. **Framework Type SOD**. Estados Unidos, 2014a. Disponível em: <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/mat_xrd.xsl?-db=crystal_data&-lay=web&-max=25&STC=SOD&-find>. Acesso em: 09 fev. 2014a.

Além disso, as Hidrossodalitas apresentam uma grande capacidade de troca catiônica (CTC), possibilitando a sua utilização no melhoramento de solos, remediação de águas residuais e como adsorvente iônico na remoção de cátions. Em contrapartida, Woolard; Strong e Erasmus (2002) atentam que a Sodalita hidratada apresenta mais canais estreitos que podem dificultar a passagem de certas moléculas, restringindo assim o seu uso.

De acordo com Paprocki (2008, p.1), a capacidade catalítica desse material se relaciona à substituição de silício por alumínio nas estruturas cristalinas.

A propriedade de adsorção no material está relacionada à sua estrutura porosa que com poros de tamanho definidos, desempenham o papel de peneiras moleculares, barrando as moléculas maiores e permitindo a entrada das menores (BRUNO, 2008, p. 98).

A capacidade de troca catiônica depende da proporção de Si/Al, na qual, cada átomo de silício que for substituído por alumínio, gera uma carga negativa, que será compensada por um cátion. Esses cátions podem migrar para dentro e para fora da estrutura da zeólita, característica que permite que o material possa ser utilizado para troca de cátions as quais elas estejam em contato (AUERBACH; CARRADO e DUTTA, 2003, p. 570).

4.5 COMPARATIVO DAS METODOLOGIAS NA SÍNTESE DE ZEÓLITAS DO TIPO SODALITA (SOD)

Assim como na síntese de Faujasita, a Sodalita sintetizada em laboratório necessita de atenção quanto às condições de preparo (BALKUS; LY, 1991).

De acordo com as metodologias de síntese adotadas por Paz; Angélica e Neves (2010) e Santos et al. (2012), foi possível a obtenção de Sodalita básica com considerável cristalinidade utilizando respectivamente caulim e rejeito caulínico.

Entretanto nos experimentos de Izidoro (2013, p. 46), notou-se o aparecimento de duas fases além da Hidrossodalita, concluindo que quanto maior é a temperatura e o tempo de cristalização, maior a probabilidade de se formar zeólitas com tamanho de poros menores, como o caso da Hidrossodalita que possui uma maior estabilidade nessas condições.

A formação dos cristais de Sodalita está relacionada à taxa de crescimento e de nucleação, o qual exige condições de elevada nucleação aliada à estabilização dos núcleos (THANH, 2006, p. 211).

Para a obtenção de um material que tenha elevada área superficial e ainda assim não perca a sua seletividade e outras de suas propriedades alguns fatores devem ser levados em consideração (ILER, 1979; RAVISHANKAR et al., 1999):

- As reações de cristalização devem ocorrer em temperaturas não muito elevadas, sendo o ideal em torno de 110°C, pois o aumento da temperatura acarreta no crescimento da área do cristal em relação à taxa de nucleação;
- A alcalinidade tem grande importância nas reações químicas. Com a concentração de hidroxila (OH⁻) elevada ocorre a solubilização do aluminato e silicato, comprometendo a síntese do material, uma vez que é observada a diminuição do tamanho das partículas na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da intensidade relativa nos resultados de difração de raios X (DRX) (CHAVES, 2010, p. 101).

- O tempo de descanso antes de submeter à mistura ao tratamento térmico tem grande influência nas taxas de nucleação. Em temperaturas baixas ocorre a formação de grande quantidade de núcleos e a probabilidade de ocorrer outras fases além da desejada.

A Tabela 6 é um resumo de alguns estudos de síntese para obtenção de zeólitas do tipo Sodalita.

Tabela 6 – Metodologias utilizadas para a produção de Sodalita

Autor(es)	Materiais	Tratamento térmico
	rejeito caulínítico	150°C
PAZ; ANGÉLICA; NEVES, 2010	NaOH Na ₂ CO ₃ água destilada	24 horas
	Caulim	
SANTOS et al., 2012	Na ₂ CO ₃ NaOH água destilada	170°C 4 horas
IZIDORO, 2013	NaOH cinzas de Carvão água deionizada	80 – 140°C 24 horas

Fonte: Adaptado de PAZ, S.P.A.; ANGÉLICA, R.S.; NEVES, R.F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. **Química Nova**, São Paulo, v.33, n.3, p.579-583, fev. 2010, SANTOS, C.G.M.; LANA, P.M.P.B.; SILVA, A.A.S.; BARBATO, C.N. Síntese da fase sodalita com o uso do caulim da região Borborema – Seridó (RN/PB) ativado termicamente. **Holos**, Rio Grande do Norte, v.5, n.28, p. 52-59, nov. 2012 e IZIDORO, J.C. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. 2013. 148f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Departamento de Engenharia, Instituto Nuclear de Pesquisas Energéticas, São Paulo, 2013.

NaOH = hidróxido de sódio e Na₂CO₃ = carbonato de sódio

4.6 ZEÓLITAS DE ESTRUTURA NATROLITA (NAT)

A Natrolita (Na₁₆Al₁₆Si₂₄O₈₀.16H₂O) é um tectossilicato pertencente ao grupo das zeólitas, apresenta em sua estrutura sódio hidratado e silicato de alumínio (CHRISTIDIS, 2003, p. 83).

Seu nome foi dado por Martin Heirinch Klaproth em 1803, deriva da palavra grega *natron* (soda), referindo-se ao sódio encontrado nas rochas (KLAPOTH, 1803, p. 242). Outros minerais são encontrados na família desse mineral como: Mesolita ($\text{Na}_{5,33}\text{Ca}_{5,33}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80,21,33}\text{H}_2\text{O}$), Escolecita ($\text{Ca}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80,24}\text{H}_2\text{O}$) e Galozilicato ($\text{K}_{16}\text{Ga}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80,12}\text{H}_2\text{O}$) (LEE et al., 2002, p. 5467).

É umas das espécies zeolíticas mais comum de ocorrer na natureza. (STRADIOTO; KIANG e CHANG, 2008, p. 440).

Uma metodologia de síntese de Natrolita, utilizou o nitrato de alumínio como fonte de alumínio o qual foi misturado em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio. A mistura foi submetida a uma temperatura de 170 °C por 24 horas. Após esse período, a zeólita formada foi filtrada, seca em estufa em temperatura de 120°C e depois calcinada em temperatura de 540°C por 5 horas (PAWAIYA et al., 2012, p. 3090).

A Tabela 7 lista as principais zeólitas que podem ser encontradas na natureza.

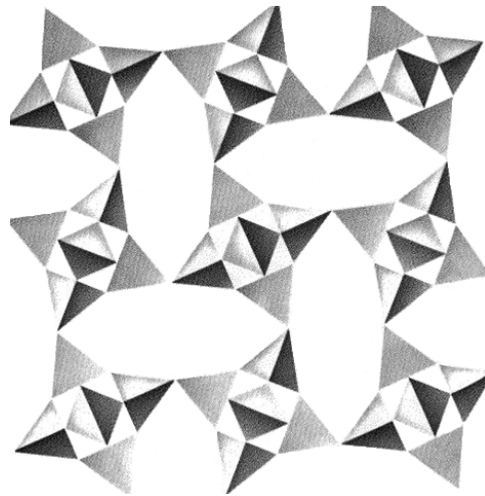
Tabela 7 – Principais zeólitas que ocorrem na natureza

Zeólitas	Fórmula Química
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Estilbita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Phillipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na})_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Faujasita	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Chabasita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fonte: Adaptado de FLEISCHER, M.; MANDARINO, J.A. **Glossary of mineral species**. 6. ed. Utah: The Mineralogical Record Inc, 1995, 280 p.

Um aproveitamento dado a Natrolita envolve o amolecimento da água dura, onde há a troca dos íons de sódio (Na^+) pelo de cálcio (Ca^{2+}) da solução, consequentemente há uma mudança da fórmula química de $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A recuperação do mineral é dada com tratamento em salmoura (DANA; HURLBUT JR, 1981, p. 640). A Figura 5 ilustra a estrutura de uma zeólita do tipo Natrolita.

Figura 5 – Zeólita de estrutura Natrolita.



Fonte: Adaptado de IZA – International Zeolite Association. **Framework Type NAT**. Estados Unidos, 2014b. Disponível em: <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/mat_xrd.xml?-db=crystal_data&-lay=web&-max=25&STC=NAT&-find>. Acesso em: 09 fev. 2014b.

4.7 DIFERENÇAS ENTRE ZEÓLITAS DO TIPO FAUJASITA, SODALITA E NATROLITA

De acordo com os parâmetros de cela unitária, as arestas da estrutura Faujasita são maiores que da Sodalita e da Natrolita (SALMAN, 2006, p. 98).

A porosidade encontrada nas zeólitas pode ser expressa pelo termo de densidade de estrutura (FD), que é o número de átomos tetraedrais por $1,000 \text{ \AA}^3$. O FD está relacionado ao volume de poros e não reflete as dimensões de abertura destes (BNMNER; MEIER, 1989, p. 146).

Em se tratando do diâmetro máximo de uma esfera, a Sodalita permite a inclusão de $6,32 \text{ \AA}$ e a Faujasita de $11,24 \text{ \AA}$, ambos possuem arranjo cristalino cúbico. Enquanto a Natrolita possui um arranjo cristalino ortorrômbico com diâmetro máximo de esfera de $4,52 \text{ \AA}$ (FARO, 2011, p. 76).

A Faujasita é amplamente utilizada como catalisador e a Sodalita e Natrolita como peneiras moleculares devido as suas características (AUERBACH; CARRADO e DUTTA, 2003; VERMEIREN; GILSON, 2009).

A Tabela 8 mostra alguns exemplos das diferenças existentes entre as zeólitas de estrutura FAU, SOD e NAT.

Tabela 8- Características das zeólitas FAU, SOD e NAT

Parâmetros	Faujasita	Sodalita	Natrolita
Arestas (Å)	24,345	8,9561	13,850
FD	13,3	16,7	16,2
Volume (Å ³)	14428,77	718,38	1231,5
Arranjo Cristalino	Cúbico	Cúbico	Ortorrômbico
Diâmetro máximo da esfera dos poros maiores (Å)	11,24	6,32	4,52
Diâmetro máximo da esfera dos poros menores (Å)	7,35	2,53	2,99

Fonte: Adaptado de IZA – International Zeolite Association. **Framework Type SOD**. Estados Unidos, 2014a. Disponível em: <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/mat_xrd.xml?-db=crystal_data&-la=web&-max=25&STC=SOD&-find>. Acesso em: 09 fev. 2014a, IZA – International Zeolite Association. **Framework Type NAT**. Estados Unidos, 2014b. Disponível em: <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/mat_xrd.xml?-db=crystal_data&-lay=web&-max=25&STC=NAT&-find>. Acesso em: 09 fev. 2014b e IZA – International Zeolite Association. **Framework Type FAU**. Estados Unidos, 2014c. Disponível em: <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xml?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=FAU&-find>. Acesso em: 09 fev. 2014c.

Å = angström, FD = densidade de estrutura e Å³ = angström ao cubo

4.8 TÉCNICAS DE IMPREGNAÇÃO DE ZEÓLITAS SINTÉTICAS

A impregnação com diferentes metais visa melhorar as características do catalisador e sua funcionalidade. A troca iônica nas zeólitas ocorre com a impregnação com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, devido suas propriedades como: estrutura bem definida e cristalinidade (RIBEIRO; RODRIGUES, 2010, p. 45).

Três fatores são levados em consideração neste processo:

1) Capacidade de troca iônica (CTC) relacionado com a razão de Si/Al (Tabela 9), leva em consideração o cátion da zeólita e a quantidade de alumínio existente na estrutura (RIBEIRO; RODRIGUES, 2010, p. 46).

2) Cinética de troca, relacionado ao tempo necessário para que o cátion da estrutura seja deslocado a partir da movimentação do contra-íon até o sítio de troca.

Segundo Vaughan (1988, p. 27), as trocas ocorrem efetivamente entre 5 a 30 minutos em 20° a 80°C, sendo necessárias às vezes temperaturas elevadas e dias para que os cátions que se encontram em cavidades pequenas sejam totalmente trocados.

A variação na composição química e/ou as impurezas podem acarretar numa CTC diferente dos valores teóricos. Em geral, uma maior capacidade de troca iônica ocorre em baixas relações entre Si/Al (BRECK, 1974, p.2).

Tabela 9 – Razão entre Si/Al e a capacidade de troca de cátions, dado pelo número em miliequivalentes por grama (mEq.g⁻¹)

Zeólitas	Si/Al	mEq.g ⁻¹
Zeólita A	1,00 – 1,25	7,0
Zeólita X	1,00 – 1,50	6,4
Zeólita Y	1,50 – 3,00	5,0
Chabazita	1,60 – 3,00	5,0
Analcima	1,80 – 2,90	4,9
Erionita	3,00 – 6,50	3,8
Mordenita	4,10 – 5,00	2,6
Clinoptitrolita	4,25 – 5,25	2,6

Fonte: Adaptado de BRECK, D.W. **Zeolite Molecular Sieves**: Structure, Chemistry and Use. 1. ed. Londres: John Wiley and Sons, 1974. 4 p.

3) Seletividade do cátion, propriedade que pode ser alterada pela mudança da razão de Si/Al, em que a zeólita apresenta uma preferência por um determinado cátion. A alta seletividade para alguns íons está no fato da mesma apresentar facilidade em penetrar nos microporos das zeólitas devido ao tamanho de seu raio iônico (RIBEIRO; RODRIGUES, 2010, p. 45). Existem diferentes processos de impregnação.

No experimento de Pinto; Lencas (2010, p. 394), afim de obter um biodiesel que obedecesse os parâmetros da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), foram utilizadas zeólitas pertencentes ao grupo FAU, impregnadas com ferro e prata.

Para a impregnação com prata, foram misturados dentro de um *erlenmeyer*, 2,5 g de NaY, 3,65 g de nitrato de prata (Ag(NO₃)₂) e água destilada até completar 100 ml de solução. Em seguida o sistema foi submetido à temperatura de 60°C por 24 horas em agitação. Após esse tempo, a solução foi filtrada a vácuo e colocada em uma estufa para secar em temperatura de 100°C por 20 horas. O mesmo procedimento foi realizado para a impregnação com ferro, com a única diferença que a quantidade de sal utilizado foi de 2,7 g.

A Tabela 10 mostra o diâmetro médio de poros de algumas zeólitas e o cátion trocável.

Tabela 10 – Diâmetro médio dos poros e o(s) cátion(s) trocável(is)

Zeólita	Diâmetro do poro (Å)	Cátion Trocável
X	7,4	Na
Y	7,4	Na
A	3,0	Na
A	4,0	K, Na
A	5,0	Ca,Na
Chabazita	4,0	Na, K,Ca, Mg
Clinoptilolita	4,0 x 5,0	Na, K, Ca, Mg
Mordenita	6,0 x 7,0	Na
Philipsita	3,0	Na, K, Ca, Mg
Analcima	2,6	Na

Fonte: Adaptado de BRECK, D.W. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use**. 1. ed. Londres: John Wiley and Sons, 1974. 4 p.

Na metodologia de Malvesti et al. (2009, p. 1493), as zeólitas de estrutura FAU e Beta (β), foram impregnadas com íons Zn^{2+} a partir de cloreto de zinco ($ZnCl_2$).

O material foi impregnado com diferentes concentrações de íons Zn^{2+} (0,5%, 1% e 5%), em reações de 4 horas com temperatura de 80°C. Logo após esse período, os materiais foram submetidos a uma temperatura de 110°C por 12 horas para secagem.

Outra metodologia, utilizou a zeólita do tipo NaX, impregnando-a com óxido de bário (BaO) a partir de nitrato de bário ($BaNO_3$). Neste caso, o teor de bário em massa foi de 5%, a zeólita foi colocada dentro de um recipiente juntamente com a solução de $BaNO_3$ e submetido a uma temperatura de 80°C por 1 hora em agitação. Após esse período esperou-se evaporar a fase líquida e o sólido foi submetido a uma temperatura de 110°C por 4 horas e depois foi calcinada, com o objetivo de transformar $BaNO_3$ em óxido de bário (BaO) (SILVA; SILVA e RODRIGUES, 2004, p. 1).

4.9 OCORRÊNCIA DE ZEÓLITAS NA NATUREZA

De acordo com Luz (1995, p. 12), as zeólitas encontradas na natureza são formadas a partir da precipitação de fluidos da alteração de vidros vulcânicos ou mesmo de origem hidrotermal. Entretanto, Monte; Resende (2005, p. 670) descrevem que sua gênese é bem mais ampla, com ocorrência em ambientes geológicos de grande variação litológica, de fatores ambientais externos e internos atuantes e da idade.

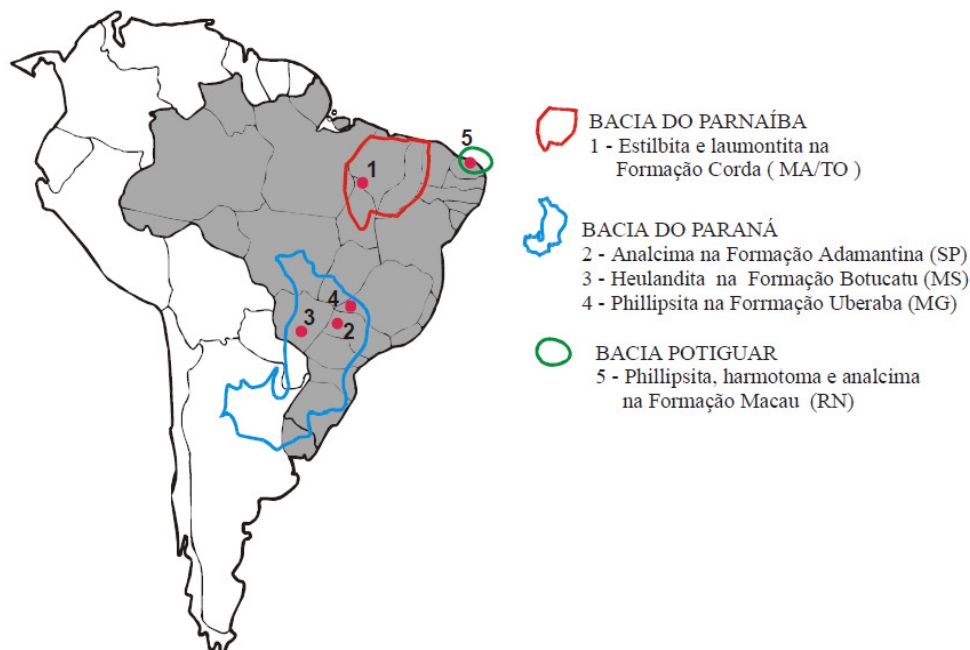
A literatura descreve ocorrência de zeólitas associados a outros minerais em fendas de rochas ígneas e em amígdalas em especial nas rochas vulcânicas básicas, porém é possível encontrá-las em rochas metamórficas de baixo grau, sedimentares e vulcano-sedimentares (HAY; SHEPPARD, 2001, p. 230).

Uma classificação foi proposta envolvendo as possibilidades de formação de zeólitas na natureza por Gottardi (1989, p. 483):

- Diagenese de Baixo Grau, envolvendo os sistemas de lençóis freáticos, hidrogeológicos e de solo;
- Ocorrência em basaltos e geodos, devido à dissolução de material vítreo e posteriormente a formação de zeólitas;
- Gênese Hidrotermal, associados à atuação tardia dos processos hidrotermais em pegmatitos, ocorrência em geodos e em veios em rochas ricas em feldspato, áreas com processos geotermiais e depósitos hidrotermais;
- Gênese Magmática, relacionada à possibilidade de formação de certas zeólitas a partir da fusão de silicato.

No Brasil, a maior variedade e quantidade de zeólitas são encontradas na Formação Corda na Bacia do Parnaíba (Figura 6), tendo em torno de 30 m de espessura e uma área de 1.000 km², caracterizados por zeólitas (Estilbita e Laumontita) em pacotes de arenitos fluviais e eólicos (RESENDE, 2002, p. 201).

Figura 6 - Principais ocorrências de zeólitas no Brasil.



Fonte: MONTE, M.B.M.; RESENDE, N.G.A.M. **Zeólitas Naturais**. 1 ed. Rio de Janeiro: CETEM/COPM, 2005, 699- 720p.

Outros potenciais locais de ocorrência de zeólitas é na Bacia do Paraná nas Formações Botucatu (Heulandita), Adamantina (Analcima), Uberaba e na Bacia de Potiguar com a Formação Macau (RESENDE; ANGÉLICA, 1997, p. 196).

Ainda na Bacia do Paraná, destacam-se a ocorrência de zeólitas associadas à dacitos amigdaloidais e basaltos da Formação Serra Geral (JANASI et al., 2007; MURATA et al., 1987).

Apesar da existência de potenciais depósitos para comercialização no território brasileiro, as zeólitas naturais não estão sendo prospectadas (MONTE; RESENDE, 2005, p. 718).

Em contrapartida, os estudos para síntese de zeólitas estão sendo desenvolvidas cada vez mais, pela possibilidade de obtenção de materiais com maior pureza, uniformidade (composição) e facilidade de modelar suas propriedades para aplicações específicas (BRAGA; MORGON, 2007; GRECCO; RANGEL e GONZÁLEZ, 2013).

De acordo com Resende (2002, p.130), as principais zeólitas naturais prospectadas são: Chabazita, Mordenita, Clinoptilolita e Philipsita.

Os relatórios de The U.S. Geological Survey - USGS (2014, p. 5) mostraram que o aumento ou a diminuição da produção das zeólitas está relacionado à demanda do mercado para sua utilização, por exemplo, na produção de ração para os animais, aplicações em construções (cimento), como gás adsorvente e tratamento de efluentes.

A Tabela 11 mostra os principais países produtores e sua produção de zeólitas entre o período de 2012 a 2013.

Tabela 11 – Produção de zeólitas em toneladas no período de 2012 e 2013

Produção de zeólitas em toneladas		
Países	2012	2013
China	2.000.000	2.000.000
Coréia do Sul	230.000	230.000
Eslováquia	85.000	Sem dados
Estados Unidos	74.000	75.000

Fonte: Adaptado de USGS – U.S. Geological Survey. **Zeolites Statistics and Information**, Estados Unidos, 2014. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/>>. Acesso em: 09 fev. 2015.

A falta de dados de produção no ano de 2013 na Tabela 11 e também de estimativa de reservas mundiais das zeólitas naturais está relacionado à ausência de publicação dos dados por parte das empresas (USGS, 2014, p.5).

4.10 ZEÓLITAS NO ESTADO DO PARANÁ

4.10.1 Ocorrência de Zeólitas entre Borrazópolis e Novo Itacolomy

Borrazópolis e Novo Itacolomy são cidades situadas ao norte do estado paranaense, nas quais foram descritas ocorrências de zeólitas como Analcima, Thomsonita e Chabazita em veios associados a basaltos e diabásios da Bacia do Paraná (MINEROPAR, 2010, p. 10).

Ambas as cidades se encontram no Grupo São Bento, aflorando em rochas da Formação Serra Geral e do Membro Nova Prata (MINEROPAR, 2013, p.30).

A Formação Serra Geral é caracterizada por pacotes espessos de rochas basálticas com variações texturais e químicas, ocorrendo litotipos ricos em sílica (dacitos, basaltos pórfiros, riolitos e riodacitos), reunidos com a denominação de Membro Nova Prata (MINEROPAR, 2002, p. 15).

São descritas na Formação Serra Geral próximo a Borrazópolis e Novo Itacolomy, basaltos maciços e amigdalóides associados a efusivas básicas toleíticas, afaníticos de cor cinza escura e com espessura continental (MINEROPAR, 2005, p. 25).

No Membro Nova Prata é descrita rochas ricas em sílica como: dacitos, riolitos, basaltos pórfiros e riodacitos.

De modo geral os basaltos encontrados nesta formação são de cor cinza escura, afanítica a fanerítica fina com espessura variável, textura intergranular ou intersetal e composto basicamente por plagioclásio com clinopiroxênios e como acessórios, apatita, quartzo, olivina, magnetita e seus produtos de alteração (LIMA et al., 2012; PEDRON, 2007).

Nas bordas dos derrames podem ser encontradas grandes quantidades de produtos de desvitrificação e matéria vítrea. Os *sills* e diques tem textura ofítica frequentemente, granulação grossa e são holocristalinos (CPRM, 2008, p. 12).

Trabalhos realizados pela Mineropar (2010, p. 27) apontam a ocorrência de zeólitas na estrada PR-453, entre a rodovia BR-272 e a cidade de Borrazópolis. A série de São Bento foi posteriormente denominada de Grupo São Bento, composta pelas formações Botucatu, Pirambóia e Serra Geral (Figura 7) (MINEROPAR, 2002; WHITE, 1908; JABUR, 1985).

- Topo: zona rica em material vítreo, presença de rochas do tipo olho de sapo, formados a partir do acúmulo de gases abaixo da lava de resfriamento. Essa concentração de gases induz a formação de bolhas que podem ou não ser preenchidas, originando respectivamente amígdalas e vesículas e apresentam bolsões de brechas de implosão nas regiões vesiculares, preenchidas por calcita, zeólitas, quartzo, clorita, calcedônia e clorofeita.

4.11 MÉTODO HIDROTÉRMICO

O método hidrotermal consiste na cristalização de materiais em soluções aquosas, em pressões acima de 100 kPa e temperatura em torno da temperatura crítica (temperatura acima da qual a solução existirá apenas na forma gasosa). Entretanto, pressões e temperaturas mais baixas estão sendo utilizadas com sucesso na síntese de uma grande variedade de produtos (WOJCIECH; SUCHANEK e RICHARD, 2006, p. 191).

Esta metodologia produz material em forma de pó com grande pureza, uniformidade na distribuição, tamanho das partículas e composição química, ao contrário de outras metodologias de síntese que necessitam de outros processos posteriores para alcançar as características e propriedades almejadas (GUASTALDI; APARECIDA, 2010, p. 1287).

O método hidrotérmico pode ser feito utilizando uma estufa ou por aquecimento por microondas ou mesmo pelo método mecânico-químico que utiliza conjuntamente surfactantes e um moinho para a obtenção de materiais com granulometria muito fina (CHAO et al., 2012 p. 72).

De acordo com Byung-Dong et al. (2011, p.8087), o método que utiliza microondas é a mais eficiente pela economia de energia, tempo de síntese e rendimento. Porém, em reações químicas heterogêneas de longo período, o monitoramento *in situ* é de difícil controle, pois a medição de temperatura em algumas partes do material sendo analisado não garante a verdadeira distribuição de calor como um todo (GRAEBIN; LIMA, 2005; JERMOLOVICIUS; SCHNEIDERMAN e SENISE, 2006).

4.12 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS

4.12.1 Difração de Raios X (DRX)

Segundo Correa; Wallau e Schuchardt (1995, p.48) é de extrema importância o estudo físico-químico das zeólitas produzidas ou mesmo modificadas, pois a presença de alguma impureza pode acarretar na alteração de suas propriedades.

A análise de difração de raios X permite que seja medido de forma quantitativa o grau de cristalinidade e pureza, caracterização da cela unitária e de forma qualitativa auxilia no estudo das formas cristalinas (GIANNETTO, 2000, p. 344).

Além disso, é possível acompanhar as mudanças de fase e estabilidade térmica com a utilização da técnica de DRX *in situ* (NORBY; CHRISTENSEN e HANSON, 1994, p.186).

Segundo Cunha; Novo (2006, p. 70), esta ferramenta de análise permite o estudo de materiais cristalinos fornecendo informações de estrutura, morfologia das ligações, composição química e fases presentes.

Esta técnica não destrutiva se baseia no mecanismo de interferência construtiva de raios X monocromáticos na amostra cristalina o qual se quer analisar. Tendo como princípio a geração de raios X através de um tubo de raios catódicos que a partir de um filtro gera radiação monocromática. A interação entre a amostra e os raios incidentes produz a interferência construtiva o qual obedece à lei de Bragg (eq. 1) (PADILHA, 2000, p.345).

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

(1)

Em que:

d = distância entre os planos atômicos considerados;

θ = ângulo de incidência do plano almejado;

n = número inteiro;

λ = comprimento de onda incidente.

Através do arranjo geométrico (geometria Bragg-Brentano), os raios X difratados são detectados possibilitando a obtenção do ângulo 2θ . Estas informações são tratadas possibilitando a construção de um difratograma que ajuda na identificação das fases na amostra que está sendo analisada.

O difratograma fornece informações de acordo com o ângulo 2θ e a intensidade em relação a distância interplanar.

A interpretação pode ser quantitativa através da análise de parâmetros estruturais e de fases feito com o uso de programas específicos ou de forma qualitativa através da consulta de um banco de dados cristalográficos (SHIMADZU, 2014, p. 7).

O tamanho médio do cristalito de um material pode ser determinado a partir da equação de Scherrer (eq. 2). As dimensões do cristalito podem influenciar no alargamento dos picos (CULLITY, 1978 e GOMES, 2010).

De acordo com Cullity (1978, p. 403) a equação para a determinação do tamanho médio do cristalito é dada por:

$$t = (k\lambda) / B \cdot \cos\theta_B$$

(2)

Em que:

t = tamanho médio do cristalito

k = constante

λ = comprimento de onda

B = largura a meia altura do pico

θ_B = ângulo de Bragg

A constante k pode ter seu valor entre 0,5 a 2,0, dependendo das dimensões do cristal (simetria, forma e distribuição) e o tipo de ajuste da largura integral. Em geral se considera o valor da constante, 0,9 admitindo que os cristalitos têm formas esféricas (CULLITY, 1978, p. 403).

4.12.2 Método de Rietveld

É uma análise desenvolvida por Hugo Rietveld, utilizado no estudo de materiais policristalinos. A partir de modelos matemáticos, permite a aproximação de parâmetros instrumentais e da amostra, para que possa descrever a forma do padrão da difração total (RIETVELD, 1967, p. 151).

Outra informação que pode ser fornecida por esta ferramenta é a quantificação de fases, caracterizada por meio da concentração em massa para uma determinada fase presente na amostra, quando se tem uma mistura de componentes (HILL; HOWARD, 1987, p. 470).

De acordo com Rietveld (1967, p. 152), o método se baseia no ajuste ponto a ponto das intensidades calculadas (y_i^{cal}) e geradas experimentalmente (y_i^{obs}) a partir de um padrão de modelo cristalino e dados como efeitos óticos de difração. Esses fatores são inseridos no modelo e refinados com o método dos mínimos quadrados com o objetivo de minimizar o resíduo S_y (função residual).

No final do processo de refinamento são gerados parâmetros de estrutura (fator de ocupação, rede, largura à meia altura da reflexão e concentração) (FREITAS; LIMA e COUCEIRO, 2011; RIETVELD, 1967).

A avaliação da eficácia do ajuste é feito pelo monitoramento dos R's, (fatores de confiança), porém os parâmetros estatísticos mais significativos são R_{wp} (fator de peso padrão) e R_{exp} (fator esperado) (RIETVELD, 1967, p. 152).

De acordo com Alves et al. (2008); Freitas; Lima e Couceiro (2011) uma boa qualidade de refinamento apresentará um fator de qualidade (s) entre o intervalo de 1,65 – 2,04, para o fator de estrutura (RF^2) em torno de 9% e do índice de discordância (R_{wp}) aproximadamente de 19%.

Na literatura são descritos diversos programas computacionais para o refinamento pelo Método de Rietveld, entre eles, por exemplo: DBWS (BLEICHER; SASAKI e SANTOS, 2000, p.1170), Rietan (IZUMI; IKEDA, 2000, p. 200) e GSAS (TOBY, 2001, p. 211).

4.12.3 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

É uma técnica que fornece informações quanto à quantidade de substâncias orgânicas, hidratação do material, transformação de fase e perda de massa durante o processo de variação de temperatura (MONTES et al., 1990, p. 6434).

De acordo com Skoog; Holler e Nieman (2002, p. 740), esta técnica de análise destrutiva permite o monitoramento da variação de massa da amostra em função do tempo ou temperatura. Seu funcionamento acompanha o comportamento de agregação ou perda de massa durante a variação de temperatura.

O aspecto das curvas de TG/DTG pode ser influenciado por parâmetros instrumentais (aquecimento, atmosfera e o tipo de forno) ou relacionados às características da amostra (dimensões da partícula, quantidade, condutividade térmica, grau de compactação, solubilidade dos gases liberados entre outros) (MATOS; MERCURI e BARROS, 2009, p. 56).

As curvas termogravimétricas fornecem informações da estabilidade térmica, composição da amostra, do composto intermediário que pode ser formar ou mesmo de resíduos se houver (WENDLANDT, 1964, p. 454).

O tipo de atmosfera empregada na análise de termogravimetria dependerá do que será analisado. Por exemplo, nos estudos de oxidação com a temperatura, são utilizados oxigênio ou ar e para avaliação da decomposição térmica se utiliza gás inerte para apenas os efeitos da temperatura sobre a amostra sejam verificados (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002, p. 247).

4.12.4 Análise de Espectrofotometria de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Segundo Bunaciu; Hassan e Fleschin (2010); Fatobene (2008); Leite; Rogerio (2012), esta técnica permite a medição da intensidade de transmissão e absorção de luz infravermelha que afeta a vibração e rotação das moléculas presentes na amostra.

A técnica leva em consideração o fato que as ligações químicas das amostras possuem frequências com vibrações específicas, que correspondem a níveis de energia vibracional da molécula (MELO; SANTOS e CAMPOS, 2008, p. 4). A absorção na região do infravermelho acontece quando a frequência da radiação multiplicada pela constante de Planck (h) apresenta o mesmo valor da diferença de energia entre os dois estados vibracionais (eq. 3).

$$E = h \cdot \nu$$

(3)

Em que:

$\nu = c/\lambda$, (c = velocidade da luz/ λ = comprimento de onda da luz)

E = energia entre dois níveis vibracionais

h = constante de Planck

Segundo SALA (2008, p. 246), no processo haverá uma ressonância entre a diferença da radiação eletromagnética e dos níveis de energia da molécula. Assim, para a absorção da luz incidente, a vibração deve variar o momento de dipolo da molécula na qual a frequência de vibração deste momento coincida com a frequência incidente.

Com a análise de espectrofotometria de absorção na região do infravermelho é possível a identificação de grupos funcionais presentes na amostra, a partir da identificação das frequências de vibrações de deformação ou estiramento nas moléculas (SILVERSTEIN; BASSLER e MORRILL, 1994, p. 68).

As vibrações das estruturas das zeólitas apresentam bandas típicas na região do infravermelho distante e médio. As bandas características estão entre 1250 - 950 cm^{-1} , 790-650 cm^{-1} e 500 - 420 cm^{-1} , indicando respectivamente o modo de estiramento assimétrico ($\leftarrow\text{OTO}\leftarrow$), estiramento simétrico ($\leftarrow\text{OTO}\rightarrow$) e de deformação angular (T - O) do tetraedro TO_4 . Da mesma forma as bandas entre 650 - 500 cm^{-1} estão associados às vibrações das ligações externas (vibrações dos anéis duplos, de quatro, cinco ou seis tetraedros) (OJHA; PRADHAN e SAMANTA, 2004, p.560).

4.12.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

É uma técnica que permite analisar a morfologia e a distribuição das partículas (CORREA; WALLAU e SCHUCHARDT, 1995, p. 48).

A análise feita por MEV tem como base a emissão de elétrons com alta energia que passa pela superfície da amostra através de bobinas defletoras originando imagens a partir deste processo de varredura (geração de elétrons secundários e retroespalhados) (SIGLE, 2005, p. 301).

Os elétrons secundários de elevada energia permitem uma melhor resolução das imagens pela proximidade com a superfície da amostra. Enquanto os elétrons retroespalhados fornecem uma menor resolução de imagem (BOGNER et al., 2007, p. 400). A qualidade de resolução de um microscópio eletrônico de varredura está relacionada basicamente as imperfeições da lente e fonte de elétrons. As imperfeições da lente provocam distorções na imagem e a nitidez se dá devido ao efeito de contraste gerado por diferentes regiões de massa-densidade da amostra além da difração de elétrons (BOGNER et al., 2007; VERNON, 2000).

4.12.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise por espectroscopia de energia dispersiva permite a determinação da composição química pontual do material. Esta ferramenta ajuda na caracterização dos elementos químicos e sua distribuição nas amostras (MALISKA, 2012, p. 7).

De acordo com Josa; Castellano e Bertolino (2013, p. 35), o funcionamento se baseia na emissão de um feixe de elétrons que incide na amostra, os átomos que estão mais externos e os íons constituintes são excitados, alterando seus níveis energéticos. Ao retornarem para seu nível inicial, liberam a energia absorvida que é emitida na forma de fóton com comprimento de onda no espectro de raios X. Dessa forma a energia do fóton de raios X emitido ou íons é registrada pelo detector na câmara do MEV. Como cada átomo possui fótons com energias distintas é possível caracterizar os elementos químicos presentes na amostra no ponto de incidência do feixe.

4.12.7 Análise de Fisissorção de Nitrogênio

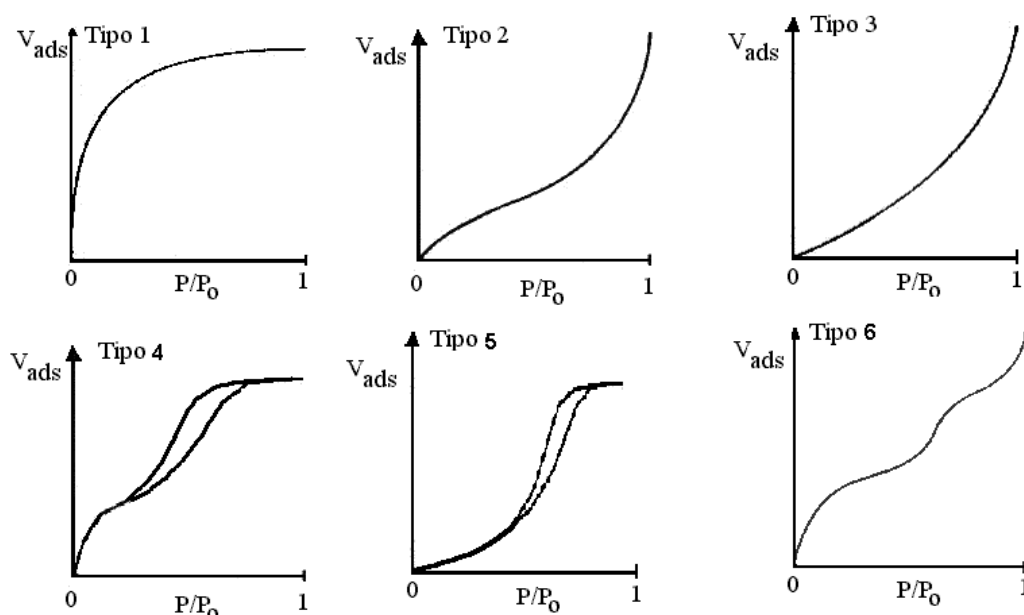
A partir da adsorção/dessorção de gases como oxigênio, argônio e nitrogênio, obtêm-se informações quanto à estrutura porosa, sua acessibilidade e área específica (CORREA; WALLAU e SCHUCHARDT, 1995, p. 47).

De acordo com Cerutti (2007, p. 143), as isotermas de adsorção/dessorção levam em consideração o comportamento de um sólido em equilíbrio, sobre temperatura constante e relaciona este fato a relação entre a quantidade molar de gás adsorvido ou desorvido em função da pressão do gás. O formato da isoterma dependerá do tipo de poro do sólido.

A isoterma de adsorção/dessorção é obtida a partir de uma amostra que é colocada em um compartimento evacuado e mantido em uma temperatura constante com um gás inerte. A pressão dentro do compartimento é registrada com o tempo e decai até um valor fixo (pressão de equilíbrio). A quantidade de gás removido da fase livre da amostra é o gás adsorvido (V_a) e a pressão expressa como relativa (P/P_o) em que, P é a pressão real do gás e P_o é a pressão do vapor de gás. A isoterma gerada é um gráfico de quantidade adsorvida/dessorvida em função da pressão de equilíbrio (P/P_o) (ADAMSON; GAST, 1990, p. 754).

De acordo com Yang; Takahashi e Yang (2003, p. 6237), a classificação BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller), Figura 8, relaciona as isotermas de adsorção/dessorção com as características dos poros:

Figura 8 – Classificação BDDT, relaciona as isotermas de adsorção/dessorção com as características dos poros do sólido.



Fonte: Adaptado de YANG, R.T.; TAKAHASHI, A.; YANG, F.H. New Sorbents for Desulfurization of Liquid Fuels by π -complexation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Estados Unidos, v.40, s/n, p.6236-6239, fev. 2003.

Segundo Yang e colaboradores (2003, p. 6237), a isoterma do tipo 1 é típica de sólidos microporosos em que a quantidade adsorvida tende a um valor máximo quando P/P_o

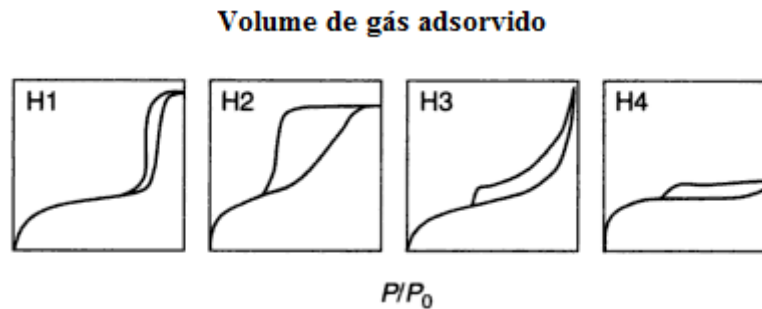
tende a 1. O tipo 2 é típico de materiais sólidos macroporosos ou com nenhuma porosidade, correspondendo a adsorção em camadas múltiplas sobrepostas.

O tipo 3 é característico da interação adsorbato-adsorvente. A isoterma do tipo 4 pode ser visto em sólidos mesoporosos e do tipo 5, semelhante ao do tipo 3, típico de fracas interações adsorbato-adsorventes.

E por fim, a isoterma do tipo 6, rara, ocorre apenas em sólidos com superfície parcialmente uniforme e que não tenham superfície porosa.

O estudo das histereses das isotermas de adsorção/dessorção permite determinar a geometria do poro do material de acordo com a classificação da IUPAC (Figura 9) (BOER, 1958 e OLIVEIRA, 2010).

Figura 9 – Classificação de histereses da IUPAC baseada na classificação de Boer.



Fonte: Modificada de OLIVEIRA, V.M. **Estudo da porosidade e pelotas de minério de ferro para altos-fornos através de adsorção física**. 100f. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

De acordo com Boer (1958); Oliveira (2010), as histereses da Figura 9 indicam:

- Histerese H1, comum a materiais com poros regulares, apresenta geometria cilíndrica ou poliédrica com extremidades abertas;
- Histerese H2, materiais com poros cilíndricos podendo ser abertos e fechados com estrangulações, geometria é do tipo garrafa;
- Histerese H3, presença de poros com formato de cunha, cones ou placas paralelas;
- Histerese H4, materiais em que a morfologia dos poros não é definida, o raio do poro é menor que 1,3 nm.

Para a determinação da distribuição do tamanho dos poros, Barrett, Joyner e Halenda (1951, p. 374) propuseram um método matemático denominado BJH no qual é utilizada a equação de Kelvin (equação 4) (WEBB; ORR, 1997, p. 3):

$$\ln(P/P_0) = -(2\gamma M_v \cos\theta / RTr_m) \quad (4)$$

Onde:

P = pressão crítica de condensação

γ = tensão superficial do líquido

M_v = volume molar do adsorvato

θ = ângulo de contato entre o sólido e a fase condensada

r_m = raio de curvatura médio do menisco do líquido

O método matemático de BJH assume o progressivo esvaziamento dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. É um método que pode ser aplicado no ramo de adsorção ou de dessorção da isoterma, portanto que a diminuição da pressão comece do ponto onde os poros são considerados totalmente preenchidos, em geral para P/P_0 de 0,95 ou uma pressão de 95% da pressão de saturação (BARRETT; JOYNER e HALENDA, 1951, p.374).

No BJH é considerado um modelo geométrico (poros cilíndricos) que permite transformar o volume e comprimento do núcleo em respectivamente no volume e tamanho do poro. Dessa forma é possível obter informações da distribuição dos tamanhos dos poros (SOUZA, 2005, p. 4).

4.12.8 Análise Qualitativa e Quantitativa de Basicidade

A análise qualitativa de basicidade e acidez permite determinar a basicidade de uma amostra a partir da mudança de coloração da solução indicadora em contato com o material.

A Tabela 12 lista algumas soluções indicadoras com as cores indicando os meios ácido e básico.

Tabela 12 – Indicadores de Hammett em meio ácido e básico

Indicadores	Meio Ácido	Meio Básico
Amarelo de metilo	Vermelho	Amarelo
Vermelho neutro	Vermelho	Amarelo
Azul de timol	Amarelo	Azul
Fenolftaleína	Incolor	Rosa
2,4 – Dinitroanilina	Amarelo	Vermelho
4 - Nitroanilina	Amarelo	Laranja

Fonte: Adaptado de SILVA, L.C.A. **Argilas modificadas para uso como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação**: efeito da composição química das argilas. 2013. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2013.

A técnica se baseia na titulação de uma amostra sólida utilizando soluções indicadoras de Hammett como: amarelo de metilo, vermelho neutro, azul de timol, fenolftaleína, 2,4-dinitroanilina e 4-nitroanilina, que ao chegar ao ponto de viragem ocorre a mudança de coloração indicando a basicidade do material (HAMMETT; DEYRUP, 1932; SILVA, 2013).

A análise quantitativa de basicidade utiliza a técnica de titulação, solução metanólica de ácido benzoico para criar condições mais próximas do uso do catalisador na reação de transesterificação e soluções indicadoras de Hammett que permitem determinar os sítios básicos nas amostras juntamente com a utilização das seguintes equações (5) e (6) (SILVA, 2013, p. 833):

$$C_{H+} = C_{ab} \times V_g$$

(5)

$$B = (C_{H+}/M)$$

(6)

Em que:

C_{H+} = Quantidade de matéria de ácido no volume de solução usado na titulação (mol.L⁻¹)

C_{ab} = Concentração da solução metanólica de ácido benzóico (mol.L⁻¹)

V_g = Volume de solução gasta na titulação (L)

M = Massa da amostra o qual será determinado a basicidade (g)

B = Basicidade da amostra (mmol. g⁻¹)

Após o cálculo de basicidade da amostra em mol.g⁻¹ utilizando as equações (5) e (6) os resultados foram comparados com os intervalos denominado de pK_{BH} , na seguinte ordem: $pK_{BH} = 3,3$ (amarelo de metilo), $pK_{BH} = 6,8$ (vermelho neutro), $pK_{BH} = 8,8$ (azul de timol), $pK_{BH} = 9,8$ (fenolftaleína), $pK_{BH} = 15$ (2,4 – dinitroanilina) e $pK_{BH} = 18,4$ (4- nitroanilina), a soma dos sítios básicos obtidos por essa comparação fornece informações dos sítios básicos totais (SILVA, 2013, p. 833).

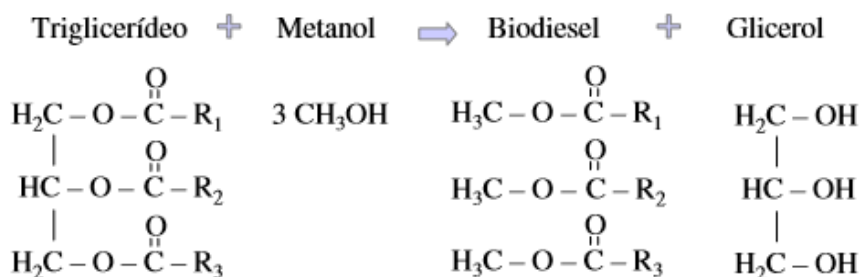
Além disso, há outras técnicas para caracterização da densidade dos sítios e sua distribuição de força como o caso da dessorção de amônia com programação de temperatura (TPD/NH₃) que utiliza o gás amônia para ser quimissorvido para determinação dos sítios ácidos e a dessorção de dióxido de carbono com programação de temperatura (TPD/CO₂) em

que o gás quimissorvido é o dióxido de carbono para caracterização dos sítios básicos da amostra, porém a metodologia mais utilizada ainda é por titulação de indicadores de Hammett por ser uma técnica mais simples (ALVARENGA, 2013; BENVINDO, 2006).

4.12.9 Catálise Homogênea e Heterogênea na Produção de Biodiesel

O processo químico responsável pela transformação de um óleo vegetal em biodiesel é denominado de reação de transesterificação (Figura 10), em que o triglicerídeo em presença de um álcool (metanol ou etanol), reage formando respectivamente ésteres metílico ou etílico, dando origem ao biodiesel e glicerol (ENCINAR et al., 2011; SILVA; NETO, 2013).

Figura 10 – Reação de transesterificação na catálise homogênea com metanol produzindo biodiesel e glicerol.



Fonte: Adaptado de ENCARNACÃO, A.P.G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**. 2008. 144 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Departamento de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

A Figura 10 ilustra a reação de transesterificação na catálise homogênea o triglicerídeo reage com três moléculas de metanol, dando origem a um éster alquílico (biodiesel) e um co-produto (glicerol) (VIEIRA, 2011, p. 123).

Segundo Cordeiro et al. (2011, p.478), a reação de transesterificação ocorre a partir de consecutivas reações reversíveis na qual a primeira etapa, uma molécula de álcool reage com o triglicerídeo formando uma molécula de éster de ácido graxo e diglicerídeo. Na etapa seguinte o diglicerídeo reage com outro álcool produzindo a segunda molécula de éster e monoglicerídeo. Por fim, o monoglicerídeo reage com a última molécula de álcool, gerando glicerina e éster de ácido graxo.

Na catálise homogênea os reagentes mais empregados são os hidróxidos de metais alcalinos como o hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) (GHESTI, 2006, p. 8).

Em reações de transesterificação na catálise heterogênea, os reagentes e produtos estão na fase líquida enquanto o catalisador está na fase sólida. Isso facilita a separação do catalisador no final da reação, podendo ser feita por filtração (DIAS; FERREIRA e CUNHA, 2012, p. 469).

Como exemplos dos principais catalisadores heterogêneos empregados em reações de transesterificação, podem ser citados: óxidos metálicos, sais inorgânicos, zeólitas, resinas de troca iônica e compostos de coordenação (CORDEIRO et al., 2011, p. 348).

A interação que pode ocorrer entre o catalisador e os reagentes é conhecida como adsorção e esta pode ser dividida em física ou química (VIOMAR, 2013, p. 74).

A adsorção física ou de Van der Waals, por apresentar forças de atração mais fracas não modifica a química das moléculas, porém na adsorção química ou quimissorção, há o rompimento e formação de ligações químicas, condições para que ocorra a catálise heterogênea (ATKINS; PAULA, 2006, p. 1072).

Segundo Le Page (1978); Silva; Rodrigues e Nono (2008), durante a reação de uma catálise heterogênea, as etapas envolvidas são:

- 1º) Difusão dos reagentes
- 2º) Adsorção dos sítios ativos existentes na área superficial do catalisador
- 3º) Reação química
- 4º) Processo de dessorção dos produtos encontrados na superfície
- 5º) Processo de difusão dos produtos

Dentre as etapas envolvidas na catálise heterogênea, as de difusão são de caráter físico em que ocorre a transferência das moléculas dos poros para a superfície e vice-versa. Enquanto os demais processos são de natureza química.

De acordo com Lohse (1945, p. 175), a velocidade de reação assim como os processos reacionais vistos na superfície de contato neste tipo de catálise depende basicamente dos seguintes fatores:

- presença de reações que ocorram lateralmente ou de forma paralela;
- natureza das forças reativas do solvente e do reagente;
- processos como: adsorção, deformação, isomerização, organização espacial, etc;
- taxa de decréscimo do calor de formação e de energia livre;
- período de contato dos produtos de reação.

Os sítios ácidos ou básicos responsáveis pela eficiência do catalisador são áreas de grande densidade de carga formada na superfície do catalisador, pelos óxidos não estequiométricos (DI SERIO et al., 2008; SANTOS, 2007).

Segundo Luna; Schuchardt (2001, p. 888), os sítios ativos são regiões em que ocorrem a adsorção química dos reagentes e dão início as reações de catálise. Dependendo da composição, esses sítios podem ter um comportamento ácido ou mesmo de uma base de Lewis.

A definição de Lewis descreve que uma substância ácida como receptora de par de elétrons enquanto a base é doadora do par de elétrons, podendo dessa forma classificar os catalisadores (CARDOSO, 2008; CORDEIRO; RAMOS, 2010).

A propriedade catalítica destes materiais está relacionada aos sítios básicos de Lewis e ácidos de Brønsted-Lowry (MORENO; RAJAGOPAL, 2009, p. 540).

Os prótons, vindos de sólidos que contém acidez de Brønsted-Lowry, podem protonar a carbonila de triglicerídeos e/ou ácidos graxos, formando carbocátions. Estes são submetidos a um ataque nucleofílico de alcoóis utilizados na reação de esterificação e/ou transesterificação, formando monoésteres graxos (CORDEIRO et al., 2011, p. 352).

A reação de transesterificação pode ser catalisada por ácidos (ácido sulfúrico, ácido clorídrico, zeólitas de caráter ácida), bases (KOH, NaOH, carbonatos e zeólitas básicas) e enzimas. O caráter ácido ou mesmo básico da zeólita é dado pela proporção de alumínio e silício em sua composição, em que uma maior quantidade de alumínio em relação ao silício, fornecerá um material de elevada basicidade (MEIER, 2007, p. 98).

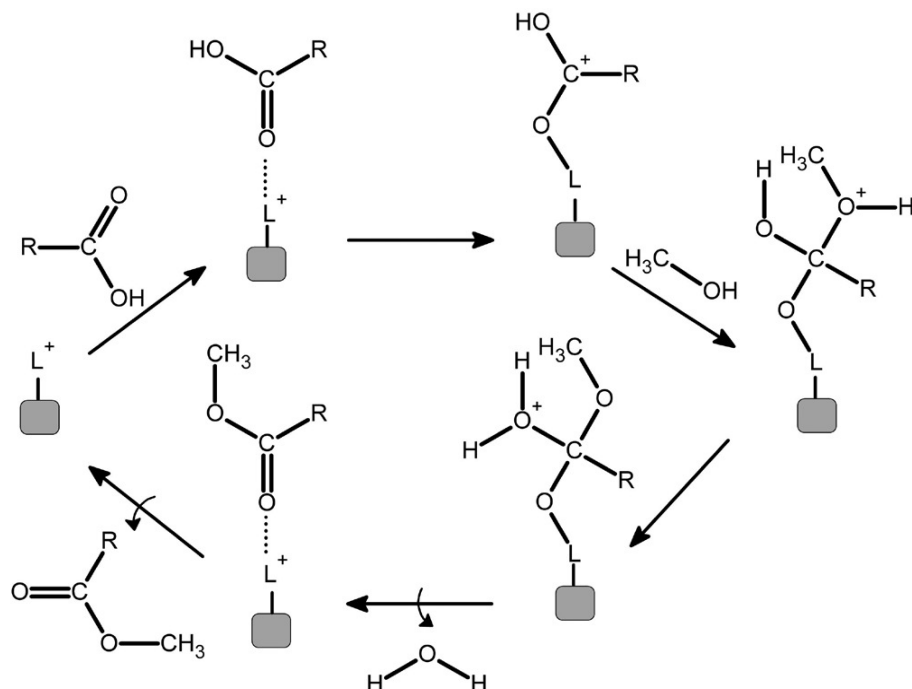
Em uma reação de transesterificação básica, sua eficiência aumenta com a maior quantidade de sítios básicos em sua superfície, em contrapartida na ácida, está relacionado à sua acidez superficial (MBARAKA et al., 2003, p. 331).

A Figura 11, é o esquema de uma reação de transesterificação em que R é o radical do ácido graxo e o L é o sítio ácido de Lewis, proposto por Cordeiro et al., 2011, após uma revisão sobre catalisadores heterogêneos.

De acordo com Cordeiro et al. (2011, p.478), pode ser observado no mecanismo da Figura 10, que na superfície do catalisador as moléculas de ácidos graxos são absorvidas.

Há um acréscimo de densidade de carga positiva no carbono carbonílico, devido à interação ácido-base entre o metal presente no catalisador e o par de elétrons do átomo de oxigênio carbonílico existente no ácido graxo, gerando um ataque nucleofílico no par de elétrons da hidroxila alcoólica e formação de um intermediário de estrutura tetraédrica, este por sua vez elimina uma molécula de água. O monoéster graxo gerado permanece adsorvido na área superficial do catalisador. E a dessorção do monoéster, acarreta em um catalisador com superfície livre para os próximos ciclos catalíticos que possam ocorrer.

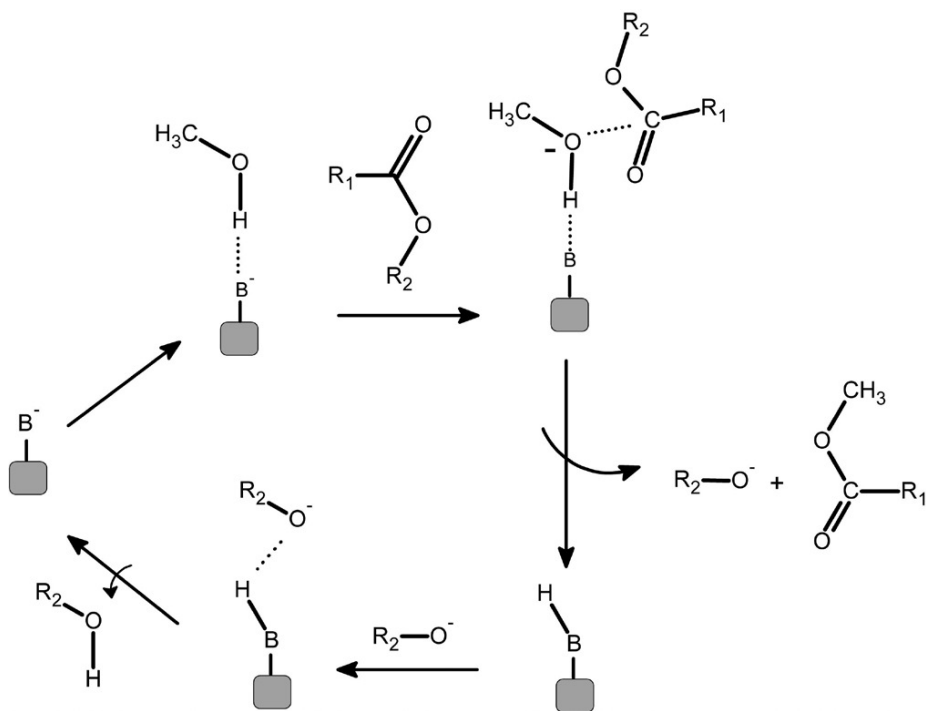
Figura 11 - Mecanismo de reação de transesterificação utilizando um sítio ácido de Lewis em meio heterogêneo. Em que L é o sítio ácido de Lewis e R é o radical pertencente ao ácido graxo.



Fonte: CORDEIRO, C.S.; SILVA, F.R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L.P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 477-486, jan. 2011.

A Figura 12 ilustra o mecanismo de transesterificação utilizando um catalisador heterogêneo de caráter básico, em que B é o sítio básico de Lewis e R₁ e R₂ são os radicais.

Figura 12 - Mecanismo de reação de transesterificação utilizando um sítio básico de Lewis em meio heterogêneo. Em que B é o sítio básico de Lewis e R₁ e R₂ são os radicais.



Fonte: CORDEIRO, C.S.; SILVA, F.R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L.P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 477-486, jan. 2011.

A reação ácido-base estimula o ataque nucleofílico entre o par de elétrons do átomo de oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, gerando um intermediário de estrutura tetraédrica que origina um íon alcóxido e outra molécula de éster. Esse alcóxido retira um próton da superfície do catalisador, com a geração de outra molécula de álcool, recuperando assim um sítio básico do sólido catalítico, que fica disponível para um novo ciclo de catálise (CORDEIRO et al., 2011, p. 478).

De acordo com Encarnação (2008, p.143), em geral é utilizado álcool em excesso para a formação de uma fase separada de glicerol e deslocar o equilíbrio para um rendimento máximo de biodiesel. Com as análises feitas por Bournay et al. (2005); Rodrigues, 2007, a glicerina formada na catálise heterogênea chega a ser mais pura e límpida que a da catálise homogênea.

A Tabela 13 mostra sucintamente as vantagens e desvantagens da utilização de catalisadores homogêneos e heterogêneos.

Tabela 13 – Vantagens e desvantagens da utilização de catalisadores homeogêneos e heterogêneos

Catálise Homogênea		Catálise Heterogênea	
Vantagens	Desvantagens	Vantagens	Desvantagens
Rendimento elevado	Custos altos na separação e recuperação do catalisador	Facilidade de separação do catalisador e produto	Seletividade baixa
Catalisador mais barato	Problemas de corrosão em algumas reações em que o catalisador é um solvente ácido	Vulnerabilidade à contaminação	Atividade menor
Facilidade de execução das etapas envolvidas (parâmetros reacionais: temperatura e pressão)	Possibilidade de contaminação do produto pelo catalisador ou pelos resíduos formados durante o processo	Maior estabilidade	Menor reprodutibilidade
Praticamente todas as moléculas de catalisador são utilizadas	Sensíveis a presença de oxigênio e umidade	Regeneração fácil	Complexidade cinética maior

Fonte: Adaptado de RUSSEL, J. B. **Química Geral**. São Paulo: Makron Books, 1994, v.2, 1268p., SATO, C.A. **Síntese e heterogeneização de complexos de paládio**. Aplicação em reações de acoplamento C-C. 2007. 70f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química Inorgânica. Universidade Estadual de Campinas, 2007, SILVA, J.B.; RODRIGUES, J.A.J. e NONO, M.C.A. **Caracterização de Materiais Catalíticos**. 1 ed. São José dos Campos: INPE, 2008, 71p.

De acordo com os métodos ABNT NBR 15764 e EN 14103 da ANP o teor de éster mínimo em massa para se ter biodiesel é de 96,5%. Abaixo desse valor significa que os compostos não terminaram a reação de transesterificação completamente ou mesmo houve contaminação (ANP, 2014, p.1).

Para o controle de qualidade do biodiesel sintetizado por catálise homogênea ou heterogênea certas análises são estipuladas pela ANP (LOBO; FERREIRA e CRUZ, 2009, p. 1600), por exemplo:

- massa específica, relacionada diretamente a estrutura molecular do biodiesel. Em que um maior comprimento da cadeia carbônica do alquíéster proporciona uma maior densidade e vice-versa;
- número de cetanos, relacionada à qualidade da ignição do combustível, onde o maior número de cetanos proporciona um menor tempo de ignição;
- viscosidade cinemática, tende a aumentar com o tamanho da cadeia carbônica e grau de saturação, pode alterar o processo de queima do biodiesel na câmara de combustão do motor, ocasionando deposição de resíduos;
- índice de acidez, importante na estocagem, sua variação pode indicar a presença de água e proporcionar reações de saponificação, alterando a qualidade do biodiesel e comprometendo o funcionamento de motores automobilísticos;
- estabilidade oxidativa, relacionada ao grau de instauração dos alquilésteres presentes no biodiesel que varia de acordo com a matéria-prima utilizada. Um maior número de insaturações ocasiona a degradação de moléculas do biodiesel (térmica ou oxidativa), formando produtos insolúveis que causam entupimento do sistema de injeção de combustível dos motores;
- ponto de fulgor, a mínima temperatura em que é observada a liberação de vapores líquidos suficientes para formar uma mistura inflamável com o ar.

4.12.10 Uso das Zeólitas como Catalisadores na Produção de Biodiesel

Os experimentos de Carmo et al. (2009, p. 466), utilizaram como catalisador a zeólita sílico-alumino-fosfato (SAPO) para a produção de biodiesel, a razão de metanol:óleo foi de 1:60 em temperatura de 180°C com rendimento de 67%.

Para o procedimento adotado por Leite et al. (2010, p. 1), utilizando zeólita KL dopada com nitrato de potássio como catalisador, em temperatura de 160°C com tempo de

reação de 2 horas e proporção de óleo:metanol (1:9) e 2% (m/m) de catalisador, obteve como melhor rendimento uma conversão de 59%.

Utilizando-se uma razão molar de 6:1 (metanol:óleo) e 3% (m/m) de catalisador, em temperatura de 200°C em reação de 4 horas, foi observado um rendimento em torno de 70% de estéres (JIPUTTI et al., 2006, p. 63).

Para o caso de Karmee; Chadha (2005, p. 1427), ao utilizar a razão molar de metanol:óleo (10:1) e catalisador a zeólita H β (11,5% (m/m)), em temperatura de 120°C por 24 horas foi obtido 59% de taxa de conversão de ésteres.

Na utilização de zeólita NaX impregnada com hidróxido de potássio (KOH), com proporção de metanol: óleo de 10:1, 3% (m/m) de catalisador e temperatura de 65°C por 8h, foi descrito um rendimento aproximado de 85,6% (XIE; HUANG e LI, 2007, p. 937).

4.12.11 Avaliação da Eficiência Catalítica na Reação de Transesterificação

4.12.11.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética (RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) é uma ferramenta amplamente utilizada em estudos para cálculo de conversão de óleo em biodiesel (COSTA NETO et al., 2004; GHESTI et al., 2007; KNOTHE, 2005).

De acordo com Gelbard et al. (1995, p.1248) a análise para determinação da taxa de conversão em ésteres alquílicos pode ser feito utilizando os valores das integrações das áreas dos picos do hidrogênio metoxílico ($\text{CH}_3\text{OCO}-$) e do metileno α -carbonílico ($-\text{OCOCH}_2-$), a partir da equação (eq. 7).

$$\text{Conversão (\%)} = [(2 \times A_1)/(3 \times A_2)] \times 100$$

(7)

Em que:

C = Taxa de conversão do óleo de soja em biodiesel em porcentagem

A_1 = área dos hidrogênios metoxílicos

A_2 = área dos hidrogênios do metileno α -carbonílico

São utilizados os sinais de 3,6-3,8 ppm e 2,3-2,4 ppm para a determinação da taxa de conversão da reação de transesterificação (CORDEIRO; RAMOS, 2010, p. 348).

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 EQUIPAMENTOS PARA A SÍNTESE HIDROTHERMAL

Para a síntese das zeólitas foi utilizado um equipamento constituído por uma camisa metálica no qual foi inserido um cilindro feito de teflon.

Esse sistema foi colocado dentro de uma estufa onde a temperatura foi controlada por um termopar ligado a uma ponteira e se manteve constante durante todo o período de síntese.

Os reagentes inseridos dentro do cilindro de teflon foram pesados em uma balança analítica digital eletrônica.

5.2 MATERIAIS PARA SÍNTESE DAS ZEÓLITAS

Para a síntese das zeólitas foram utilizados hidróxido de sódio micropérolas P.A. 100% da marca SYNTH, água ultrapura obtida do Complexo de Laboratório de Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (C-LABMU UEPG), aluminato de sódio (NaAlO_2) da empresa NALCO POMERODE-SC e sílica coloidal SICOL 40 fornecidos pela empresa UNAPROSIL.

5.3 SÍNTESE DAS ZEÓLITAS

Para a metodologia em que se variou a sílica coloidal foram utilizadas as quantidades de 32,8 mmol, 30,75 mmol e 28,67 mmol.

A sílica coloidal foi diluída em 10 mL de água ultrapura com 10,22 mmol de NaAlO_2 e 164,50 mmol de NaOH diluída em 50 mL de água ultrapura.

Para o aumento de NaAlO_2 foram utilizados as quantidades de 13,24 mmol e 13,74 mmol com 41,10 mmol de sílica coloidal diluída em 10 mL de água ultrapura e 164,50 mmol de NaOH diluída em 50 mL de água ultrapura.

Para os testes realizados com aumento do tempo de tratamento térmico (8, 12, 24 e 30 horas), as quantidades dos reagentes foram:

A) 164,50 mmol de NaOH dissolvido em 50 mL de água ultrapura;

B) 13,24 mmol de NaAlO_2 ;

C) 41,10 mmol de sílica coloidal diluída em 10 mL de água ultrapura.

Tanto na síntese das zeólitas na qual se variou apenas a quantidade de sílica coloidal e NaAlO_2 quanto na síntese que envolveu o aumento do tempo de tratamento térmico utilizaram o mesmo procedimento de preparo da zeólita (Figura 13).

60°C para a secagem, os materiais zeolíticos utilizados nos testes preliminares de conversão de óleo em ésteres alquílicos não foram previamente calcinados.

5.4 IMPREGNAÇÃO DA ZEÓLITA COM ÍONS Zn^{2+}

Para a impregnação das zeólitas com 3% e 9% de íons Zn^{2+} foi levado em consideração a metodologia de Pinto; Lancas (2010, p. 395).

Na impregnação com 3% e 9% de íons Zn^{2+} foram utilizadas respectivamente 0,23 g e 1,05 g nitrato de zinco para 1 g de zeólita Sodalita sintetizada e 100 mL de água ultrapura.

O sistema foi submetido à agitação magnética por 1 hora em temperatura de 80°C.

Logo após esse período, as zeólitas foram filtradas e secas em estufa a temperatura de 100°C por 4 horas.

5.5 TRABALHO DE CAMPO

Para a realização do trabalho de campo para a coleta de zeólitas naturais, foram feitos estudos de mapas geológicos e topográficos para identificação e correlação da zeólita com o ambiente de ocorrência e identificação de potenciais áreas de ocorrência.

A zeólita natural foi encontrada em local de fácil acesso na estrada PR-170 no km 156 em que liga a cidade de Borrazópolis a Novo Itacolomy ao norte do estado do Paraná.

Sua localização por GPS (*Global Position System*) é dada por: 22K 0445393/7364133, região pertencente ao Grupo São Bento, Formação Serra Geral (MINEROPAR, 2002).

A amostra de material zeolítico foi coletada, moída manualmente em um moinho de almofariz de ágata, peneiradas com uma peneira com abertura de 190 μm e caracterizadas quimicamente.

5.6 TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS SINTÉTICAS E NATURAIS

5.6.1 Análise de Difração de Raios X (DRX)

A análise por difração de raios X das amostras sintetizadas e a natural foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (C-LABMU UEPG).

Os materiais zeolíticos foram caracterizados utilizando a técnica do pó com o difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000 operando com tubo de cobre a 40 kV e

30 mA, obtendo-se um comprimento de onda característico de 0,15406 nm, com varredura para levantamento dos dados de 3° a 100° (2θ) e passo de $0,02^\circ$.

Foram utilizadas fendas de divergência e espalhamento de $1,0^\circ$ e fenda de recepção de 0,30 mm.

As amostras nas quais foram feitas a análise qualitativa de identificação de fases cristalinas foram submetidas ao modo de varredura contínua com velocidade igual a $2^\circ.\text{min}^{-1}$.

Posteriormente, os dados foram tratados com o software OriginPro versão 8.0, no qual foi realizado a identificação das fases presentes utilizando o banco de dados da *International Zeolite Association* (IZA) e a estimativa da porcentagem de quartzo (SiO_2), material amorfo e das fases zeolíticas, realizadas a partir do cálculo da área total dos picos de todas as fases presentes na amostra e comparando com as áreas dos picos referentes a cada fase para cada metodologia testada e para a zeólita coletada em trabalho de campo.

A determinação do tamanho médio do cristalito da zeólita foi realizada a partir da equação de Scherrer (eq. 2), na qual o valor de θ para o pico (111) da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita e (110) da Sodalita foram respectivamente, $3,08^\circ$ e $6,98^\circ$, o valor da constante K foi de 0,9 admitindo que os cristalitos possuíssem formas esféricas e β corresponde a largura a meia altura calculada pelo programa OriginPro versão 8.0, utilizando a função Voight1.

5.6.2 Análise pelo Método de Rietveld

A análise pelo Método de Rietveld foi realizada para uma caracterização mais detalhada da composição do material zeolítico e de se sua estrutura cristalina. Os materiais zeolíticos foram caracterizados utilizando a técnica do pó com o difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000 operando com tubo de cobre a 40kV e 30 mA, com comprimento de onda característico de 0,15406 nm, varredura para levantamento dos dados de 3° a 100° em relação à 2θ realizadas no C-LABMU UEPG.

As amostras foram submetidas a modo de varredura de tempo fixo, com passos de $0,02^\circ$ e tempo por passo igual a 10s. Foram utilizadas fendas de divergência e espalhamento de $1,0^\circ$ e fenda de recepção de 0,15 mm.

A análise pelo Método de Rietveld utilizou o programa GSAS+ExpGui (LARSON; VON DREELE, 2000; TOBY, 2001). A função de perfil adotada foi a pseudo-Voigt que incluiu o modelo fenomenológico de Peter Stephens (STEPHENS, 1999, p. 283) para

correção do alargamento de linha anisotrópico, eficiente em casos onde o alargamento da linha de difração não é uma função lisa do espaçamento interplanar.

5.6.3 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento TGA 50 da marca Shimadzu.

Foram feitas para as amostras de zeólitas sintetizadas com e sem impregnação de íons Zn^{2+} e para a zeólita natural (coletada no trabalho de campo).

As amostras foram colocadas em cadinho de platina e submetidas a uma temperatura máxima de 800 °C, com aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.

Posteriormente os dados foram tratados no programa OriginPro versão 8.0.

5.6.4. Análise de Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho (IV)

A análise foi feita no C-LABMU UEPG, com um espectrofotômetro de infravermelho FTIR 8.400 da marca Shimadzu, na região espectral entre 4000 a 400 cm⁻¹, no modo transmitância, dissolvidos em KBr.

As amostras os quais foram submetidos a essa análise foram as zeólitas sintetizadas com e sem impregnação com íons Zn^{2+} e a zeólita natural.

Os materiais zeolíticos foram moídos em um almofariz de ágata e logo após misturados com KBr, prensados formando uma pastilha o qual foi inserido no equipamento para a análise.

Os dados obtidos foram tratados nos programas OriginPro versão 8.0.

5.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As análises foram feitas no C-LABMU UEPG com os materiais zeolíticos sem e impregnadas com íons Zn^{2+} e a natural.

No procedimento de preparo das amostras, cada zeólita analisada foi colocada em um microtubo de 2 mL juntamente com tripolifosfato de sódio (dispersante) e 1 mL de álcool isopropílico.

Os microtubos foram inseridos em uma lavadora ultra-sônica digital com temperatura de 60°C por 40 minutos.

Após esse período, as soluções dos microtubos foram gotejadas sobre *stubs* com fita de carbono. E estes foram metalizados com uma liga de ouro/paládio, no aparelho de marca Quorum Technologies, Sputter Coater, modelo SC7620.

As amostras metalizadas foram analisadas no aparelho de marca TESCAN Performance in Nanospace, modelo Mira 3 LM FEG- SEM.

A análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foi realizada igualmente no C-LABMU UEPG com os mesmos materiais zeolíticos analisados por MEV.

Para a análise, uma quantidade de cada zeólita foi colocada sobre uma fita de carbono fixado sobre os *stubs*, o qual posteriormente foi metalizado com uma liga de ouro/paládio.

Após as amostras serem metalizadas, foram analisadas no mesmo equipamento de microscopia eletrônica de varredura fornecendo as informações semiquantitativas da composição química das zeólitas.

5.6.6 Análise de Fisissorção de Nitrogênio

A análise de fisissorção de nitrogênio foi realizada no Laboratório de Catálise e Produção de Biodiesel da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Campus Palotina.

Para esta análise foi utilizado o equipamento Surface Area & Pore Size, modelo NOVA 2000e da marca Quanta Chrome Instruments.

Com esta ferramenta foi possível obter dados quanto à porosidade, área superficial, as isotermas de adsorção/dessorção e dados quanto a distribuição do tamanho dos poros das amostras zeolíticas.

Foram realizadas nas amostras de zeólita com e sem impregnação com íons Zn^{2+} , na zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita e na natural.

As amostras foram secas a temperatura de 80°C por 24 horas na estufa para a eliminação de umidade no material zeolítico, para cada análise foi utilizado em torno de 0,05 a 0,07 g de amostra. Após a secagem dos materiais zeolíticos, o seguinte procedimento foi adotado para as análises no equipamento:

- 1º) Pesagem do porta amostra;
- 2º) Pesagem do porta amostra juntamente com a amostra;
- 3º) O porta amostra foi colocado dentro de uma manta de aquecimento e acoplado no equipamento para formar vácuo (*DEGASS*);

4º) O sistema foi submetido a um aquecimento de 200°C por 4 horas, afim de secar a amostra, isentando de uma possível umidade;

5º) Após esse período a manta foi desligada e o gás foi novamente recolocado no sistema;

6º) O tubo com a amostra foi pesado;

7º) Foi realizado um cálculo de subtração entre o peso do porta amostra sem a amostra e do porta amostra mais amostra após a secagem, o valor obtido foi necessário para configurar a segunda etapa da análise.

Para a segunda etapa, os seguintes procedimentos foram adotados:

1º) O tubo com a amostra foi recolocado no equipamento porém em outro compartimento para que ocorresse o contato com o nitrogênio;

2º) O *dewar* com nitrogênio líquido foi colocado logo abaixo do porta amostra e quando o sistema foi estabilizado o *dewar* subiu, deixando o porta amostra emerso e o sistema em uma temperatura de -196 °C;

3º) O procedimento pôde ser acompanhado no programa Quantachrome™ NovaWin e o tempo de análise da amostra dependeu de sua estabilização no sistema;

4º) Após a análise, retirou-se o *dewar* e as amostras concluindo o análise.

Os dados obtidos foram tratados no programa OriginPro versão 8.0 e as isotermas de adsorção/dessorção foram comparadas com a classificação BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller), permitindo a caracterização da estrutura porosa.

5.6.7 Análise Qualitativa de Basicidade

Os indicadores utilizados nesta análise foram: amarelo de metilo, azul de timol, vermelho neutro, fenolftaleína, 4-nitroanilina e 2,4-dinitroanilina.

Para a preparação de 50 mL de solução indicadora foi utilizada 0,05 g de cada indicador diluído em metanol e homogeneizados em um balão volumétrico de 50 mL.

Os indicadores foram armazenados em frasco âmbar com parafilme envolto com papel alumínio.

Para a análise foi utilizada a metodologia de titulação de Hammett (HAMMETT; DEYRUP, 1932; SILVA, 2013), realizada no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis da UFPR, Campus Palotina.

O objetivo foi determinar basicidade das zeólitas sintetizadas e a natural.

Foi pesado 0,45 g de cada zeólita a ser analisada que foram submetidas à estufa em temperatura de 100°C por 24 horas para que fosse possível isentar as amostras da umidade.

Após esse procedimento, para cada zeólita a ser analisada, sua massa foi distribuída igualmente em 12 tubos de ensaio transparente e com rosca, para análise em duplicata.

Para cada tubo foi adicionado 1 mL de solução indicadora e colocado na incubadora com o *shaker* ligado por 15 minutos à 240 rpm.

A cor foi avaliada no momento em que foi adicionado o indicador, após 15 minutos de agitação e por fim depois de 24 horas de repouso.

5.6.8 Análise Quantitativa de Basicidade

Esta análise foi realizada no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis da UFPR, Campus Palotina com o objetivo de quantificar os sítios básicos existentes nos catalisadores.

As análises foram realizadas para a Sodalita, as zeólitas impregnadas com íons Zn^{2+} e para a natural.

Para o preparo de solução de ácido benzóico 0,01 mol/L em metanol foi misturado 500 mL de metanol em 0,6106 g de ácido benzóico.

Para o procedimento de análise foi colocado nos *erlenmeyers* de 125 mL, 0,15 g de catalisador.

Depois adicionou - se 2 mL de uma solução indicadora (amarelo de metilo, azul de timol, vermelho neutro, fenolftaleína, 4-nitroanilina ou 2,4-dinitroanilina). Fechou-se o *erlenmeyer* e o sistema foi submetido a uma agitação de 230 rpm por 30 minutos.

Após esse procedimento ocorreu o processo de titulação com uma solução metanólica de ácido benzóico e foi possível o cálculo de sítios básicos a partir das seguintes equações (eq. 5) e (eq. 6) (SILVA, 2013, p. 833):

5.6.9 Metodologia para conversão de óleo soja em ésteres alquílicos

O teste preliminar de conversão de óleo de soja em ésteres foi realizado no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis da UFPR, Campus Palotina.

Foram feitos com as zeólitas Sodalita, as impregnadas com íons Zn^{2+} e a natural, utilizando óleo de soja comercial da marca Cocamar.

Para a reação de transesterificação foi utilizado um reator batelada de aço inox, um manômetro acoplado ao reator para registro de pressão autógena, uma barra magnética, um

termômetro digital para controlar a temperatura do óleo de banho do reator e um agitador magnético com aquecimento no qual foi colocado o recipiente com o reator (Figura 14).

Foram realizados testes com razão molar de metanol:óleo de 12:1 em temperatura de 90°C utilizando 5% (m/m) e 10% (m/m) de catalisador com 4 horas de reação e 10% (m/m) de catalisador com reação de 6 horas.

Após esse período o produto obtido na reação de transesterificação foi colocado em uma centrífuga por 10 minutos na velocidade de 2500 rpm. A fração de éster foi retirada e homogeneizada em 1 g de sulfato de sódio para isentar a amostra de possível umidade existente e depois submetido novamente à centrífuga por 10 minutos na velocidade de 2500 rpm.

Logo após esse procedimento, a fração de éster foi transferida para um béquer que continha n-heptano (o volume de n-heptano utilizado foi o mesmo da fração éster a ele misturado). O béquer ficou sobre um agitador magnético com aquecimento até que foi verificado que todo o n-heptano foi evaporado.

Figura 14- Equipamentos utilizados na reação de transesterificação com óleo de soja e zeólitas.



Fonte: A autora.

5.6.10 Caracterização da eficiência catalítica das zeólitas sintéticas e a natural na produção de ésteres alquílicos

5.6.10.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises de espectroscopia de ressonância magnética foram realizadas no C-LABMU UEPG, utilizado um espectrômetro de ressonância magnética nuclear da marca

Bruker modelo Ascend, operando a 400 MHz para frequência do hidrogênio, utilizando tetrametilsilano (TMS) como padrão de referência interna e como solvente deuterado o clorofórmio (CDCl_3).

Nos espectros gerados foram identificadas as áreas dos picos do hidrogênio metoxílico ($\text{CH}_3\text{OCO}-$) e do metileno α -carbonílico ($-\text{OCOCH}_2-$) que posteriormente serviram de base para o cálculo da taxa de conversão dos ésteres alquílicos em porcentagem com a fórmula (eq. 7).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente serão apresentados os resultados de caracterização das zeólitas sintetizadas em laboratório, logo após as impregnadas com íons Zn^{2+} e por fim os resultados de caracterização da zeólita natural (zeólita com estrutura cristalina semelhante à Natrolita coletada no trabalho de campo).

6.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA AS AMOSTRAS COM VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE SÍLICA COLOIDAL E NaAlO_2

A análise de difração de raios X permitiu quantificar e identificar de forma preliminar as fases presentes nas zeólitas sintetizadas com diferentes quantidades molares de sílica coloidal e NaAlO_2 utilizando tratamento térmico de 4 horas em 120°C .

Os experimentos foram feitos afim de, obter um material zeolítico de maior pureza com menor quantidade em massa de material amorfo e quartzo (SiO_2).

Os difratogramas apresentados nas figuras 15 a 19 são das zeólitas com estrutura cristalina semelhante à Faujasita que obtiveram os melhores resultados dentre as réplicas feitas.

As figuras 15, 16 e 17 são os difratogramas das zeólitas sintetizadas com 32,82 mmol, 30,75 mmol e 28,67 mmol de sílica coloidal respectivamente.

Na metodologia com 32,82 mmol de sílica coloidal (Figura 15) são observadas as fases de quartzo (SiO_2), zeólita com estrutura semelhante à Faujasita e material amorfo que se concentrou entre 20° - 40° em relação à 2θ .

Para o índice de indexação do pico (111) referente à zeólita com estrutura tipo Faujasita, o tamanho médio do cristalito foi de 28,0 nm e a quantidade em massa da fase zeolítica de 28,1%, SiO_2 de 5,1% e material amorfo de 66,8%.

Figura 15 – Difratoograma de raios X do tratamento térmico com 32,82 mmol de sílica coloidal, presença de fase quartzo (SiO_2) e da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita.

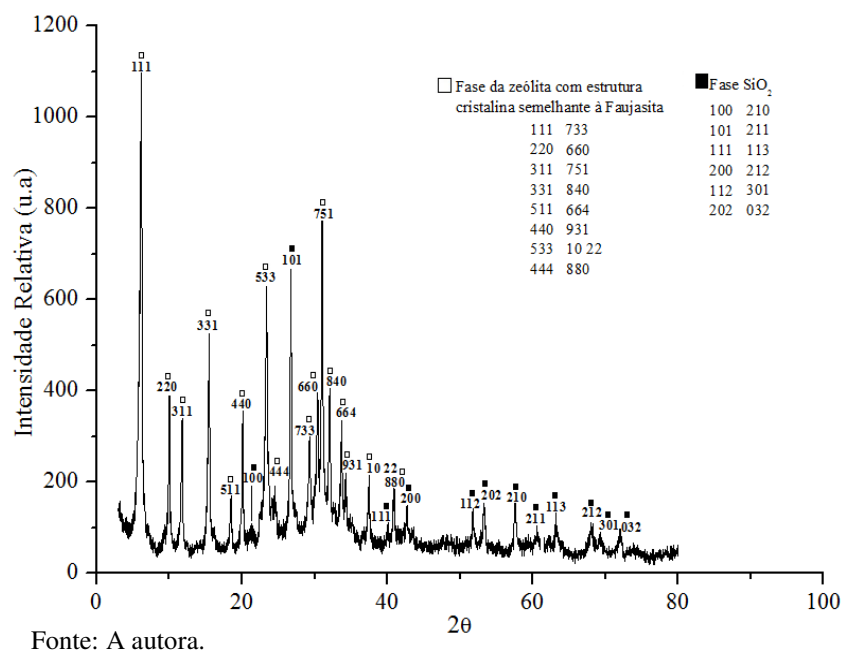


Figura 16 – Difratoograma de raios X do tratamento térmico com 30,75 mmol sílica coloidal, presença de fase quartzo (SiO_2) e de zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita.

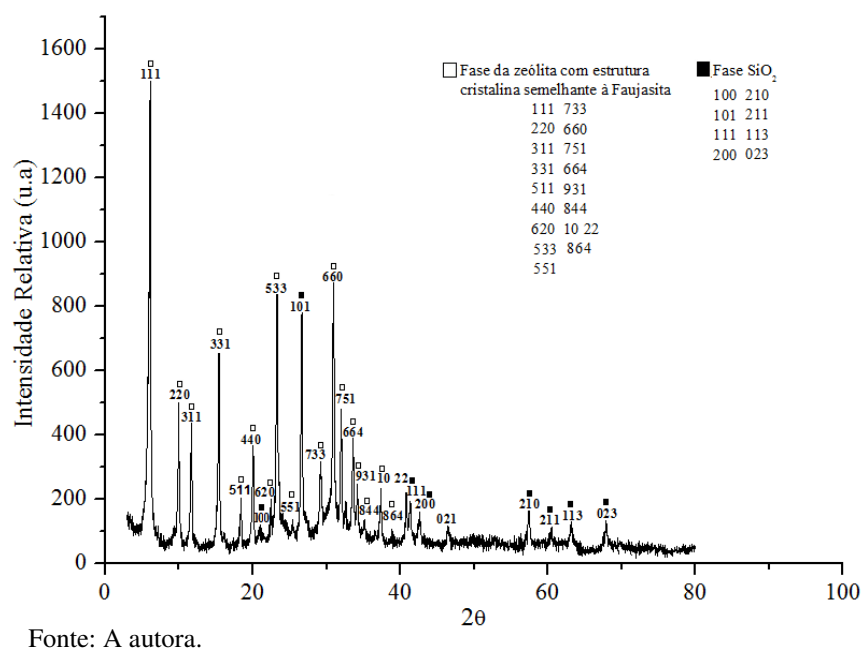
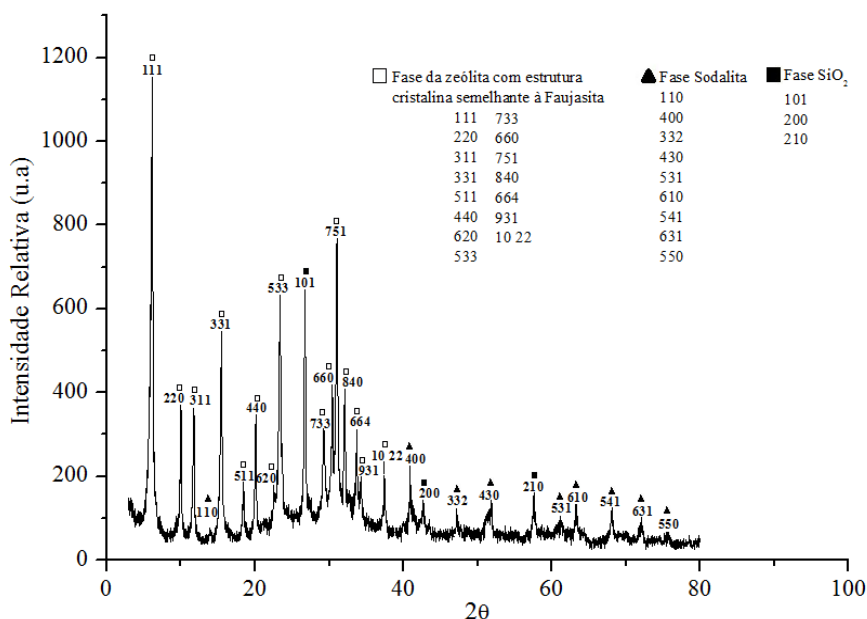


Figura 17 – Difratoograma de raios X do tratamento térmico com 28,67 mmol de sílica coloidal, presença de fase Sodalita, quartzo (SiO_2) e da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita.



Fonte: A autora.

Na Figura 16, difratograma de raios X do material zeolítico sintetizado com 30,75 mmol de sílica coloidal.

Foram caracterizadas as fases de SiO_2 , da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita e material amorfo entre o intervalo de 20° - 40° em 2θ .

A porcentagem em massa de quartzo foi de 5,2%, material amorfo de 63,4% e da zeólita semelhante à Faujasita de 31,4%.

O tamanho médio do cristalito calculado para a fase zeolítica com pico de (111) foi de 33,5 nm.

A Figura 17 apresenta o difratograma de raios X obtido para a metodologia com 28,67 mmol de sílica coloidal.

Estão presentes as fases de SiO_2 , Sodalita e da zeólita semelhante à Faujasita.

A quantidade em massa de material amorfo foi de 64,8%, SiO_2 de 4,4%, Sodalita 8,3% e da fase zeolítica semelhante à Faujasita de 22,5%.

Para o pico com índice de indexação (111) referente à zeólita do tipo Faujasita a dimensão média do cristalito foi de 27,7 nm e para o pico em (110) da Sodalita de 29,7 nm.

Nas metodologias empregadas por Fernandes-Machado; Miotto-Bigatão (2007), para obter uma zeólita do tipo FAU foi relatado também o aparecimento da fase Sodalita como observado no teste com 28,67 mmol de sílica coloidal (Figura 17).

Os anexos A.1, A.2 e A.3, mostram dados quanto a localização dos picos da fase zeolítica em relação a 2θ , a intensidade relativa determinada na análise ($I/I_{o(\text{observada})}$) e a

relatada na literatura ($I/I_{o(literatura)}$) e o índice de indexação (hkl) para os difratogramas das figuras 15 a 17.

As figuras 18 e 19 são os difratogramas em que se variou a concentração de NaAlO_2 em 13,24 mmol e 13,74 mmol respectivamente.

Na Figura 18, referente à zeólita sintetizada com 13,24 mmol de NaAlO_2 foi identificada a fase da zeólita semelhante à Faujasita, SiO_2 e material amorfo que se concentrou no intervalo de 20° - 40° em relação a 2θ .

A percentagem relativa em massa da fase zeolítica semelhante à Faujasita foi de 33,5%, SiO_2 de 5,2% e material amorfo de 61,3%.

O tamanho médio do cristalito para o pico de indexação (111) referente à zeólita semelhante à Faujasita foi de 29,7 nm.

Com 13,74 mmol de NaAlO_2 (Figura 19), as fases presentes foram a da Sodalita, SiO_2 e da zeólita com estrutura cristalina tipo Faujasita.

O material amorfo se concentrou entre a faixa de 20° - 40° em relação a 2θ .

A quantidade em massa de Sodalita foi de 14,7% com tamanho médio dos cristalitos de 29,8 nm em relação ao pico (110), SiO_2 de 7,2%, material amorfo de 48,3% e da zeólita com estrutura semelhante à Faujasita de 29,8% com dimensão média do cristalito em relação ao índice de indexação (111) de 38,9 nm.

Figura 18 – Difratograma de raios X do tratamento térmico com 13,24 mmol de NaAlO_2 , presença de fase quartzo (SiO_2) e da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita.

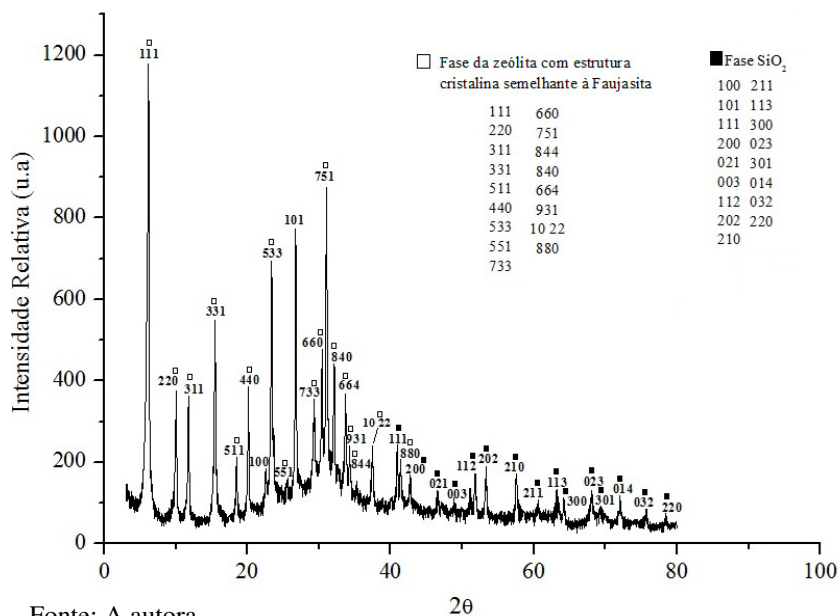
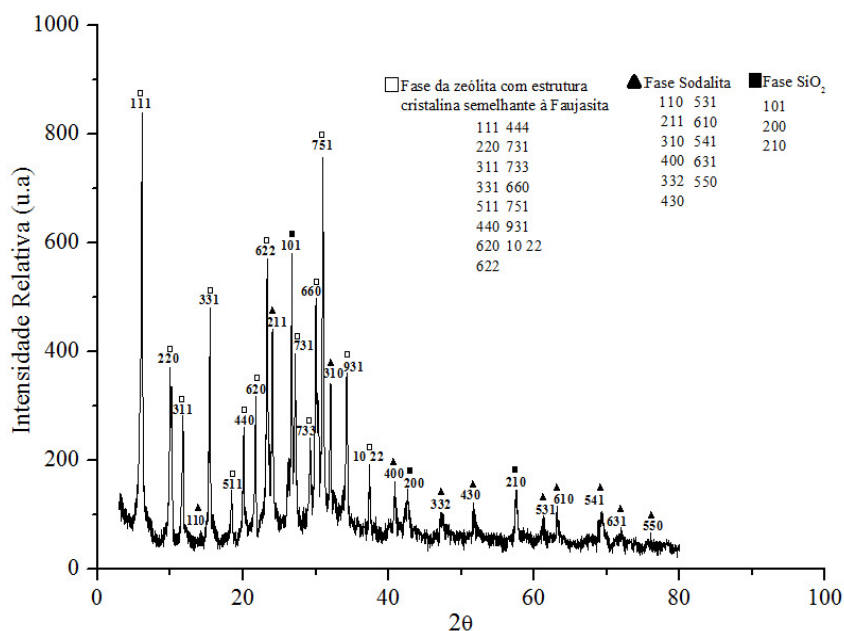


Figura 19 – Difratoograma de raios X do tratamento térmico com 13,74 mmol de NaAlO_2 , presença de fase quartzo (SiO_2), Sodalita e da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita.



Fonte: A autora.

Os anexos A.4 e A.5 fornecem dados de fase, a ocorrência em relação a 2θ , intensidade relativa determinada na análise ($I/I_{o(\text{observada})}$), o relatado na literatura ($I/I_{o(\text{literatura})}$) e o índice de indexação (hkl) para os difratogramas das figuras 18 e 19.

Das metodologias testadas com variação da quantidade em massa de sílica coloidal e NaAlO_2 , as que apresentaram apenas uma fase zeolítica foram as metodologias que utilizaram 32,82 mmol e 30,75 mmol de sílica coloidal e 13,24 mmol de NaAlO_2 .

Dentre essas 3 metodologias a que mostrou maior quantidade em massa de fase zeolítica e menores de material amorfo foram as metodologias que utilizaram 13,24 mmol e 13,74 mmol de NaAlO_2 .

A Tabela 14 mostra a quantidade em massa de cada fase zeolítica, material amorfo, quartzo (SiO_2) e tamanho médio dos cristalitos nas metodologias com variação de sílica coloidal e NaAlO_2 .

Tabela 14 – Informações obtidas a partir das metodologias com variação das quantidades de sílica coloidal e NaAlO₂

Parâmetros Analisados	32,82 mmol de sílica coloidal	30,75 mmol de sílica coloidal	28,67 mmol de sílica coloidal	13,24 mmol de NaAlO ₂	13,74 mmol de NaAlO ₂
FAU' (%)	28,1	31,4	22,5	33,5	29,8
SOD (%)	-	-	8,3	-	14,7
Material Amorfo (%)	66,8	63,4	64,8	61,3	48,3
SiO ₂ (%)	5,1	5,2	4,4	5,2	7,2
Cristalito _(FAU') (nm)	28,0	33,5	27,7	29,7	38,9
Cristalito _(SOD) (nm)	-	-	29,7	-	29,8

Fonte: A autora.

FAU'=zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita, SOD=Sodalita, SiO₂=quartzo, Cristalito_(FAU')=tamanho médio do cristalito da zeólita com estrutura semelhante à Faujasita, Cristalito_(SOD)=tamanho médio do cristalito da Sodalita.

6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) E MÉTODO DE RIETVELD PARA AMOSTRAS COM VARIAÇÃO NO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO

Após determinar que a melhor metodologia foi com 13,24 mmol de NaAlO₂ obtendo um material zeolítico de maior quantidade de fase zeolítica e menor de material amorfo foi realizado um teste em que se variou o tempo de tratamento térmico, fixando a temperatura em 120°C e variando o tratamento térmico em 8, 12, 24 e 30 horas.

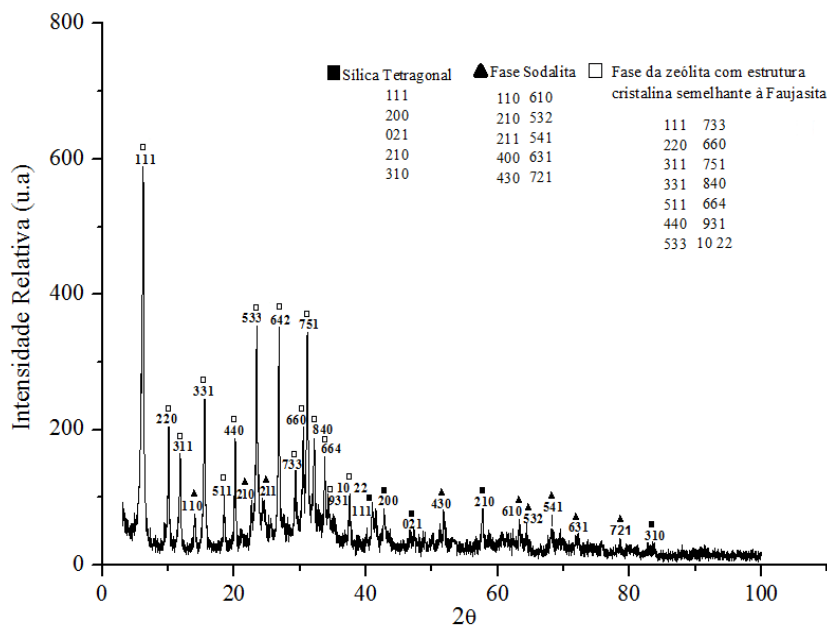
Para os materiais zeolíticos que mostraram uma menor quantidade de fase amorfa e apenas uma fase zeolítica foi realizada a análise por método de Rietveld o qual caracterizou detalhadamente a composição da zeólita.

Para o tratamento térmico de 8 horas (Figura 20) houve o aparecimento das fases Sodalita, Sílica Tetragonal juntamente com a zeolítica semelhante à Faujasita e material amorfo que ainda se concentrou entre 20°- 40° no eixo 2θ.

A quantidade em massa de zeólita semelhante à Faujasita foi de 47,2%, Sodalita 2,3%, Sílica Tetragonal 3,0% e material amorfo 47,5%.

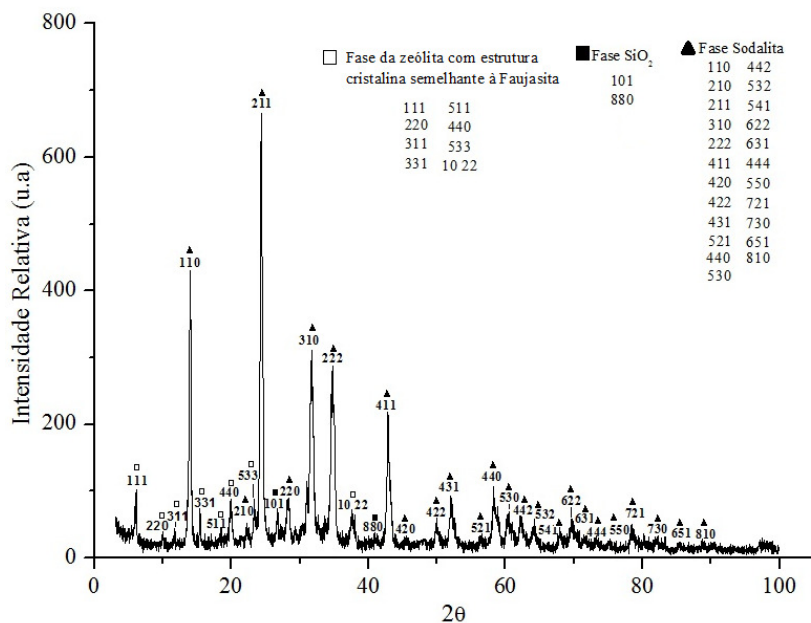
O tamanho médio do cristalito para a zeólita semelhante à Faujasita foi de 21,9 nm e para a Sodalita de 23,5 nm.

Figura 20 - Difratoograma de raios X do tratamento térmico de 8 horas, presença de fase Sodalita, Sílica Tetragonal e da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita.



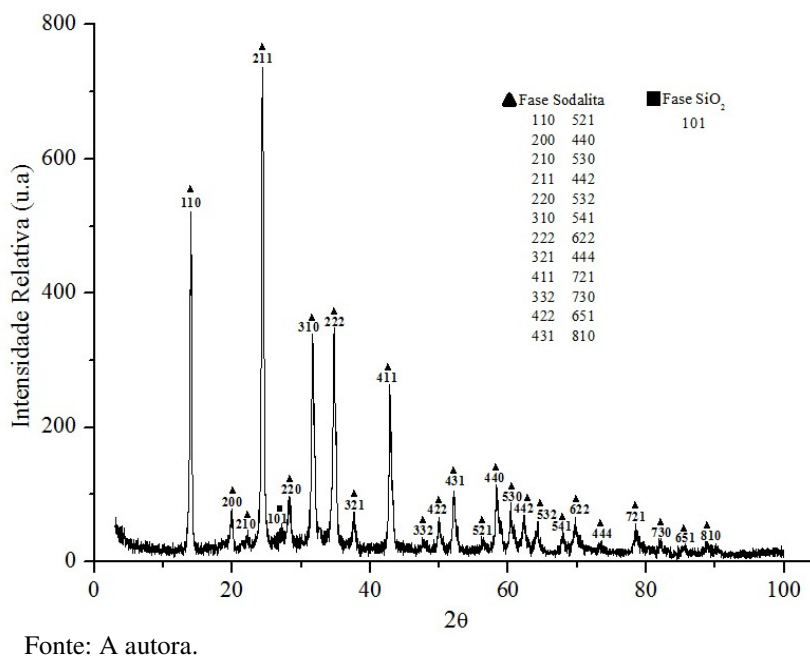
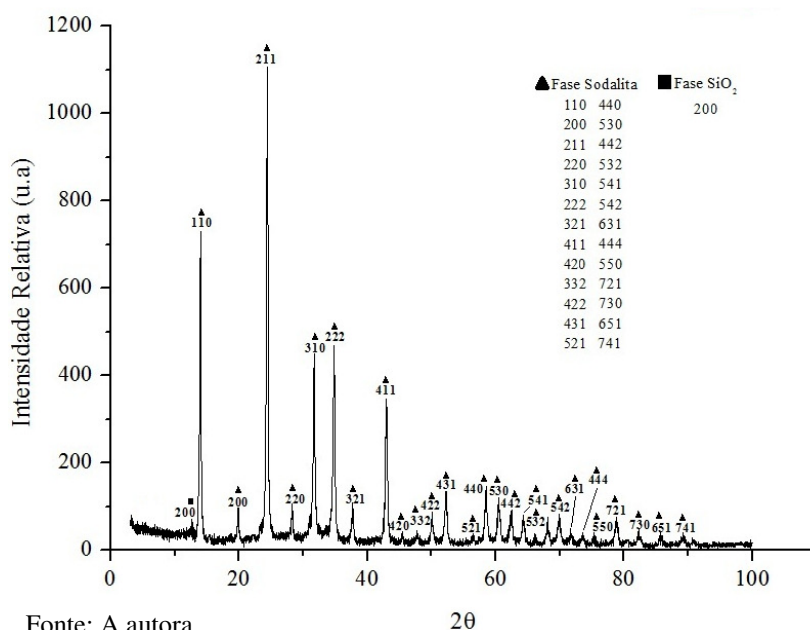
Fonte: A autora.

Figura 21 - Difratoograma de raios X do tratamento térmico de 12 horas, presença de fase Sodalita, quartzo (SiO_2) e da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita.



Fonte: A autora.

Figura 22 - Difratoograma de raios X do tratamento térmico de 24 horas, presença de fase Sodalita e quartzo (SiO_2).



(1,9%). Com aparente diminuição de material amorfo (46,0%) concentrado entre 20°- 40° em relação a 2 θ .

Para o índice de indexação do pico (111) da fase zeolítica com estrutura semelhante à Faujasita o tamanho médio do cristalito foi 28,9 nm e para a largura do pico (110) da Sodalita de 25,7 nm.

Para o tratamento térmico de 24 horas, a zeólita semelhante à Faujasita desapareceu e foi observada apenas os picos característicos da Sodalita (99%) e SiO₂ (Figura 22).

Houve diminuição da quantidade em massa de SiO₂ e de material amorfo que foi aproximadamente de 1% de acordo com a análise realizada pelo Método de Rietveld.

O tamanho médio do cristalito calculado para o pico (110) da Sodalita foi de 33,7 nm.

No tratamento térmico de 30 horas, foi caracterizado a presença de Sodalita e SiO₂ (Figura 23). O tamanho médio do cristalito para índice de indexação do pico (110) foi 27,4 nm.

De acordo com a análise feita pelo método de Rietveld a quantidade relativa em massa de Sodalita foi de 99% e de material amorfo juntamente com SiO₂ de 1%.

Os anexos A.6, A.7, A.8 e A.9 mostram informações quanto as características das fases presentes, a ocorrência em relação a 2 θ , intensidade relativa determinada na análise ($I/I_{o(observada)}$), a relatada na literatura ($I/I_{o(literatura)}$) e o índice de indexação (hkl) para as metodologias empregadas nos difratogramas das figuras 20 a 23.

A Tabela 15 mostra os dados obtidos quanto às dimensões médias do cristalito e a quantidade em massa das fases zeolíticas obtidas nos tratamentos térmicos de 4, 8, 12, 24 e 30 horas.

De acordo com os dados gerados na Tabela 15, as metodologias que apresentaram apenas uma fase zeolítica foram os tratamentos térmicos de 4, 24 e 30 horas. Dentre essas metodologias as que mostraram maior quantidade de fase zeolítica foram de 24 e 30 horas.

A menor dimensão média do cristalito calculado no pico com índice de indexação (110) obtido no tratamento de 30 horas em relação à 24 horas pode estar relacionado a erros de medida existentes entre a faixa de 25 – 35 nm.

Segundo Plotegher; Ribeiro, (2009); Poole et al., (2000), quanto maior é a temperatura e o tempo de cristalização durante o tratamento térmico, maior a propensão em se ter zeólitas com menores tamanhos de poros, como é o caso da Sodalita que possui uma maior estabilidade nessas condições.

Tabela 15 – Dados de tamanho médio do cristalito e quantificação das fases

Tratamento Térmico (horas)	Dimensões Médias do Cristalito (nm)		Quantificação das Fases (%)			
	FAU'	SOD	FAU'	SOD	SiO ₂	Material Amorfo
4	29,7	-	33,5	-	5,2	61,3
8	21,9	23,5	47,2	2,3	3,0	47,5
12	28,9	25,6	4,9	47,2	1,9	46,0
24	-	33,7	-	99	-	1
30	-	27,4	-	99	-	1

Fonte: A autora.

FAU' = zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita, SOD = Sodalita e Hidrossodalita e SiO₂ = quartzo

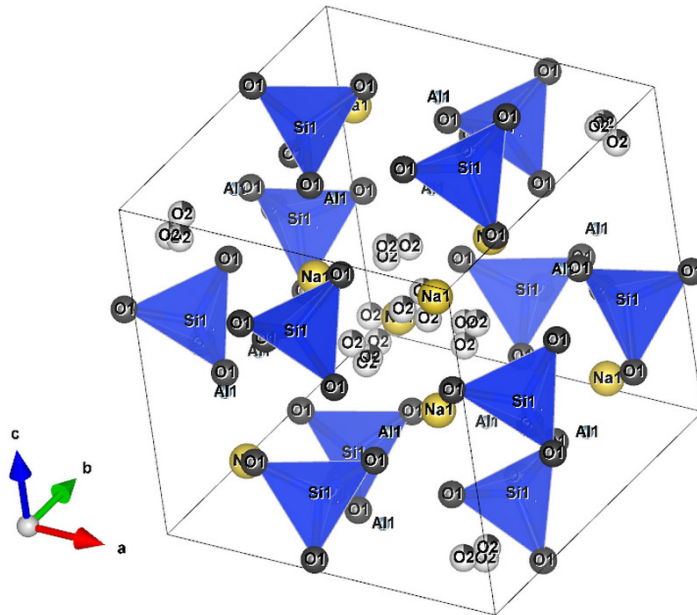
A presença de quartzo (SiO₂) em todos os materiais zeolíticos sintetizados está atrelado a resistência do quartzo residual em reagir e a pouca degradabilidade das fases suportadas por alumínio-silício (FUNGARO; IZIDORO e BRUNO, 2009; IZIDORO, 2008).

De acordo com Kacirek; Lechert (1975, p. 1592), a formação de diferentes fases de zeólitas está relacionada à quantidade de reagentes e temperatura da reação (KACIREK; LECHERT, 1975; LECHERT, 2001; RUSMILI; YULIATI e RAMLI, 2012).

As análises por método de Rietveld foram realizadas nos tratamentos térmicos que obtiveram material zeolítico com maior grau de pureza (tratamento térmico de 24 horas e 30 horas). Para a Sodalita sintetizada com o tempo de 24 horas (Figura 24), a análise mostrou que 53% em quantidade de massa pertenciam à fase Sodalita básica, 46% a Hidrossodalita e 1% dividido entre Cristobalita e Óxido de sódio (Na₂O).

O índice de discordância (Rwp) para o tratamento térmico de 24 horas foi de 6,92%, fator de qualidade (s) de 1,29 e fator de estrutura R(F²) indicando o ajuste de 2,44%.

Figura 24 - Estrutura da zeólita Sodalita sintetizada no tratamento térmico de 24 horas. Presença dos átomos de silício ligados aos átomos de oxigênio conferindo porosidade ao material zeolítico.



Fonte: A autora.

No tratamento térmico de 30 horas a porcentagem em massa de Sodalita básica foi de 37%, a Hidrossodalita de 62% e o Superóxido de sódio (NaO_2) e SiO_2 de 1%.

O Rwp calculado foi de 6,92%, o fator de qualidade de 1,30 e o $R(F^2)$ de 4,62%.

Esses resultados evidenciaram uma boa qualidade de refinamento, considerado satisfatório e confiável quando alcança baixos índices de discordâncias (ALVES et al., 2008, FREITAS; LIMA e COUCEIRO, 2011; LOIOLA et al., 2010).

6.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA AS ZEÓLITAS IMPREGNADAS COM ÍONS Zn^{2+}

De acordo com os dados obtidos na Tabela 15 e a análise pelo método de Rietveld, a metodologia que apresentou apenas uma fase zeolítica com maior quantidade em massa de Sodalita básica (53%) foi o tratamento térmico de 24 horas.

Para esse material zeolítico foi realizado uma impregnação com íons Zn^{2+} a partir de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ com porcentagens em massa de 3% e 9%.

A Figura 25 e Figura 26 são respectivamente os difratogramas gerados pela análise de difração de raios X das zeólitas impregnadas com 3% e 9% de íons Zn^{2+} .

As dimensões médias do cristalito para a zeólita impregnada com 3% de íons Zn^{2+} foi de 1,1 nm enquanto para a zeólita com 9% de Zn^{2+} de 0,8 nm, que são bem menores que da zeólita sem impregnação (33,7 nm).

Figura 25 - Difratoograma de raios X da amostra impregnada com 3% de íons Zn^{2+} , presença de fase Sodalita e de quartzo (SiO_2).

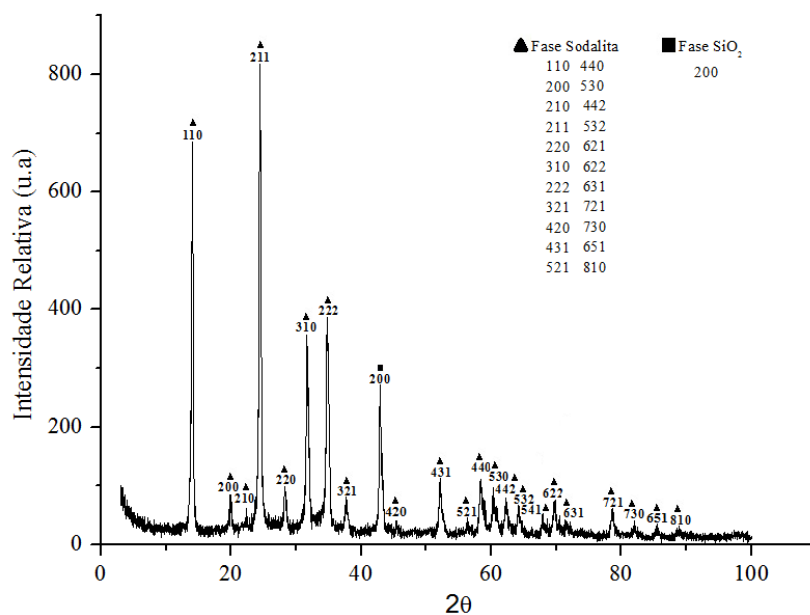
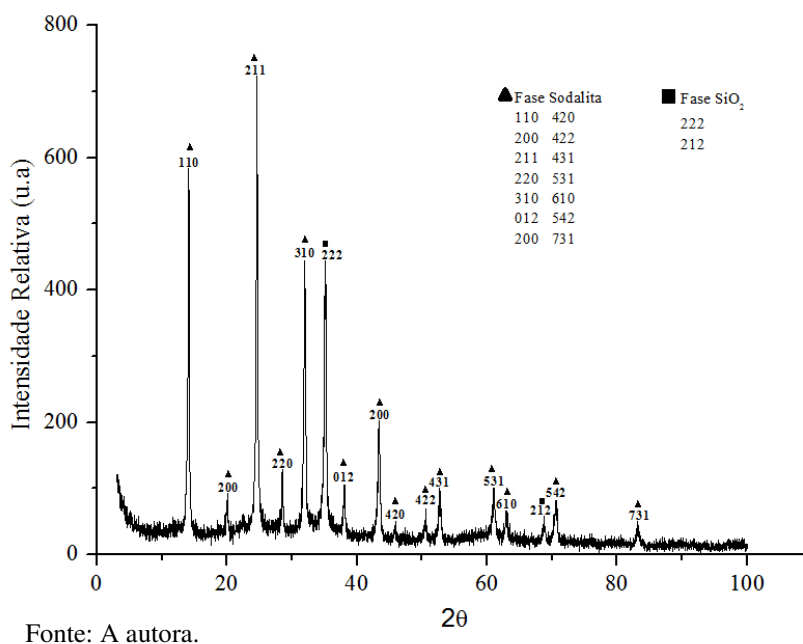


Figura 26 - Difratoograma de raios X da amostra impregnada com 9% de íons Zn^{2+} , presença de fase Sodalita e de quartzo (SiO_2).



Foi observado também que o zinco não foi detectado nos difratogramas (Figura 25 e 26) e a impregnação com este íon diminuiu a intensidade dos picos da fase Sodalita, que pode ser possivelmente atribuída à localização do íon nos canais do material zeolítico como é descrita em outros estudos em que a zeólita foi impregnada (CABRAL et al., 2006; SILVA; SILVA e RODRIGUES, 2004).

Os anexos A.10 e A.11 fornecem informações quanto a localização dos picos em relação a 2θ , a intensidade relativa determinada na análise ($I/I_{o(\text{observada})}$), o relatado na literatura ($I/I_{o(\text{literatura})}$) e o índice de indexação para as zeólitas impregnadas com íons Zn^{2+} .

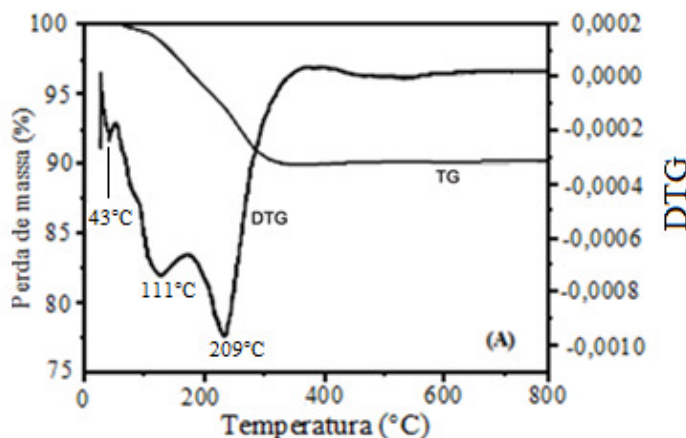
6.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)

A análise foi realizada para o estudo do comportamento térmico das zeólitas uma vez que seu comportamento pode influir na reação de transesterificação.

As figuras 27 e 28 mostram repectivamente as curvas de TG/DTG gerados na análise realizada para a Sodalita sem impregnação e as com íons Zn^{2+} .

De acordo com os dados da Figura 27, a perda de massa em torno de 43°C e 111°C está relacionada com a água fisicamente adsorvida dentro dos poros da estrutura zeolítica, típica de zeólitas, e que podem ocorrer em uma ou mais etapas (FUNGARO; BORRELY, 2012; HAMDAN et al., 1997). A água presente nas cavidades da zeólita geralmente é removida pelo aquecimento em temperaturas maiores como o verificado em 209°C com a perda de massa devido à eliminação da umidade (água existente na estrutura) (ATASOY, 2005; REYES; WILLIAMS e ROBERTS, 2011).

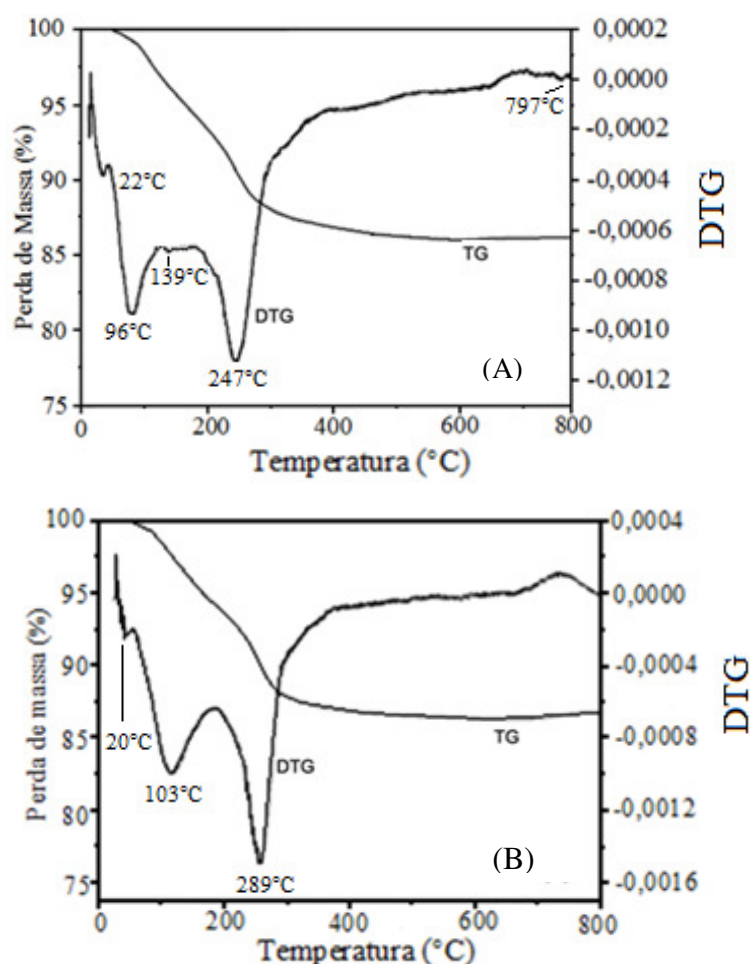
Figura 27 – Curvas de TG/DTG obtidos na análise termogravimétrica da zeólita Sodalita sem impregnação.



Fonte: A autora.

Observando as curvas de TG/DTG da Figura 28 para as zeólitas impregnadas com íons Zn^{2+} , a perda de massa entre o intervalo de temperatura de 22°C a 139°C (Figura 28A e 28B) estão associadas à água adsorvida fisicamente dentro dos poros da estrutura zeolítica (FUNGARO; BORRELY, 2012; WANG, 2006).

Figura 28 – Em (A) curvas de TG/DTG obtidos na análise termogravimétrica da zeólita impregnada com 3% de íons Zn^{2+} e em (B) curvas de TG/DTG obtidos na análise termogravimétrica da zeólita impregnada com 9% de íons Zn^{2+} .



Fonte: A autora.

Em 247°C (Figura 28A) e 289°C (Figura 28B) a perda de água encontrada dentro da cavidade zeolítica que possivelmente pode estar associado à Hidrossodalita que foi identificada na amostra de Sodalita pelo método de Rietveld (ATASOY, 2005; REYES; WILLIAMS e ROBERTS, 2011) e em 797°C (Figura 27B) a perda de hidroxilas (desidroxilação) (RIBEIRO et al., 2013; XAVIER; BANDA e CHAMA, 2013).

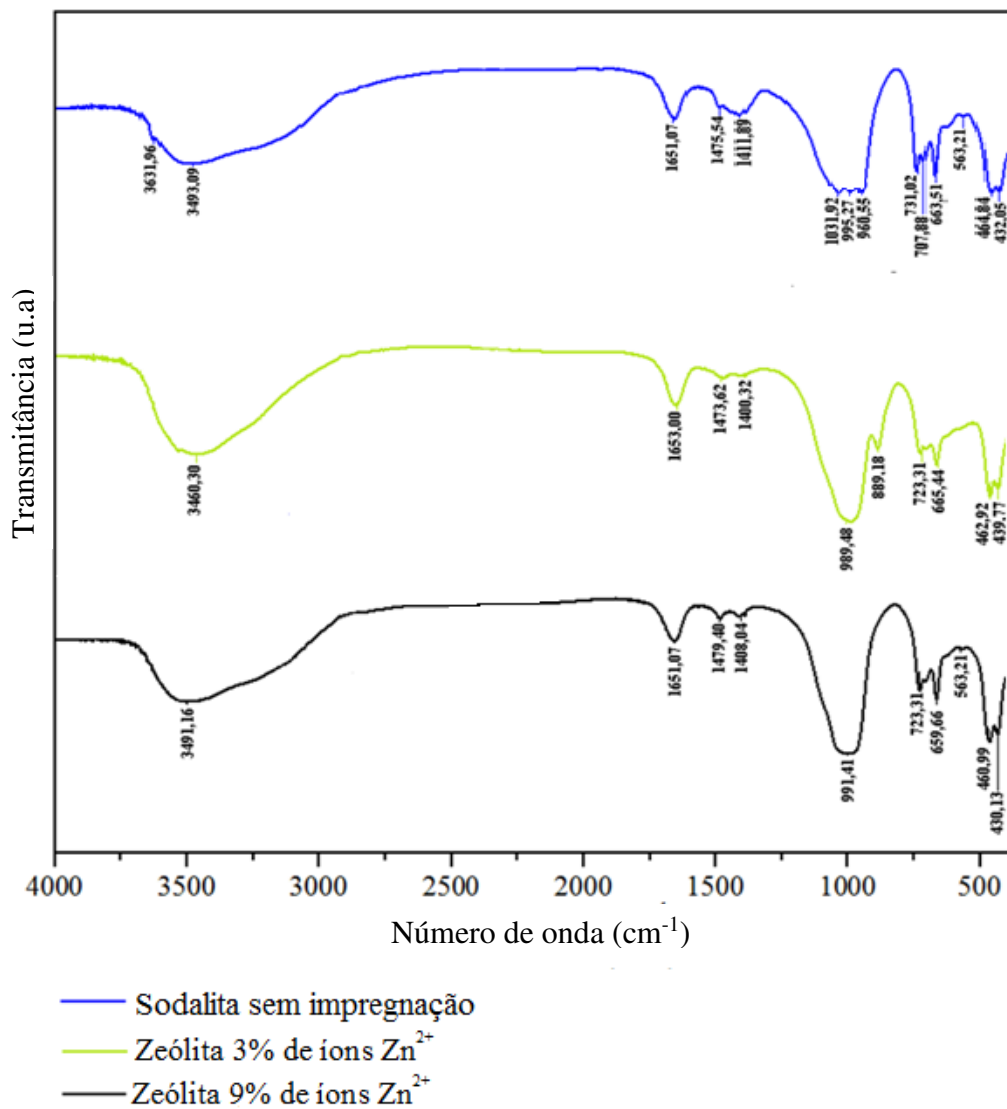
De acordo com Pascual et al. (2009), a decomposição da Sodalita ocorre a uma temperatura aproximada de 1198°C.

6.5 ANÁLISE DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

A análise de espectrofotometria de absorção na região do infravermelho visou caracterizar os grupos funcionais existentes no material zeolítico, visto que elas podem influir nas reações de catálise heterogênea (OJHA; PRADHAN e SAMANTA, 2004, p. 560).

A Figura 29 e as Tabelas 16 e 17 foram obtidas a partir do tratamento dos dados da análise de Espectrofotometria de Absorção na Região do infravermelho para a Sodalita sem impregnação e para as zeólitas impregnadas com íons Zn^{2+} .

Figura 29 – Espectros obtidos na análise de espectrofotometria por absorção do infravermelho para as zeólitas Sodalita e as impregnadas com íons Zn^{2+} .



Fonte: A autora.

A Tabela 16 lista os valores dos picos e Tentativa Atribuição obtidos da análise de espectrofotometria de absorção na região do infravermelho realizada para a Sodalita sem impregnação.

Tabela 16 – Dados obtidos de espectrofotometria de absorção na região do infravermelho e sua Tentativa Atribuição para a amostra de Sodalita sem impregnação

Sodalita sem impregnação (cm ⁻¹)	Atribuição Tentativa
3631,96	$\Gamma_{(est.)O-H}$
3493,09	$\Gamma_{(est.)O-H}$
1651,07	δ_{O-H-O}
1475,54	$\Gamma_{(est.)O-Al-O}$
1411,89	$\Gamma_{(est.)O-Al-O}$
1031,92	δ_{Si-O}
995,27	$\Gamma_{(vib.)Al-OH}$
960,55	$\Gamma_{(vib.)Al-OH}$
731,02	$\Gamma_{(est.)Si-O-Al}$
707,88	$\Gamma_{(est.)Si-O-Al}$
663,51	$\Gamma_{(est.)Si-O-Al}$
563,21	$\Gamma_{(est.)Si-O-Al}$
464,84	$\Gamma_{(est.)O-Si-O}$
432,05	$\Gamma_{(est.)O-Si-O}$

Fonte: A autora.

$\Gamma_{(est.)O-H}$ =estiramento dos grupos O-H, δ_{O-H-O} =deformações das ligações de O-H-O, $\Gamma_{(est.)O-Al-O}$ =estiramento dos grupos O-Al-O, δ_{Si-O} =deformações das ligações de Si-O, $\Gamma_{(vib.)Al-OH}$ =vibrações das ligações de Al-OH, $\Gamma_{(vib.)Si-O-Al}$ =vibrações de estiramento das ligações de Si-O-Al, $\Gamma_{(est.)O-Si-O}$ =vibrações de estiramento das ligações de O-Si-O.

De acordo com as informações obtidas na Figura 29 e na Tabela 16, entre o intervalo de 3631,96-3493,09 cm⁻¹, está relacionado ao estiramento de grupos O-H (oxigênio e hidrogênio) das moléculas de água existente na estrutura zeolítica, em torno de 1651,07 as deformações das ligações das moléculas de água e em 1475,54-1411,89 cm⁻¹ ao estiramento assimétrico das ligações de O-Al-O (oxigênio-alumínio-oxigênio) (FERNÁNDEZ – JIMÉNEZ; CRIADO e PALOMO, 2007; MADELA, 2007; PAPROCKI, 2008; SANTOS et al., 2014).

Em 1031,92 cm⁻¹ a análise dos picos obtidos mostrou a deformação das ligações de Si-O (silício e oxigênio) e entre 995,27-960,55cm⁻¹ as vibrações de Al-OH (alumínio e hidroxila) (PAZ; ANGÉLICA e NEVES, 2010; VAN DER MAREL; BENTELSPACHER, 1976; VIOTTI, 2006).

No intervalo de 731,02-563,21 cm^{-1} os picos foram relacionados às vibrações das ligações Si-O-Al (silício-oxigênio-alumínio), conforme relatado por Jentys; Lercher (2001, p.352), que descreve essas bandas no espectro de infravermelho comum a uma zeólita.

E entre 464,84-432,05 cm^{-1} às vibrações de estiramento das ligações O-Si-O (oxigênio-silício-oxigênio) (GOMES, 1986; MELO; RIELLA, 2010).

Tabela 17 - Dados de espectrofotometria de absorção na região de infravermelho e Atribuição Tentativa dos materiais zeolíticos impregnados com 3% e 9% de íons Zn^{2+}

Zeólita com 3% de íons Zn^{2+} (cm^{-1})	Atribuição Tentativa	Zeólita com 9% de íons Zn^{2+} (cm^{-1})	Atribuição Tentativa
3460,30	$\Gamma_{(\text{est.})\text{O-H}}$	3491,16	$\Gamma_{(\text{est.})\text{O-H}}$
1633,00	$\delta_{\text{O-H-O}}$	1651,07	$\delta_{\text{O-H-O}}$
1473,62	$\Gamma_{(\text{est.})\text{O-Al-O}}$	1479,40	$\Gamma_{(\text{est.})\text{O-Al-O}}$
1400,32	$\Gamma_{(\text{est.})\text{O-Al-O}}$	1408,04	$\Gamma_{(\text{est.})\text{O-Al-O}}$
989,48	$\Gamma_{(\text{vib.})\text{Al-OH}}$	991,41	$\Gamma_{(\text{vib.})\text{Al-OH}}$
889,18	$\Gamma_{(\text{est.})\text{Si-O-Al}}$	723,31	$\Gamma_{(\text{est.})\text{Si-O-Al}}$
723,31	$\Gamma_{(\text{est.})\text{Si-O-Al}}$	659,66	$\Gamma_{(\text{est.})\text{Si-O-Al}}$
665,44	$\Gamma_{(\text{est.})\text{Si-O-Al}}$	563,21	$\Gamma_{(\text{est.})\text{Si-O-Al}}$
462,92	$\Gamma_{(\text{est.})\text{O-Si-O}}$	460,99	$\Gamma_{(\text{est.})\text{O-Si-O}}$
439,77	$\Gamma_{(\text{est.})\text{O-Si-O}}$	430,13	$\Gamma_{(\text{est.})\text{O-Si-O}}$

Fonte: A autora.

$\Gamma_{(\text{est.})\text{O-H}}$ =estiramento dos grupos O-H, $\delta_{\text{O-H-O}}$ =deformações das ligações de O-H-O, $\delta_{\text{Si-O}}$ =deformações das ligações de Si-O, $\Gamma_{(\text{vib.})\text{Al-OH}}$ =vibrações das ligações de Al-OH, $\Gamma_{(\text{vib.})\text{Si-O-Al}}$ =vibrações de estiramento das ligações de Si-O-Al.

Os dados obtidos na análise das zeólitas impregnadas com 3% e 9% em massa de íons Zn^{2+} (Figura 29 e Tabela 17) mostraram que entre 3491,16-3460,30 cm^{-1} os picos estão relacionadas ao estiramento de O-H de moléculas de água existentes nas zeólitas impregnadas e em 1633,00-1651,07 as deformações das ligações das moléculas de água e entre 1479,40-1400,32 cm^{-1} ao estiramento assimétrico das ligações de O-Al-O (FERNÁNDEZ – JIMÉNEZ; CRIADO e PALOMO, 2007; MADELA, 2007; PAPROCKI, 2008; SANTOS et al., 2014).

Entre 991,41-989,48 cm^{-1} houve a identificação das vibrações de Al-OH existente na estrutura zeolítica (PAZ; ANGÉLICA e NEVES, 2010; VAN DER MAREL; BENTELSPACHER, 1976; VIOTTI, 2006).

No intervalo de 889,18-563,21 cm^{-1} os picos estão associados às vibrações das ligações de Si-O-Al (JENTYS; LERCHER, 2001, p. 352). E em 460,99 cm^{-1} e 430,13 cm^{-1} foram relacionados às vibrações de estiramento das ligações de O-Si-O (AUERBACH; CARRADO e DUTTA, 2003; MOZGAWA; BAJDA, 2006; OLIVEIRA FILHO et al., 2013).

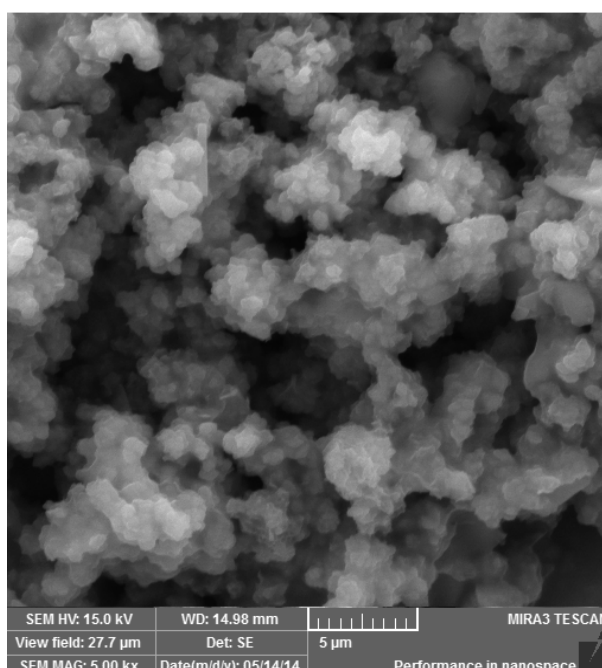
6.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Sodalita sem impregnação (Figura 30) e as zeólitas que foram impregnadas com íons Zn^{2+} (Figuras 31A e 31B) apresentaram cristais com morfologia arredondada caracterizando aglomerados de policristais, típica de zeólitas do tipo Sodalita, que quando bem desenvolvidas lembram novelos de lã (CHAVES, 2010; GRADER; BUHL, 2013; PAZ; ANGELICA e NEVES, 2010).

A média das dimensões dos cristais de Sodalita sem impregnação foi de 233,9 nm, com 3% de íon Zn^{2+} 271,6 nm e com 9% de Zn^{2+} 317,0 nm, maiores que os citados na literatura.

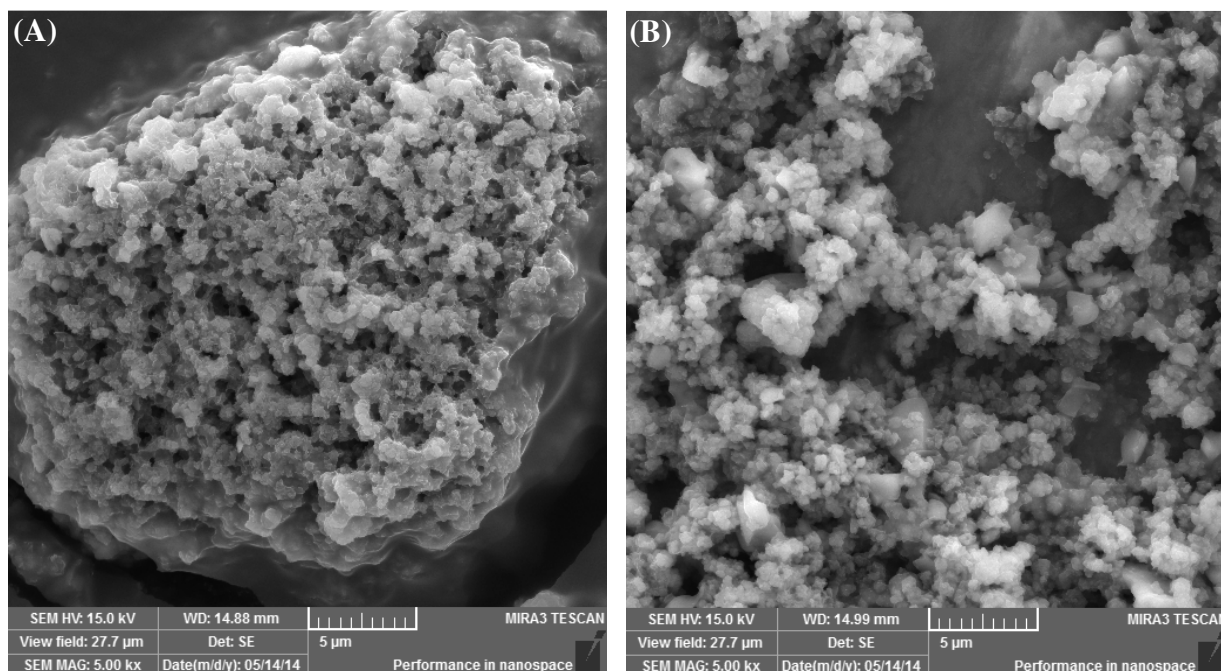
De acordo com Ghasemi; Younesi e Kazemian (2011, p. 605), a síntese de Sodalita realizado com cinzas de casca de arroz obteve nanosodalitas na faixa de 30 nm – 60 nm para uma temperatura de 60°C por 5 horas em tratamento térmico. E nos experimentos de Rusmili; Yuliati e Ramli (2012, p. 249), a média dos nanocristais de Sodalita obtido na síntese ficou entre 50 – 100nm.

Figura 30 – Cristais arredondados de Sodalita sem impregnação formando aglomerados de policristais.



Fonte: A autora.

Figura 31 - Em (A) zeólita impregnada com 3% de íons Zn^{2+} e em (B) zeólita impregnada com 9% de íons Zn^{2+} . Presença de cristais arredondados e aglomerados formando policristais.



Fonte: A autora.

6.7 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A análise foi realizada para o estudo da composição química da Sodalita sem e com impregnação com diferentes concentrações de íons Zn^{2+} .

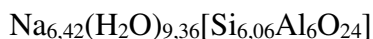
A partir dos dados da Tabela 18, obtidos pela análise de EDS foi possível à identificação da composição química da Sodalita sintetizada sem impregnação e compará-la com o do banco de dados da IZA (2014a) que fornece a seguinte fórmula química para a Sodalita: $\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O}) [\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}]$.

Tabela 18 – Dados de EDS da Sodalita sem impregnação em % Atômica

Elemento Químico	Dados de EDS em % Atômica						Média
Oxigênio	67,68	66,63	61,98	59,29	65,48	65,16	64,73
Sódio	9,89	10,84	14,17	13,56	13,10	12,96	12,42
Alumínio	11,23	11,26	11,84	13,43	10,64	11,00	11,57
Silício	11,20	11,27	12,01	13,72	10,78	10,88	11,64

Fonte: A autora.

Ao tratar os dados da Tabela 18, foi obtida a seguinte composição química:



Apesar de algumas diferenças quanto os valores de sódio, água e silício, a Sodalita sintetizada em laboratório se assemelhou muito à descrita pela literatura (IZA, 2014a, p.1).

Essas diferenças verificadas podem estar atreladas a secagem na estufa, a erros técnicos do próprio equipamento, por ser uma técnica semiquantitativa, entre outras coisas.

A Tabela 19 mostra os dados obtidos por EDS da zeólita impregnada com 3% de íons Zn^{2+} .

A partir da Tabela 19 e levando em consideração a fórmula química da Sodalita, a zeólita impregnada com 3% de íons Zn^{2+} apresentou a seguinte composição química:



Os valores obtidos para silício, alumínio e oxigênio estão condizentes com as relatadas pela IZA (2014a), a menor quantidade de moléculas de água pode se dar pelo fato que a zeólita foi seca em estufa antes da análise.

Tabela 19 – Dados de EDS para a zeólita impregnada com 3% de íons Zn^{2+} em % Atômica

Elemento Químico	Dados do EDS em % Atômica							Média
Oxigênio	63,57	62,79	65,47	61,62	63,44	62,53	63,24	
Sódio	11,67	12,27	9,84	8,22	12,01	12,55	11,09	
Alumínio	11,53	11,95	11,85	14,48	11,39	11,74	12,16	
Silício	11,72	12,19	12,10	15,21	11,75	11,98	12,49	
Zinco	1,51	0,80	0,75	0,48	1,41	1,20	1,03	

Fonte: A autora.

Na impregnação com íons Zn^{2+} , foi observada a troca entre os íons de Na^+ e Zn^{2+} , mostrando diminuição de Na^+ e aparecimento de Zn^{2+} (Tabela 18).

A soma dos valores de 5,47 do Na^+ e 0,51 do Zn^{2+} (ambos da fórmula química obtida no EDS, Tabela 19), mostrou um valor aproximado de 6, condizente com a composição química da Sodalita antes da troca catiônica.

O mesmo tratamento de dados foi realizado com a zeólita com estrutura cristalina semelhante à Sodalita com impregnação de 9% de íons Zn^{2+} (Tabela 20).

A Tabela 20 mostra os dados obtidos da análise de EDS para a zeólita impregnada com 9% de íons Zn^{2+} .

Tabela 20 – Dados de EDS para a zeólita impregnada com 9% de íons Zn^{2+} em % Atômica

Elemento Químico	Dados do EDS em % Atômica						Média
Oxigênio	63,698	64,57	59,80	65,44	60,30	59,56	62,23
Sódio	9,37	9,15	10,38	9,04	10,55	10,37	9,81
Alumínio	11,52	11,28	13,99	12,07	12,71	13,14	12,45
Silício	11,89	11,35	14,28	12,35	12,93	13,39	12,70
Zinco	3,53	3,66	1,55	1,08	3,51	3,54	2,81

Fonte: A autora.

De acordo com os dados obtidos pela análise de EDS na Tabela 20, a seguinte composição química para a zeólita impregnada com 9% de íons Zn^{2+} foi obtida:



Assim como a zeólita com 3% de íons Zn^{2+} , os valores para silício, alumínio e oxigênio estão de acordo com a IZA (2014a).

Como a quantidade de íons Zn^{2+} para esta impregnação foi maior, esperava-se também uma troca catiônica de Na^+ por Zn^{2+} proporcional, isso pôde ser evidenciado pela fórmula química obtida após o tratamento dos dados da Tabela 20.

A soma de 4,73 do Na^+ e 1,35 do Zn^{2+} (valores obtidos após o tratamento dos dados da análise de EDS da Tabela 20), obteve um valor próximo de 6, que está de acordo com a fórmula química da Sodalita sem impregnação relatada pelo IZA (2014a, p. 1).

6.8 ANÁLISE DE FISSORÇÃO DO NITROGÊNIO

A área superficial e as características dos poros são de extrema importância em reações de catálise e adsorção. A superfície específica permite um maior contato com o reagente e o diâmetro dos poros por ser definido fornece ao material uma seletividade à adsorção de uma espécie o qual o tamanho da molécula terá que ser da mesma grandeza dos poros ou menor (TOSHEVA; VALTCHEV, 2005, p. 2500).

Os poros de algumas zeólitas por não apresentarem uma grande variação de tamanho, conferem ao material seletividade podendo ser utilizado com sucesso em reações catalíticas evitando reações paralelas indesejáveis (LUNA, SCHUCHARDT, 2001, p. 890).

A Tabela 21 contém os dados da análise de fisissorção de gases utilizando nitrogênio para os materiais zeolíticos sintetizados que foram utilizados no teste preliminar de conversão de óleo de soja em ésteres alquílicos.

Tabela 21 – Dados de área superficial, volume e raio médio dos poros para as zeólitas sintetizadas e utilizadas no teste preliminar de conversão de óleo em ésteres alquílicos

Metodologia de Síntese	Área Superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume de Poros ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Raio médio dos poros (Å)
Sodalita sem impregnação	11,38	0,06508	19,792
Zeólita com 3% de Zn^{2+}	35,52	0,1391	19,950
Zeólita com 9% de Zn^{2+}	64,71	0,2558	20,002

Fonte: A autora.

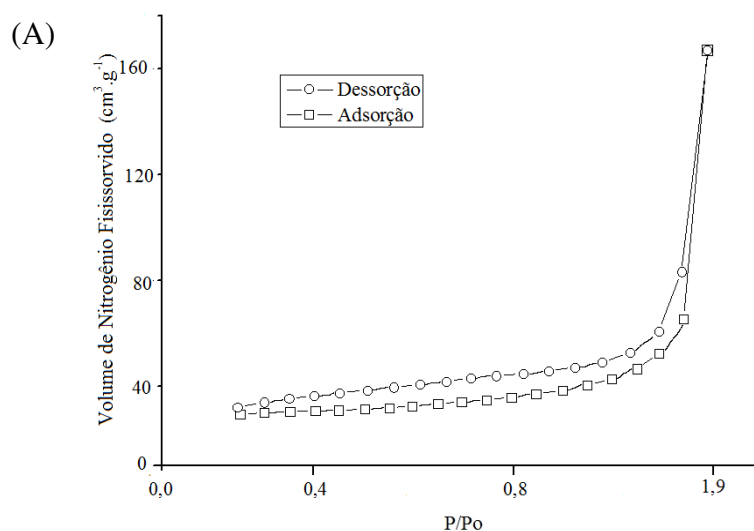
A Sodalita sem impregnação apresentou uma área superficial menor que a relatada na literatura que está entre 33 - 72 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e o volume de poros (0,04884 – 0,12 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) (HIYOSHI, 2012; FRANUS; WDOWIN e FRANUS, 2014; SILVA et al., 2009).

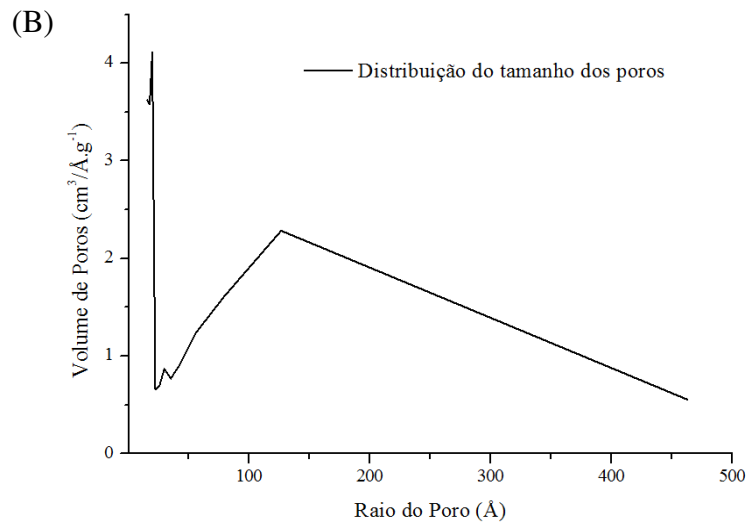
Para as zeólitas impregnadas com íons Zn^{2+} houve uma diminuição da área superficial e do volume de poros quando comparados com a Sodalita antes da impregnação.

O aumento da área superficial nas zeólitas com íons Zn^{2+} pode estar atrelado à troca dos íons Na^+ por Zn^{2+} pois o Na^+ apresenta raio iônico superior a do Zn^{2+} (KNOWLEDGEDOOR, 2014, p. 1).

As isotermas de adsorção/dessorção da zeólitas são apresentadas nas figuras 32 a 34.

Figura 32 – Em (A) isoterma de adsorção/dessorção da zeólita Sodalita e em (B) a curva de distribuição do raio médio do poro.



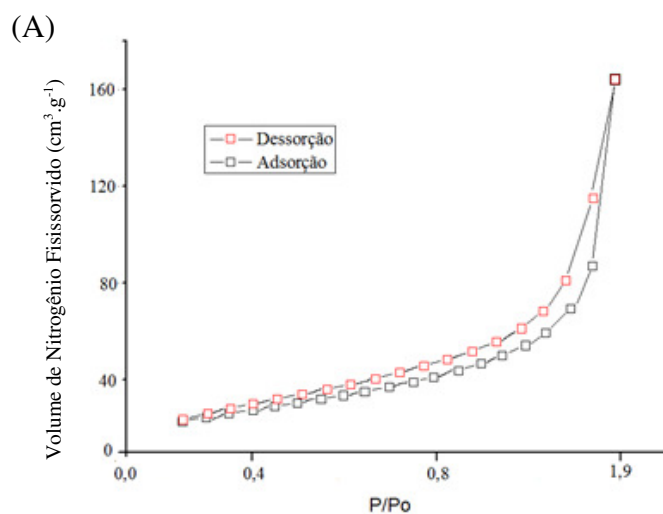


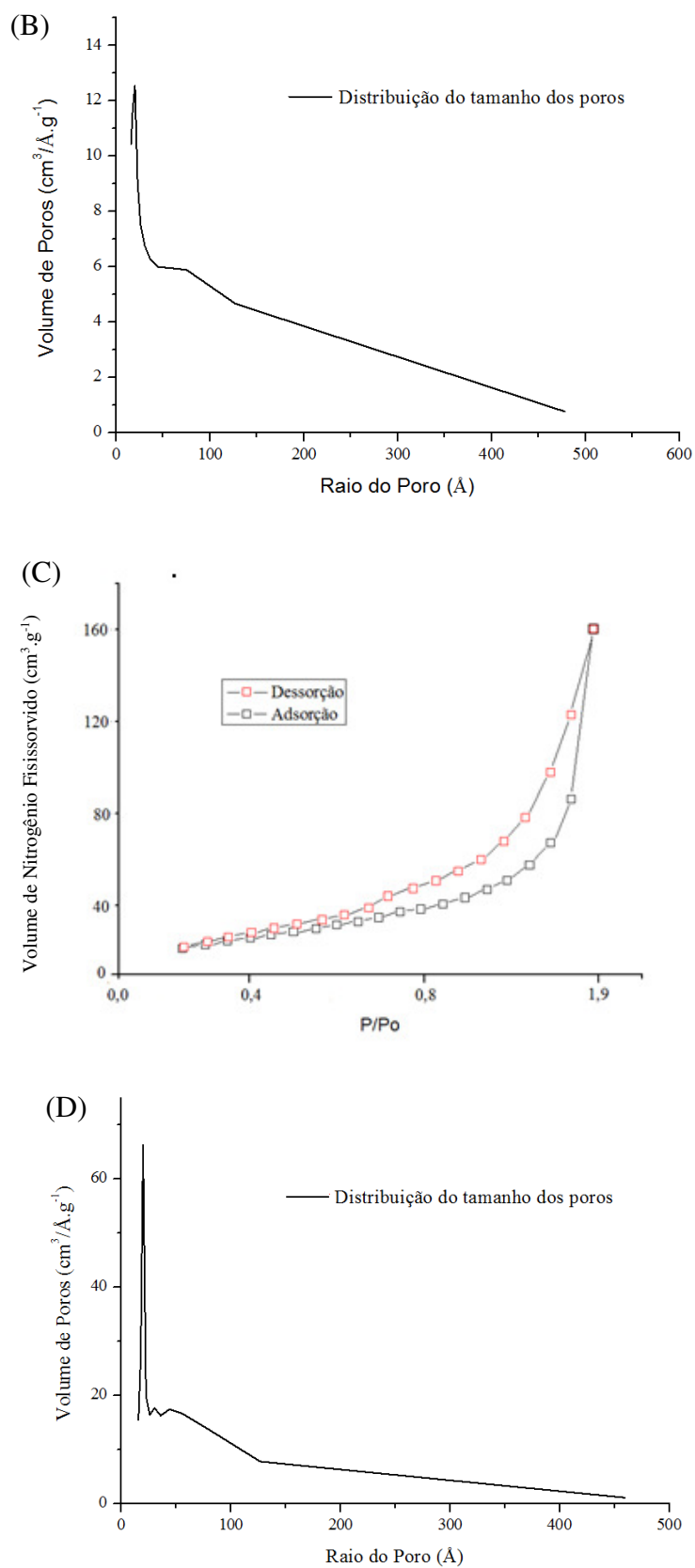
Fonte: A autora.

De acordo com a isoterma de adsorção/dessorção da Sodalita sem impregnação (Figura 32A), foram caracterizadas mesoporos do tipo 4 e a análise por BJH (Figura 32B) apresentou mesoporos com raio médio de $19,792\text{\AA}$ com geometria dos poros em forma de cunha, cone ou placas paralelas.

As zeólitas impregnadas com 3% e 9% de íons Zn^{2+} também apresentaram mesoporos do tipo 4 com geometria dos poros em forma de cunha, cone ou placas paralelas (Figura 33A e 33C).

Figura 33 – Em (A) isoterma de adsorção/dessorção da zeólita impregnada com 3% de íons Zn^{2+} , (B) a curva de distribuição do raio médio do poro da zeólita com 3% de íons de Zn^{2+} , (C) isoterma de adsorção/dessorção da zeólita impregnada com 9% de íons Zn^{2+} e em (D) curva de distribuição do raio médio do poro da zeólita com 9% de íons Zn^{2+} .





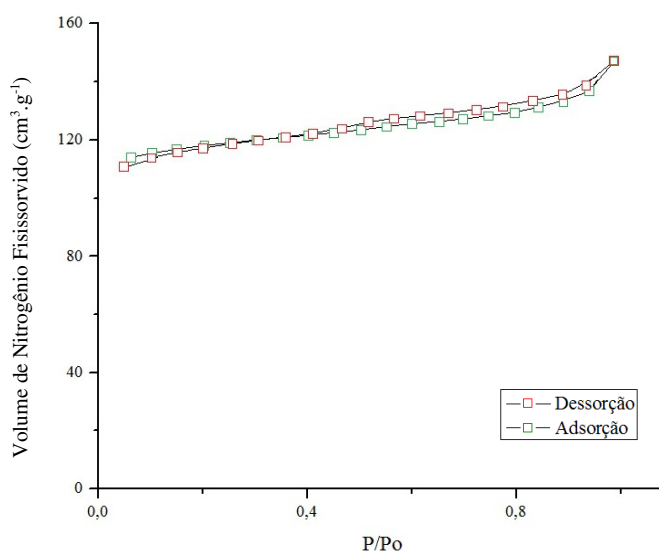
Fonte: A autora.

A análise por BJH das zeólitas impregnadas com 3% (Figura 33B) e 9% (Figura 33D) de íons Zn^{2+} apresentou mesoporos com raio médio de respectivamente 19,950 Å e

20,002 Å. O aumento da área superficial com a impregnação com íons Zn^{2+} também aumentou o raio médio dos poros dos materiais zeolíticos.

Para o tratamento térmico de 4 horas em que se produziu uma zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita e que não foi utilizada no teste preliminar de produção de ésteres alquílicos por conter uma elevada quantidade de material amorfo. A sua área superficial foi de $355,40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e o volume de poros de $0,2280 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, valores acima da Faujasita comercial que tem área de $332,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (CAOVILLA et al., 2004; MIOTTO; MACHADO, 2009) e volume médio de poros de $0,2461 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ (COELHO, 2012; KUZNICKI et al., 2002; SILVEIRA et al., 2007 e). As isotermas de adsorção/dessorção da zeólita tipo Faujasita (Figura 34), apresentaram microporos do tipo 1 com raio de poro menor que 1,3 nm e geometria não definida.

Figura 34 – Isoterma de adsorção/dessorção da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita mostrando a presença de microporos do tipo 1.



Fonte: A autora.

6.9 ANÁLISE QUALITATIVA DE BASICIDADE

A análise foi realizada com o objetivo de caracterizar a propriedade relacionada à basicidade da zeólita, por esta interferir na eficiência catalítica na produção de biodiesel.

De acordo com Costa (2011); Souza (2006), a catálise básica apresenta uma maior eficiência na conversão de triglicerídeo em relação à catálise ácida. Além de necessitar de menores quantidades de catalisador, relações de álcool/óleo e tempo de conversão.

Entretanto, a catálise ácida beneficia o uso de gorduras e óleos com elevado teor de ácidos graxos livres (resíduos domésticos e industriais ricos em triglicerídeos, óleo de fritura e óleos vegetais não refinados).

As análises de basicidade foram realizadas na zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita, na Sodalita sem impregnação e com 3% e 9% de íons Zn^{2+} utilizando as soluções indicadoras de amarelo de metilo, vermelho neutro, azul de timol, fenolftaleína, 2,4-dinitroanilina e 4-nitroanilina.

Os resultados foram comparados em tabelas de indicadores de ácido/base (BERNARDO, 2010, p. 96) (Tabela 12).

A Tabela 22 mostra os resultados das soluções indicadoras utilizadas para a determinação da basicidade da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita.

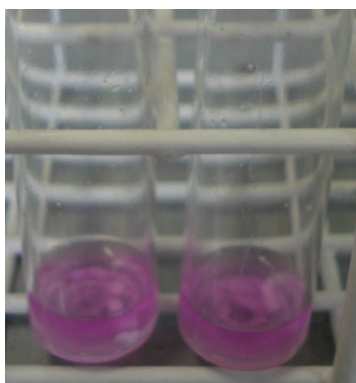
Tabela 22 - Análise de basicidade da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita utilizando diferentes soluções indicadoras.

Indicador	No momento da Injeção do indicador	15 minutos	24 horas	Caráter da zeólita
Amarelo de metilo	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Básico
Vermelho neutro	Vermelho escuro	Marrom escuro	Marrom amarelado	
Azul de timol	Vermelho	Vermelho	Azul marinho	
Fenolftaleína	Rosa claro	Rosa claro	Rosa carmim	
2,4-Dinitroanilina	Amarelo	Amarelo	Amarelo	
4-Nitroanilina	Amarelo	Amarelo	Amarelo	

Fonte: A autora.

A zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita apresentou em solução indicadora de fenolftaleína uma coloração rosa indicando elevada basicidade, conforme visto na Figura 35.

Figura 35 – Zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita em solução de fenolftaleína indicando elevada basicidade. Foto tirada 24 horas após a adição da solução indicadora.



Fonte: A autora.

A Sodalita sem impregnação também apresentou elevada basicidade, entretanto para as zeólitas impregnadas com 3% e 9% de íons Zn^{2+} a basicidade foi baixa.

A Tabela 23 mostra os resultados obtidos utilizando diferentes soluções indicadoras para determinar basicidade da Sodalita sem impregnação.

Tabela 23 – Resultados da análise de basicidade da Sodalita sem impregnação

Indicador de pH	No momento da Injeção do indicador	15 minutos	24 horas	Caráter da zeólita
Amarelo de metilo	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Básico
Vermelho neutro	Vermelho escuro	Marrom escuro	Marrom amarelado	
Azul de timol	Vermelho	Vermelho	Azul marinho	
Fenolftaleína	Rosa claro	Rosa claro	Rosa carmim	
2,4-Dinitroanilina	Amarelo	Amarelo	Amarelo	
4-Nitroanilina	Amarelo	Amarelo	Amarelo	

Fonte: A autora.

A Tabela 24 mostra os resultados obtidos na análise de basicidade para a zeólita impregnada com 3% de íons Zn^{2+} .

Tabela 24 – Resultados da análise de basicidade para a zeólita impregnada com 3% de íons Zn^{2+}

Indicador de pH	No momento da Injeção do indicador	15 minutos	24 horas	Caráter da zeólita
Amarelo de metilo	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Ácido
Vermelho neutro	Vermelho	Vermelho	Laranja	
Azul de timol	Vermelho	Vermelho	Laranja	
Fenolftaleína	Rosa claro	Rosa claro	Rosa claro	
2,4-Dinitroanilina	Amarelo	Amarelo	Amarelo	
4-Nitroanilina	Amarelo	Amarelo	Amarelo	

Fonte: A autora.

Na Tabela 25, resultados obtidos a análise de basicidade para a zeólita impregnada com 9% de íons Zn^{2+} .

Tabela 25 – Resultados da análise de basicidade para a zeólita impregnada com 9% de íons Zn^{2+}

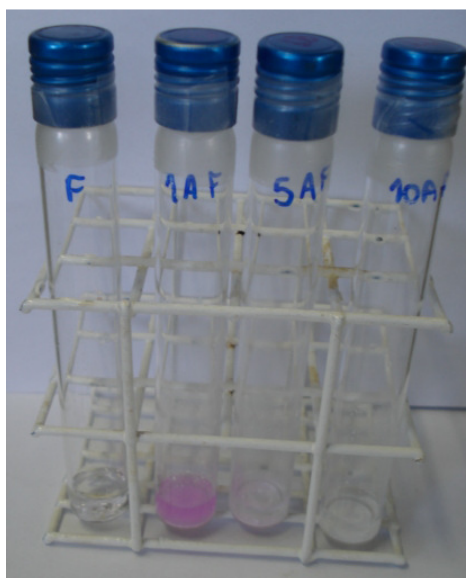
Indicador de pH	No momento da Injeção do indicador	15 minutos	24 horas	Caráter da zeólita
Amarelo de metilo	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Ácido
Vermelho neutro	Vermelho	Vermelho	Vermelho	
Azul de timol	Vermelho	Vermelho	Laranja	
Fenolftaleína	Incolor	Incolor	Incolor	
2,4-Dinitroanilina	Amarelo	Amarelo	Amarelo	
4-Nitroanilina	Amarelo	Amarelo	Amarelo	

Fonte: A autora.

Na Figura 36 é possível observar a Sodalita sem impregnação e as zeólitas impregnadas com íons Zn^{2+} .

O material zeolítico após a impregnação apresentou baixa basicidade possivelmente devido ao caráter anfótero do íon. De acordo com Atkins; Paula (2006, p. 1000), alguns óxidos de semi-metais ou metais de transição quando ligados ao oxigênio podem apresentar elevada ou baixa basicidade. A elevada basicidade do óxido é favorecido quando o elemento formador está mais próximo de metais alcalino-terrosos e alcalinos enquanto a basicidade baixa quando o elemento formador aproxima-se dos não-metais.

Figura 36 – Em (F) solução indicadora de fenolftaleína sem material zeolítico, (1AF) Sodalita sem impregnação indicando elevada basicidade, (5AF) zeólita com 3% de íons Zn^{2+} de basicidade baixa e em (10A) zeólita com 9% de íons Zn^{2+} de basicidade baixa. Foto tirada 24 horas após a adição da solução indicadora.



Fonte: A autora.

6.10 ANÁLISE QUANTITATIVA DE BASICIDADE

A partir dos dados obtidos na titulação para a análise quantitativa de basicidade, identificou-se a quantidade de sítios básicos totais e de basicidade de cada amostra de zeólita com as equações (5) e (6).

Esses resultados estão na Tabela 26, em que as soluções indicadoras de Hammett utilizadas estão representadas na seguinte ordem: $pK_{BH} = 3,3$ (amarelo de metilo), $pK_{BH} = 6,8$ (vermelho neutro), $pK_{BH} = 8,8$ (azul de timol), $pK_{BH} = 9,8$ (fenolftaleína), $pK_{BH} = 15$ (2,4 – dinitroanilina) e $pK_{BH} = 18,4$ (4- nitroanilina) (SILVA, 2013, p. 833).

Tabela 26 – Sítios básicos totais e de basicidade das amostras de Sodalita sem impregnação e das zeólitas impregnadas com 3% e 9% de íons Zn^{2+}

Basicidade ($mmol.g^{-1}$)							
Solução Indicadora	Amarelo de metilo	Vermelho Neutro	Azul de Timol	Fenolftaleína	2,4 – Dinitroanilina	4 – Nitroanilina	Totais
pK_{BH}	3,3	6,8	8,8	9,8	15	18,4	
Amostras							
Sodalita sem impregnação	-	0,205	0,036	0,036	-	-	0,277
Zeólita com 3% de Zn^{2+}	-	0,046	-	0,066	-	-	0,056
Zeólita com 9% de Zn^{2+}	-	0,017	-	-	-	-	0,017

Fonte: A autora.

Analisando a Tabela 26, concluiu-se que os indicadores de Hammett que possuem um valor muito baixo ou alto de pK_{BH} (amarelo de metilo, 2,4 – dinitroanilina e 4-nitroanilina), não são detectados sítios básicos, indicando possivelmente que nenhuma das zeólitas da Tabela 26 possui sítios ativos com força muito elevada (SILVA, 2013, p. 833).

Comparando-se as 3 zeólitas, a Sodalita sem impregnação apresentou maior número de sítios básicos totais ($0,277 \text{ mmol.g}^{-1}$), seguido da zeólita com 3% de íons Zn^{2+} ($0,056 \text{ mmol.g}^{-1}$) e da zeólita com 9% de íons Zn^{2+} ($0,017 \text{ mmol.g}^{-1}$).

6.11 TRABALHO DE CAMPO

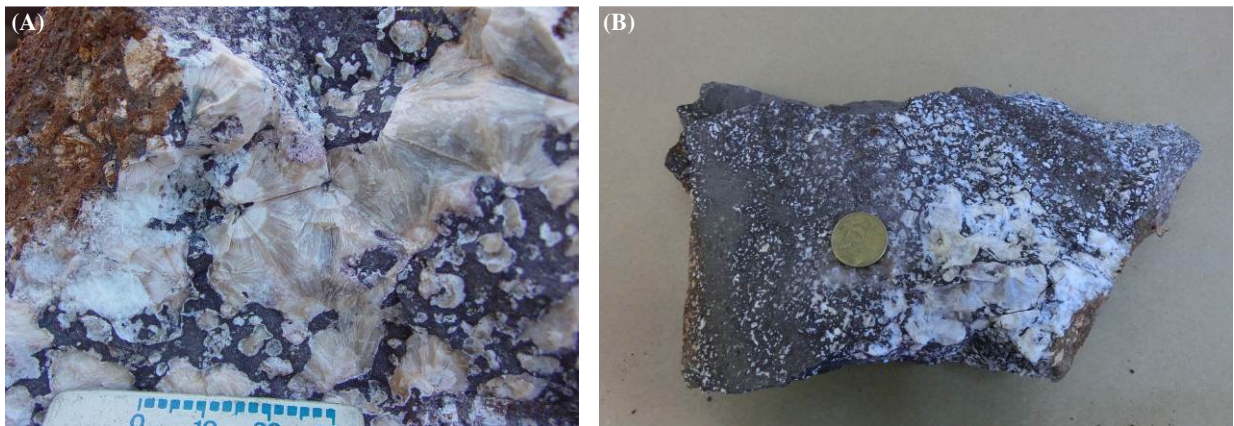
O material zeolítico encontrado no trabalho de campo preenchia as amígdalas de dacito como verificadas na Figura 37.

Os cristais eram na ordem de 2,0 cm, hábito fibro- radiado, associados com quartzo e alguns minerais que reagiam com ácido clorídrico, possivelmente calcita.

Segundo Dana; Hurlbut Jr. (1981, p. 600), o dacito é uma rocha vulcânica que pode ser formada por piroxênio, quartzo e feldspato.

Inúmeros casos foram relatados da ocorrência de zeólitas (Natrolita e Mordenita) associado à dacito na região da Formação Serra Geral (MONTE; RESENDE, 2005; MONTANHEIRO et al., 2008; SHINZATO et al. 2009).

Figura 37 – Em (A) cristais de zeólita natural preenchendo vesículas na ordem de 2,0 cm e em (B) foto geral do dacito com cristais de zeólita juntamente com outros minerais.



Fonte: A autora.

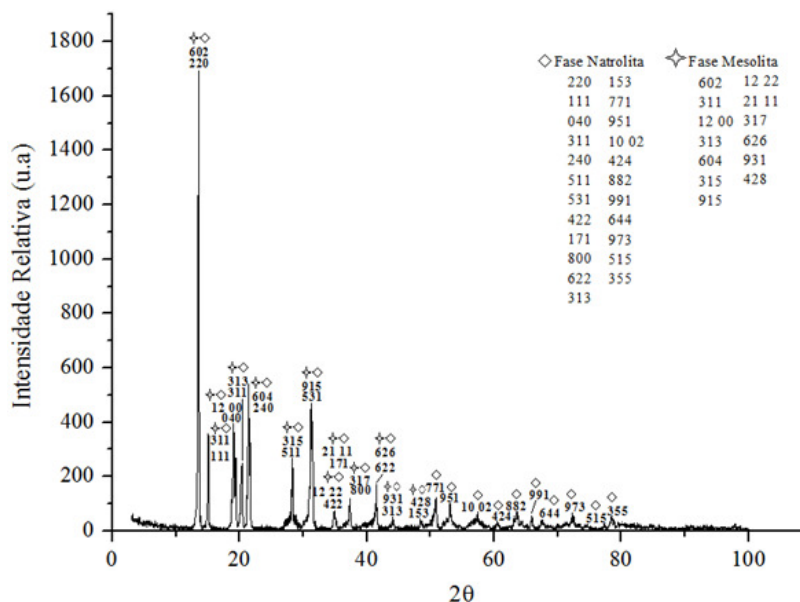
6.11.1 Difração de Raios X e Análise pelo método de Rietveld

A Figura 38 é o difratograma da zeólita coletada no trabalho de campo. Foram observadas a fase semelhante à Natrolita ($\text{Na}_{16}(\text{H}_2\text{O})[\text{Si}_{24}\text{Al}_{16}\text{O}_{80}]$) e Mesolita ($\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), mineral pertencente ao grupo da Natrolita (SHINZATO, 2002, p. 1991). Houve uma sobreposição dos picos dessas duas fases entre 10° - 30° em relação à 2θ , os quais foram caracterizadas com o banco de dados da *International Zeolite Association* (IZA, 2014b).

A análise pelo método de Rietveld mostrou que a zeólita coletada no trabalho de campo apresentou uma estrutura cristalina com parâmetros de cela unitária semelhantes à estrutura cristalina da Natrolita.

Sua intensidade relativa é superior ao sintetizado em laboratório e a concentração dos picos estava entre a faixa de 13° - 33° em relação a 2 θ , condizentes com a Natrolita sintetizada por Lee et al. (2002); Pawaiya et al. (2012, 2013).

Figura 38 - Difratoograma de raios X da zeólita natural, presença de fase Natrolita e Mesolita.



Fonte: A autora.

O anexo A.12 compara a posição dos picos em relação à 2 θ , intensidade relativa (I/I₀) e o índice de indexação (hkl) das fases presentes na zeólita natural com o relatado na literatura.

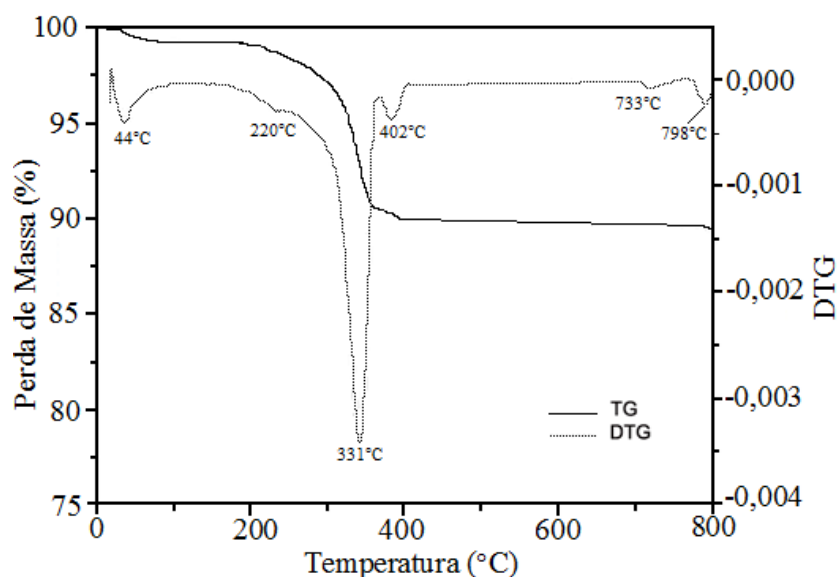
6.11.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

O comportamento térmico da zeólita natural (Figura 39) foi determinado pela análise termogravimétrica (TG/DTG).

O intervalo de 15 - 44°C foi relacionado à presença de água adsorvida fisicamente dentro dos poros da zeólita natural (ATASOY, 2005; FUNGARO; BORRELY, 2012; HAMDAN et al., 1997; WANG, 2006). Em 220°C – 402°C a eliminação de água nas cavidades da zeólita (água existente na estrutura) que foi removida pelo aquecimento em temperaturas mais elevadas, iniciando-se em 220°C tendo a perda maior no pico de 331°C e terminando em 402°C (ATASOY, 2005; REYES; WILLIAMS e ROBERTS, 2011).

Os picos de 733°C e 800 °C foram relacionados à perda de água por descarboxilação (XAVIER; BANDAS e CHAMAS, 2013, p. 1698).

Figura 39 – Curvas de TG/DTG obtidos na análise termogravimétrica da zeólita natural.



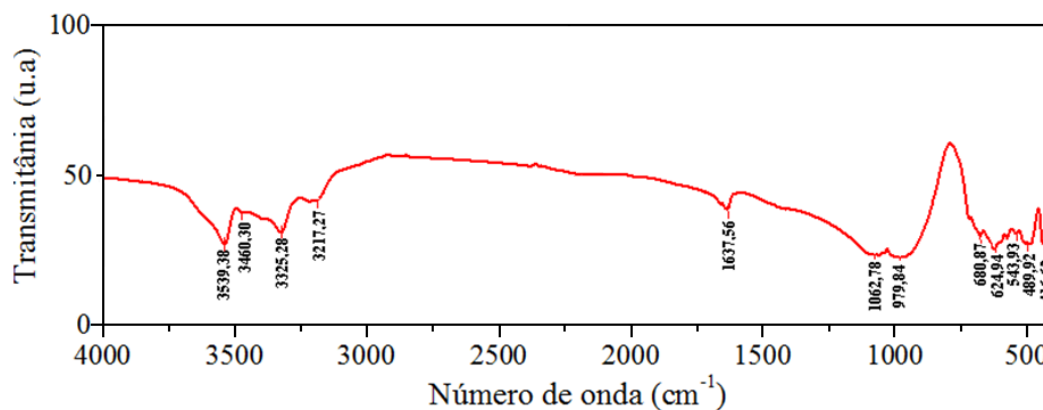
Fonte: A autora.

6.11.3 Análise de Espectrofotometria de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

A análise foi realizada para caracterizar os grupos funcionais existentes na estrutura zeolítica e que podem interferir na reação de transesterificação.

A Figura 40 mostra as bandas de absorção geradas na análise da zeólita natural em que o intervalo de $3539,38\text{ cm}^{-1}$ a $3217,27\text{ cm}^{-1}$ estavam relacionados ao estiramento de grupos O-H das moléculas de água (FERNANDEZ-JIMENEZ; CRIADO e PALOMO, 2007; PAPROCKI, 2009).

Figura 40 – Espectro obtido na análise de espectrofotometria por absorção do infravermelho para a zeólita natural.



Fonte: A autora.

A banda em $1637,56\text{ cm}^{-1}$ região em que ocorreu a deformação das ligações de água e em $1062,78\text{ cm}^{-1}$ a deformação de Si-O (PAPROCKI, 2009). A vibração de Al-OH foram determinadas em $979,84\text{ cm}^{-1}$, e de Si-O-Si em $416,62\text{ cm}^{-1}$ (GOMES, 1986; VAN DER MAREL; BENTELSPACHER, 1976).

A alteração de densidade eletrônica das cargas da zeólita pela presença de cátions dentro da estrutura estava no intervalo de $489,92$ a $624,94\text{ cm}^{-1}$, relacionados à troca catiônica entre o cálcio das rochas encaixantes e o sódio da zeólita natural (MOZGAWA; BIDA, 2006; OLIVEIRA FILHO, 2013).

De acordo com Jentys; Lercher (2011, p. 352), entre $416,62 - 1062,78\text{ cm}^{-1}$ também ocorreu a vibração de ligações de Si-O-Al. Alguns autores descrevem esse tipo de vibração de estiramento T-O-T num intervalo menor ($900-500\text{ cm}^{-1}$) (VAN DER MAREL; BENTELSPACHER, 1976; VIOTTI, 2006).

Dados similares obtidos na análise de espectrometria na região de infravermelho (IV) também foram relatados em outros estudos (PAWAIYA et al., 2012, 2013). A Tabela 27 é um resumo das bandas de absorção e atribuição tentativa do espectro gerado na análise de espectrofotometria de absorção na região do infravermelho (IV)

Tabela 27 – Dados de espectrofotometria de absorção na região do infravermelho e sua Tentativa Atribuição para a amostra de zeólita natural

Zeólita com estrutura cristalina semelhante à Natrolita (cm^{-1})	Atribuição Tentativa
3539,38	$\Gamma_{(\text{est.})\text{O-H}}$
3460,30	$\Gamma_{(\text{est.})\text{O-H}}$
3325,28	$\Gamma_{(\text{est.})\text{O-H}}$
3217,27	$\Gamma_{(\text{est.})\text{O-H}}$
1637,56	$\delta_{\text{O-H-O}}$
1062,78	$\delta_{\text{Si-O}}, \Gamma_{(\text{vib.})\text{Si-O-Al}}$
979,84	$\Gamma_{(\text{vib.})\text{Al-O-H}}, \Gamma_{(\text{vib.})\text{Si-O-Al}}$
680,87	$\Gamma_{(\text{vib.})\text{Si-O-Al}}$
624,94	Troca de Na^+ pelo Ca^{2+} , $\Gamma_{(\text{vib.})\text{Si-O-Al}}$
543,93	Troca de Na^+ pelo Ca^{2+} , $\Gamma_{(\text{vib.})\text{Si-O-Al}}$
489,92	Troca de Na^+ pelo Ca^{2+} , $\Gamma_{(\text{vib.})\text{Si-O-Al}}$
416,62	$\Gamma_{(\text{vib.})\text{O-Si-O}}, \Gamma_{(\text{vib.})\text{Si-O-Al}}$

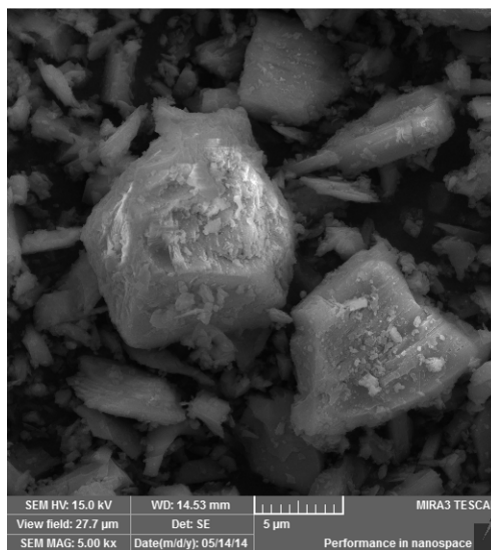
Fonte: A autora.

$\Gamma_{(\text{est.})\text{O-H}}$ = estiramento de O-H da molécula de água, $\delta_{\text{O-H-O}}$ = deformação das ligações de água, $\delta_{\text{Si-O}}$ = deformação de Si-O, $\Gamma_{(\text{vib.})\text{Si-O-Al}}$ = vibração de Si-O-Al, $\Gamma_{(\text{vib.})\text{Al-O-H}}$ = vibração de Al-O-H

6.11.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A morfologia da zeólita com estrutura cristalina semelhante à da Natrolita foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram caracterizados cristais não aglomerados com dimensão média de 88,14 μm x 64,99 μm (Figura 41).

Figura 41 - Cristais de zeólita natural de dimensão média de 88,14 μm x 64,99 μm .



Fonte: A autora.

A composição da zeólita coletada no trabalho de campo foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), após tratar os resultados (Tabela 28), foi obtida a seguinte composição química:

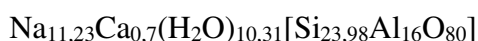


Tabela 28 – Dados de EDS da zeólita natural

Elemento Químico	Dados do EDS em % Atômica								Média
Oxigênio	69,02	56,71	68,77	65,47	65,45	57,56	61,59		63,49
Sódio	6,28	7,36	9,24	9,74	9,91	6,75	6,00		7,89
Alumínio	9,59	13,71	8,92	9,95	9,86	13,99	12,72		11,25
Silício	14,02	21,46	12,90	14,62	14,55	21,23	19,20		16,85
Cálcio	1,10	0,77	0,17	0,23	0,23	0,43	0,50		0,49

Fonte:A autora.

Os valores de silício, alumínio e oxigênio estavam condizentes com a literatura (IZA, 2014b, p.1), a quantidade baixa de moléculas de água possivelmente está relacionada à secagem que a amostra passou antes de ser analisada.

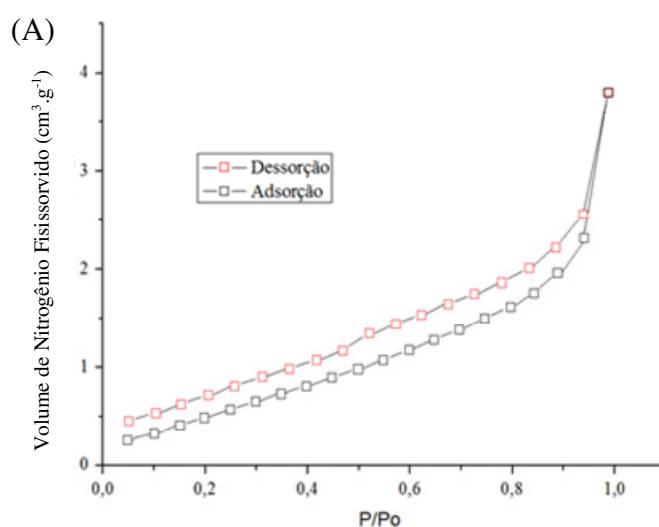
Apesar da zeólita natural não apresentar cálcio em sua composição e levando em consideração uma diminuição do valor de sódio encontrado na análise de EDS, possivelmente o átomo de sódio foi trocado por cálcio de outras formas mineralógicas existentes ao seu redor, formando dessa forma uma fase concorrente com estrutura cristalina semelhante à Mesolita.

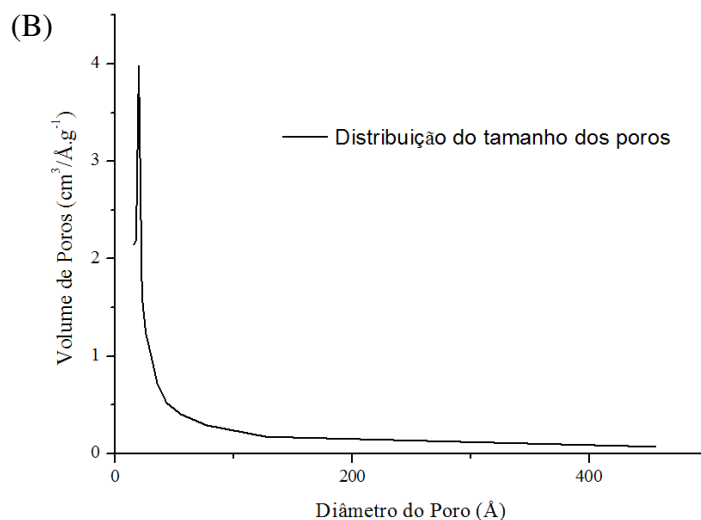
6.11.5 Análise de Fisissorção de Nitrogênio

Através da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio foi determinada a área superficial e as características dos poros, propriedades que podem afetar funções como adsorção e catálise (TOSHEVA; VALTCHEV, 2005, p. 2500).

De acordo com a classificação de BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller), a zeólita apresentou mesoporos do Tipo 4 (Figura 42 A) com geometria dos poros em forma de cunha, cone ou placas paralelas com área superficial de $4,72 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e volume de poros de $0,012 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ condizentes com o relatado na literatura (PAWAIYA et al., 2012, 2013). A análise por BJH (Figura 42B) mostrou a presença de mesoporos com raio médio de poro de $20,007 \text{ Å}$.

Figura 42 – Em (A) isoterma de adsorção/dessorção da zeólita natural e em (B) a curva de distribuição do raio médio do poro.





Fonte: A autora.

A zeólita natural em comparação com a Faujasita que é amplamente utilizada como catalisador tem uma menor área superficial, volume e raio médio de poros (MIOTTO; MACHADO, 2002, p.1631). Por apresentar essas características a literatura relata o seu uso comum como peneira molecular (PAWAIYA et al., 2012, p. 3095).

6.11.6 Análise Qualitativa e Quantitativa de Basicidade

Tanto a análise qualitativa de basicidade quanto à análise quantitativa foram realizados utilizando a técnica de titulação de Hammett e os indicadores: amarelo de metilo, azul de timol, vermelho neutro, fenolftaleína, 4-nitroanilina e 2,4-dinitroanilina.

A análise qualitativa foi feita uma vez que a basicidade do material pode afetar a atividade catalítica na conversão do óleo em éster alquílico.

A Tabela 29 lista os resultados da análise qualitativa realizada para a zeólita natural.

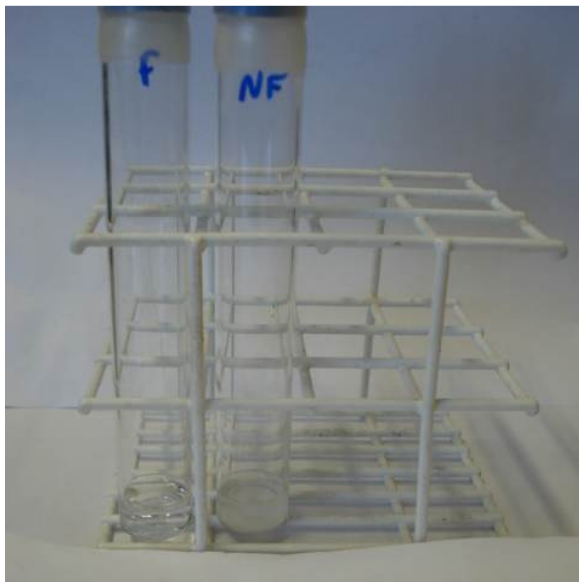
Tabela 29 - Resultado dos indicadores utilizados para determinação da basicidade da zeólita natural

Indicador de pH	No momento da Injeção do indicador	15 minutos	24 horas	Caráter da zeólita
Amarelo de metilo	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Ácida
Vermelho neutro	Vermelho	Vermelho	Vermelho	
Azul de timol	Vermelho	Vermelho	Vermelho	
Fenolftaleína	Incolor	Incolor	Incolor	
2,4-Dinitroanilina	Amarelo	Amarelo	Amarelo	
4-Nitroanilina	Amarelo	Amarelo	Amarelo	

Fonte: A autora.

O resultado da análise mostrou uma basicidade baixa para a zeólita natural (Figura 43), podendo favorecer reações que utilizem óleos e gorduras com alto teor de ácidos graxos livres (SOUZA, 2006, p.1).

Figura 43 - Em (F) solução de fenolftaleína sem material zeolítico e em (NF) solução de fenolftaleína com a zeólita natural. Foto tirada 24 horas após a adição da solução indicadora.



Fonte: A autora.

O sítio básico total calculado foi de $0,013 \text{ mmol.g}^{-1}$ (Tabela 30) e a falta de detecção de sítios básicos na maioria dos indicadores de Hammett utilizados, mostrou que a zeólita com estrutura cristalina semelhante a Natrolita possivelmente não possui sítios ativos com força elevada (SILVA; NETO, 2013, p. 835).

Tabela 30 – Sítios básicos totais e de basicidade da zeólita natural

Basicidade (mmol.g^{-1})							
Solução Indicadora	Amarelo de metilo	Vermelho Neutro	Azul de Timol	Fenolftaleína	2,4 – Dinitro-anilina	4 – Nitroanilina	Totais
pK_{BH}	3,3	6,8	8,8	9,8	15	18,4	
Amostra							
Natrolita	-	0,013	-	-	-	-	0,013

Fonte: A autora.

Comparando as zeólitas sintetizadas e a natural, a Sodalita sem impregnação apresentou número maior de sítios básicos totais ($0,277 \text{ mmol.g}^{-1}$), seguido da zeólita com 3%

de íons Zn^{2+} ($0,056 \text{ mmol.g}^{-1}$), zeólita com 9% de íons Zn^{2+} ($0,017 \text{ mmol.g}^{-1}$) e a zeólita natural ($0,013 \text{ mmol.g}^{-1}$).

6.12 Avaliação dos Catalisadores na Transesterificação de Óleo de Soja

A análise foi realizada para estimar a taxa de conversão do óleo de soja em ésteres alquílicos (eq. 7).

Foi identificado nos espectros gerados (ANEXO B) os picos do hidrogênio metoxílico ($\text{CH}_3\text{OCO}-$) (3,5-3,8 ppm) e do metileno α -carbonílico ($-\text{OCOCH}_2-$) (2,2-2,4 ppm) que estão relacionados à conversão de óleo em éster alquílico (SIMONETTI, 2011, p. 97).

Os testes preliminares de conversão foram realizados com as zeólitas Sodalita sem impregnação, as impregnadas com íons Zn^{2+} e a natural.

Foram testadas as metodologias em que a razão molar entre álcool:óleo foi de 12:1 com 5% (m/m) e 10% (m/m) de catalisador com temperatura fixa de 90°C e tempo de reação de 4 horas e 6 horas (Tabela 31)

Tabela 31 – Resultados da % de Conversão do óleo de soja em ésteres alquílicos para as zeólitas Sodalita, as impregnadas com íons Zn^{2+} e a natural

Catalisador	5%(m/m) de catalisador T= 90°C 4 horas de reação	10%(m/m) T= 90°C 4 horas de reação	10%(m/m) T= 90°C 6 horas de reação
	(%) de Conversão		
Sodalita sem impregnação	40,7	5,8	8,1
Zeólita natural	0,6	-	-
Zeólita impregnada com 3% de íons Zn^{2+}	4,9	-	-
Zeólita impregnada com 9% de íons Zn^{2+}	2,9	-	-

Fonte: A autora.

De acordo com os dados da Tabela 31 a Sodalita sem impregnação apresentou uma maior taxa de conversão seguido da zeólita impregnada com 3% de íons Zn^{2+} , 9% de íons Zn^{2+} e por fim a zeólita natural.

O único material zeolítico que apresentou alguma conversão com o aumento da massa de catalisador e do tempo de reação foi a zeólita Sodalita sem impregnação.

A porcentagem de conversão foi de aproximadamente 40,7% e em outras reações que a conversão foi abaixo de 7% à presença de catalisador contribuiu para a conversão de óleo em ésteres alquílicos e a não presença de catalisador poderia em alguns casos para o mesmo tempo de reação ser quase nulas ou a conversão ser possivelmente menor que 7%.

Segundo Lilja et al. (2005, p. 13), a reação de transesterificação pode ocorrer sem o catalisador, porém a energia de ativação será muito maior fazendo com que a reação demore mais tempo para terminar. Em presença de catalisador, a energia de ativação e o tempo gasto na reação serão menores devido a maior velocidade de processamento da reação.

Experimentos realizados por Araujo et al. (2013, p. 3), mostram que utilizando os mesmos reagentes com e sem a presença de catalisador, mostraram que para o mesmo intervalo de tempo, a reação com catalisador após 4 horas obteve uma taxa de conversão de 100% e sem o catalisador para o mesmo período de tempo uma conversão apenas de 17%.

Os resultados obtidos (Tabela 31) mostram que para a zeólita natural e com 3% e 9% de íons Zn^{2+} houve apenas a conversão de óleo em éster alquílico com a utilização de 5% (m/m) de catalisador com tempo de reação de 4 horas. O aumento de massa do catalisador e de tempo de reação não melhorou a eficiência de conversão de óleo em biodiesel.

Apesar das zeólitas impregnadas com íons Zn^{2+} apresentarem área superficial e volume de poros maiores que da Sodalita sem impregnação (maior taxa de conversão), elas mostraram uma quantidade de sítios ativos menores possivelmente devido à troca dos íons Na^+ por Zn^{2+} que resultou em perda de eficiência catalítica (KNOWLEDGEDOOR, 2014, p. 1).

Para a zeólita Sodalita sem impregnação a maior porcentagem de conversão se deu com a metodologia que utilizou 5% (m/m) de catalisador com tempo de reação de 4 horas. Com o aumento da porcentagem em massa do catalisador assim como do tempo de reação houve uma diminuição do processamento de ésteres alquílicos.

Verificou-se que o aumento de massa de catalisador de 5% (m/m) para 10% (m/m) mantendo a temperatura e o tempo de reação fixo houve uma diminuição da conversão. Mostrando que a utilização de uma maior porcentagem de catalisador não acarreta em uma maior taxa de conversão.

O aumento da porcentagem de catalisador alterou a eficiência catalítica da reação pelo o material zeolítico apresentar uma capacidade altamente higroscópica que possivelmente diminuiu a eficiência da reação de transesterificação (CAMPOS, 2011; VIOMAR, 2013). Ou seja, a presença de íons Na^+ e OH^- e a água adsorvida na estrutura da

zeólita propiciaram reações de saponificação do triglicerídeo ao levar água ao meio reacional, reduzindo a porcentagem de conversão (ARAUJO; LIMA e LIMA, 2011; CODEIRO, 2011).

Nos experimentos em que se utilizou 10% (m/m) de catalisador em reações de 4 e 6 horas, a não presença de conversão para as zeólitas impregnadas e a natural se deve possivelmente também as reações de saponificação.

Mantendo-se a porcentagem de massa de catalisador em 10% e aumentando o tempo reacional de 4 para 6 horas, houve um aumento da taxa de conversão de óleo em biodiesel. Isso possivelmente se deve a cinética de reação, que para tempos maiores haverá uma maior conversão.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises feitas para a escolha da metodologia para síntese de zeólita e posteriormente impregnação com íons Zn^{2+} levou em consideração a produção de um material zeolítico de maior pureza e com menores quantidades em massa de fases secundárias.

Os testes preliminares mostraram que a zeólita (Sodalita sem impregnação) com melhor taxa de conversão de óleo de soja em ésteres alquílicos (40,7%) apresentava maior quantidade de sítios ativos totais em relação a outros materiais zeolíticos testados.

Possivelmente a perda da eficiência na produção de ésteres se deu devido a sua propriedade higroscópica (CAMPOS, 2011; VIOMAR, 2013) que favoreceu as reações de saponificação na transesterificação assim como a falta de conversão em reações em que se utilizou as zeólitas impregnadas com íons Zn^{2+} e a natural para 10% (m/m) de catalisador em reações de 4 e 6 horas.

Para as zeólitas impregnadas com 3% e 9% de íons Zn^{2+} apesar de apresentarem áreas superficiais e volumes de poros superiores a da Sodalita sem impregnação, seus sítios ativos totais eram menores, possivelmente esse fato contribuiu para menores taxas de conversão de óleo em ésteres alquílicos além de sua propriedade higroscópica, pois na reação de transesterificação em que a Sodalita sem impregnação obteve uma taxa de conversão de 40,7% as zeólitas impregnadas com 3% e 9% de íons Zn^{2+} mostraram respectivamente uma conversão de 4,9% e 2,9%.

A zeólita natural apresentou sítios ativos totais, área superficial e volume de poros menores que todos os materiais zeolíticos testados, assim como a taxa de conversão na produção de ésteres alquílicos.

8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- (1) Aprimoramento da metodologia de síntese de Faujasita, visando um material cristalino e puro;
- (2) Desenvolvimento de metodologias para aumentar o volume de poros e área superficial da Sodalita;
- (3) Estudo da aplicação da Natrolita em processos de clarificação de óleo;
- (4) Estudo da aplicação da Sodalita como peneira molecular em processos de tratamento de áreas contaminadas;
- (5) Estudo da aplicação da Sodalita em processos de extração de enxofre em biorreatores;
- (6) Estudo utilizando Sodalita em condições reacionais de transesterificação mais amplos;
- (7) Estudo das zeólitas utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET) para acompanhar o desenvolvimento das faces dos cristais formados;
- (8) Estudo de produção de zeólitas utilizando matérias-primas de baixo custo;
- (9) Estudo utilizando como catalisador as zeólitas impregnadas com íons Zn^{2+} em reações com óleo residual ou com acidez maior;

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 5.ed. Nova Iorque: Jhon Wiley, 757 p. 1990.

AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, São Paulo, v.25, n.6, p. 1145-1154, nov./dez. 2002.

ALVARENGA C.M. **Alumina recoberta com carbono como suporte de catalisadores em reações de HDS**. 2013. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

ALVES, C.T.; BASTOS, L.S.; MACEDO, L.S.; ANDRADE, H.M.C. Síntese através do método de combustão do aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) como catalisador heterogêneo da produção de biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8., 2009, Uberlândia. **Anais do VIII COBEQ-IC**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2009. CD.

ALVES, M.E.; MASCARENHAS, Y.P.; VAZ, C.M.P. Comparação de procedimentos de quantificação de caulinita e gibbsita na fração argila desferrificada de Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n.2, p.569 -577, mar/abr. 2008.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP n. 45, 25 de agosto de 2014**. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml>. Acesso em: 06 fev. 2015.

ARAUJO, B.A.; LIMA, Y.J.K.; LIMA D.P.; Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v.34, n.2, p. 306-319, 2011.

ARAUJO, D.M.; FARIAS, R.R.; COUTO, A.L.; SANTOS, G.B.S.; CARDOSO, L.A.M.; NETO, N.M.O.; LIRA, L.S.B.; OLIVEIRA, F.A. Produção de ésteres acrílicos via catálise heterogênea utilizando heteropoliácidos como catalisador. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 53., 2013, Rio de Janeiro, **Anais do 53º CBQ**. Rio de Janeiro: Centro de Eventos da Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro, 2013, CD.

ATASOY, A. An investigation Characterization and thermal analysis of the aughinish red mud. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, Alemanha, v. 81, n.2, p. 357-361, jul. 2005.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Atkins' Physical Chemistry**. 8 ed. Nova Iorque: Oxford Press, 2006, 1072 p.

AUERBACH, S.M.; CARRADO, K.A.; DUTTA, P.K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. 1. ed. Nova Iorque: Marcel Dekker, Inc, 2003, 585 p.

BALKUS, K.J.; LY, K.T. The preparation and characterization of an X-type zeolite: an experiment in solid- state chemistry. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 68, n. 10, p. 875-877, out. 1991.

BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The determination of pore colume and área distributions in porous substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, Estados Unidos, v. 73, n.1, p.373-380, jan. 1951.

BENVINDO, F.S. **Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares do Tipo SAPO-34 e MeAPSO-34**. 2006. 55f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

BERNARDI, A.C.C.; MONTE, M.B.M.; PAIVA, P.R.P.; WERNECK, C.G.; HAIM, P.G.; POLIDORO, J.C. Potencial de uso de zeólitas na agropecuária. **Embrapa Pecuária Sudeste**, São Carlos, v. 1, n. 85, dez. 2008. Disponível em:<<http://www.cppse.embrapa.br/site/default/files/principal/publicacao/Documentos85.pdf>>. Acesso em: 10 fev. 2015.

BERNARDO, J.R.M. **Catalisadores Heterogéneos Básicos para a Produção de Biodiesel**. 2010. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2010.

BLEICHER, L.; SASAKI, J.M.; SANTOS, C.O.P. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program – DBWS. **Journal of Applied Crystallography**, Inglaterra, v.33, n.4, p. 1189. Ago. 2000.

BNMNER, G.O.; MEIER, W.M. Framework density distribution of zeolite-type tetrahedral nets. **Nature**, Londres, v.337, n. 6203 p. 146-147, jan.1989.

BOER, H.A. **Unterwegs Notiert, Bericht Einer Weltreise**. 1 ed. Alemanha: Oncken, 1958, 328 p.

BOGNER, A.; JOUNEAU, P.H.; THOLLET, G.; BASSET, D.; GAUTHIER, C. A history of scanning electron microscopy developments: towards “wet-steam”. **Micron**, Inglaterra, v. 38, n.4, p. 390-401, fev. 2007.

BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J.A. New heterogeneous process for biodiesel production: a way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catalyst Today**, Amsterdã, v. 106, n.1-4, p. 190-192, out. 2005.

BRAGA, A.A.C.; MORGON, N.H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.1, p. 178-188, jan/fev. 2007.

BRANCO, M.P.C. **Cristalização da zeolita ferrierita sem direcionador orgânico, variando-se a alcalinidade e o teor de sementes**. 2011. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2011.

BRECK, D.W. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use**. 1. ed. Londres: John Wiley and Sons, 1974. 4 p.

BRUGNAGO, R.J. **Carboxilatos lamelares como catalisadores em reações de transesterificação e esterificação simultânea**. 2011. 98f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. 2008. 101f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Departamento de Engenharia, Institutos de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

BUNACIU, A.A.; HASSAN, Y.A.E.; FLESCHIN, S. Application of Fourier Transform Infrared Spectrophotometry in Pharmaceutical Drugs Analysis. **Applied Spectroscopy Reviews**, Inglaterra, v.45, s/n, p. 206-219, jan. 2010.

BYUNG-DONG, H.; JEONG-MIN, L.; DONG-SOO, P.; JONG-JIN, C.; JUNGHO, R.; WOON-HA, Y.; JOON-HWAN, C.; BYOUNG-KUK, L.; JONG-WOO, K.; HYOUN-EE, K.; SEONG-GON, K. Enhanced bioactivity and biocompatibility of nanostructured hydroxyapatite coating by hydrothermal annealing. **Thin Solid Films**, Amsterdã, v. 519, n. 22, p. 8085-8090, jul. 2011.

CABRAL, R.P.B.; CARVALHO, M.W.N.C.; AS, MATOS, A.C.B.; SILVA, M.A. Síntese de zeólita beta e SAPO-5 como suportes de catalisadores NiMo destinados a reação de hidrocrackeamento. In: **Petro&Química**, ed. 285, ^São Paulo: Petro&Química, 2006, p. 79-83.

CAMPOS, A.F.P. **Avaliação de catalisadores na reação de desidratação de glicerol**. 2011. 185f. Mestrado (Engenharia Química) – Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2011.

CAOVILLA, M.; SMANIOTTO, A.; DALLAGO, R.; PERGHER, S.B.C. Zeólita NaX para remoção de corante Azul de Metileno. **Espaço Química**, Rio Grande do Sul, v.1, s/n, p. 6-8, fev. 2004.

CARDOSO, A.L. **Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e Brönsted para a produção de biodiesel**. 2008. 60f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 2008.

CARMO, A.C.; SOUZA, L.K.C.; COSTA, C.E.F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J.R.; FILHO, G.N. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MC M-41. **Fuel**, Amsterdã, v.88, n.3, p. 461-468, mar. 2009.

CERUTTI, M.L.M.N. **Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas “Y” trocadas com cobre**, 2007, 184f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

CHAO, Q.I.; QI-LI, T.; YING-JIE, Z.; XIN-YU, Z.; FENG, C. Microwave assisted hydrothermal rapid synthesis of hydroxyapatite nanowires using adenosine 5'-triphosphate disodium salt as phosphorus source. **Materials Letters**, Amsterdã, v.85, n.1, p. 71-73, out. 2012.

CHAVES, T.F. **Síntese e Propriedades da Zeólita FAU com Cristais Nanométricos**, 2010, 126f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

CHRISTIDIS, G.E.; MARAETIS, D.; KEHEYAN, E.; AKHOLBEDASHRILI, L.; KEKEBDZE, N.; EVARKYAN, R.; YERITSYAN, H.; SARGSYAN, H. Chemical and thermal modification of natural HEU – type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece. **Applied Clay Science**, v.24, n.1-2, p.79-91, nov. 2003.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial**. Estudo de Caso: Guaratuba e Litoral Paranaense. 2006. 83f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologias) – Departamento de Engenharia, Instituto de Tecnologia para Desenvolvimento, Curitiba, 2006.

CLIFTON, R.A. **Natural and synthetic zeolites**. 1. ed. Washington: Bureau of Mines Information Circular/ 9140, 1987. 16-17 p.

COELHO, J.A. **Estudos de adsorção de gases ácidos em faujasitas**: experimentos e simulação molecular. 2012. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2012.

CORDEIRO, C. S.; RAMOS, L.P. Biodiesel in South America. In: KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J.V. **The biodiesel handbook**. 2.ed. Illinois: AOCS Press, 2010. cap. 8. p. 331-354.

CORDEIRO, C.S.; SILVA, F.R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L.P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 477-486, jan. 2011.

CORREA, A.L.S.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. Zeólitas do tipo AIPO: síntese, caracterização e propriedades catalíticas. **Química Nova**, São Paulo, v.19, n.1, p. 43-50, out. 1995.

COSTA, P.P.K.G. Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel. **Embrapa Agroenergia, Brasília**, v.1, n.1, p. 25, set. 2011.

COSTA NETO, P.R.; CARO, M.S.B.; MAZZUCO, L.M.; NASCIMENTO, M.G. Quantification of soybean oil ethanolysis with ^1H NMR. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.81, s/n, p. 1111-1114, 2004.

CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. **Geologia da Folha Gravataí SH.22-X-C-V**. 1.ed. Brasília: CPRM, 2008. 78p.

CRÖNSTEDT, A.F. **Natural Zeolite and Minerals**. 1. ed. Estocolmo: Acad. Handl. Stockholm, 1756, 120 p.

CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray diffraction**. 2. ed. Massachusetts: Addison-Wesley, 509p. 1978.

CUNHA, C.J.; NOVO, J.B.M. Uso do programa cristalográfico Mercury[®] para ensino de química mineral e mineralogia. **Terra e Didática**, São Paulo, v. 2, n.1, p. 67-74, fev. 2006.

DALAI, A.K.; PRADHAN, N.C.; RAO, M.S.; GOKHALE, K.V.G.K. Synthesis and characterization of NaX and Cu-exchanged NaX zeolites from silica obtained from rice husk ash. **Indian Journal of Engineering & Material Sciences**, Nova Déli, v. 12, n. 3, p. 227-234, jun. 2005.

DANA, J. D.; HURLBUT JR., C.S. **Manual de Mineralogia (Dana-Hurlbut)**, São Paulo: Edusp, 1981, 642 p.

DIAS, F.R.F.; FERREIRA, V.F.; CUNHA, A.C. Uma visão geral dos diferentes tipos de catálise em síntese orgânica. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v. 4, n. 6, p. 840 – 871, dez. 2012.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SATACESARIA, E. Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. **Energy and Fuels**, Estados Unidos, v. 22, n.1, p. 207 – 217, jan.2008.

ENCARNAÇÃO, A.P.G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**. 2008. 144 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Departamento de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ENCINAR, J.M.; SÁNCHEZ, N.; MARTÍNEZ, G.; GARCÍA, L. Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. **Bioresource Technology**, Amsterdã, v. 102, n. 23, p. 10907- 10914, set. 2011.

FARO, T.M.C. **Dinâmica Molecular de Zeólitos com Matriz Flexível**. 2011. 122f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2011.

FATOBENE, J.T. Espectroscopia Raman. 2013. **Perkin-Elmer**, São Paulo, 2008. Disponível em:<http://centauro.metalmat.ufrj.br/seminarios/PERkinElmer_Raman_AGO_2008>. Acesso em: 10 fev.2015

FELSCHE, J.; LUGER, S.; BAERLOCHER, C. Crystal structures of the hydro-sodalite $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and of the anhydrous sodalite $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$. **Zeolites**, Amisterdã, v.6, n.1, p. 367-372, set. 1986.

FERNANDES, A.J.; MALDANER, C.H.; SOBRINHO, J.M.A.; PRESSINOTTI, M.M.N.; WAHNFRIED, I. Estratigrafia dos Derrames de Basaltos da Formação Serra Geral (Ribeirão Preto – SP) Baseada na Geologia Física, Petrografia e Geoquímica. **Geologia USP- Série Científica**, São Paulo, v.10, n.2, p. 73-99, jul. 2010.

FERNANDES-MACHADO, N.R.C.; MIOTTO-BIGATÃO, D.M.M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de xisto retornado na remoção de arsênio em águas contaminadas. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n.5, p. 1108 – 1114, jul. 2007.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; CRIADO, M. PALOMO, A. Alkali activation of fly ash: effect of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio. Part I: FTIR study. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdã, v.106, n.1-3, p. 180-191, nov.2007.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja- taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consume em gerador de energia. **Química Nova**, São Paulo, v.28, n.1, p. 19-23, jan/fev 2005.

FLANIGEN, E.M. **Structural analysis by infrared spectroscopy**. 1. ed. Washington: ACS Monograph Series, 1980, 80 p.

FLEISCHER, M.; MANDARINO, J.A. **Glossary of mineral species**. 6. ed. Utah: The Mineralogical Record Inc, 1995, 280 p.

FLUMIGNAN, D.L.; OLIVEIRA, J.E. EN 14103 adjustments for biodiesel analysis from diferente raw materials, including animal tallow containing C17. In: WORLD RENEWABLE ENERGY CONGRESS, 2011, Suécia. **Resumo da World Renewable Energy Congress 2011 – Sweden**. Suécia: Universidade de Linköpings, 2011, v.1. p. 101-108.

FORNER, R. **Organometálico [MnCp(CO)₃] ocluído em zeólito Y**. 2008. 134f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2008.

FRACARO, Y.C.O.; SOUZA, E.C.F.; ANTUNES, S.R.M.; ARRÚA, M.E.P.; ANTUNES, A.C. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos. In: ENCONTRO ANUAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 21., 2012, Maringá. **Resumo do XXI EAIC**. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2012, v.1, n.1, p. 1-1.

FRANUS, W.; WDOWN, M.; FRANUS, M. Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash. **Environmental Monitoring and Assessment**. Alemanha, v. 186, p. 37-50, maio 2014.

FREITAS, V.A.A.; LIMA, J.S.V.; COUCEIRO, C. Caracterização e análise estrutural da hidroxisodalita sintetizada a partir de amostras de solo amazônico. **Cerâmica**, São Paulo, v.57, n.343, p. 281 – 287, jul/ago/set. 2011.

FUNGARO, D.A.; BORRELY, S.I. Síntese e caracterização de zeólitas de cinzas de carvão modificada por surfactantes catiônicos. **Cerâmica**, v. 58, n.345, p. 77-83, jan/mar. 2012.

FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C.; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. **Química Nova**, São Paulo, v.34, n.1, p. 45-50, 2009.

GARCILASSO, V.; LORA, B.; GRISOLI, R.; COELHO, S. In: **Energias renováveis alternativas**, 80 ed., set. 2012, cap. 8, p.42-50.

GELBARD, G.; BRES, O.; VARGAS, R.M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U.F. ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed

oil with methanol. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.72, n.10, p. 1241 - 1293, 1995.

GHESTI, Grace F.; MACEDO, J. L. ; PARENTE, Vicente C. I. ; DIAS, J.A. ; DIAS, S. C. L. Transesterificação de Óleo de Soja com Etanol por Zeólitas USY. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 30., 2007, Águas de Lindóia. **Resumo da 30ª RASBQ**. Águas de Lindóia: SBQ, 2007. v. 1. p. CT-023.

GHASEMI, Z.; YOUNESI, H.; KAZEMIAN, H. **Synthesis of nanozeolite sodalite from rice husk ash without organic additives**. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 89, n.3, p.601 – 608, jun. 2011.

GIANNETTO, G.P. **Zeólitas**: características, propiedades y aplicaciones industriales. 2. ed. Caracas: UCV, 2000. 351 p.

GOMES, C.F. **Argilas**: o que são e para que servem. 1 ed. Lisboa:Fundação Calouste Gulbenkian, 1986, 457 p.

GOMES, M.A. **Propriedades ópticas e estruturais dos nanocristais de Y₂O₃ puros e dopados com Eu³⁺ e Nd³⁺**. 2010. 101f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, 2010.

GOTTARDI, G. The genesis of zeolites. **European Journal of Mineralogy**, v.1, n.4, p. 479-487, dez. 1989.

GRADER, C.; BUHL, J.C. The intermediate phase between sodalite and cancrinite synthesis of nano-crystals in the presence of Na₂CO₃/TEA and its thermal and hydrothermal stability. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdã, v.171, s/n, p. 110 – 117, maio 2013.

GRAEBIN, C.S.; LIMA, V.L.E. O uso do forno micro-ondas na síntese orgânica em fase sólida. **Química Nova**, São Paulo, v.28, n.1, p. 73-76, jan/fev. 2005.

GRECCO, S.T.F.; RANGEL, M.C.; GONZALEZ, E.A.U. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, São Paulo, v.36, n.1, p. 131-142, jan. 2013.

GUASTALDI A.C.; APARECIDA, A.H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**, São Paulo, v.33, n.6, p. 1285-1290, set. 2010.

GUINET, M.; RIBEIRO, F.R. **Zeólitos**: um nanomundo a serviço da catálise. 1. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gubeklan, 2004, 221 p.

HAMDAN, H.; MUHID, M.N.M., ENDUD, S., LISTORINI, E.; RAMLI, Z. ^{29}Si MAS NMR, XRD and FESEM studies of the rice husk silica for the synthesis of zeolites. **Journal of non-crystalline solids**, Amsterdã, v.211, n.1-2, p. 126-131, 1997.

HAMMETT, L.P.; DEYRUP, A.J. A series of simple basic indicators. I. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water. **Journal of the American Chemical Society**, Estados Unidos, v. 54, n. 7, p. 2721-2739, 1932.

HAY, R.L.; SHEPPARD, R.A. Occurrence of zeolites in sedimentar rocks: an overview. In: BISH, D.L.; MING, D.W. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, Estados Unidos, v.45, n.1, p. 217-234, jan. 2001.

HILL, R.J.; HOWARD, C.J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, Inglaterra, v.20, n.6, p. 467- 474, dez. 1987.

HIYOSHI, N. Nanocrystalline sodalite: preparation and application to epoxidation of 2-cyclohexen-1-one with hydrogen peroxide. **Applied Catalysis A: General**. Amsterdã, v. 419 – 420, p. 164- 169, mar. 2012.

HUBER, G.H.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chemical Reviews**, Washington, v.106, n.9, p. 4044-4098, jun. 2006.

HTUN, M.M.H.; HTAY, M.M.; LWIN, M.Z. Preparation of zeolite (NaX, Faujasite) from pure silica and alumina sources. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL PROCESSES AND ENVIRONMENTAL ISSUES, 1., 2012, Cingapura. **Resumo do 1º ICCEEI**. Cingapura: PSRC, 2012. p. 212-216.

ILER, R.K. **The Chemistry of Silica**: solubility, polymerization, colloid and surfasse properties and biochemisty of silica. 1. ed. Nova Jersey: Wiley, 1979, 876-880 p.

IZA – International Zeolite Association. **Framework Type SOD**. Estados Unidos, 2014a. Disponível em: <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/mat_xrd.xsl?-db=crystal_data&-lay=web&-max=25&STC=SOD&-find>. Acesso em: 09 fev. 2014a.

IZA – International Zeolite Association. **Framework Type NAT**. Estados Unidos, 2014b. Disponível em: <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/mat_xrd.xsl?-db=crystal_data&-lay=web&-max=25&STC=NAT&-find>. Acesso em: 09 fev. 2014b.

IZA – International Zeolite Association. **Framework Type FAU**. Estados Unidos, 2014c. Disponível em: <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=FAU&-find>. Acesso em: 09 fev. 2014c.

IZIDORO, J.C. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. 2013. 148f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Departamento de Engenharia, Instituto Nuclear de Pesquisas Energéticas, São Paulo, 2013.

IZIDORO, J.C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. 2008. 94f. Dissertação (Mestrado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear) – Departamento de Engenharia, Instituto Nuclear de Pesquisas Energéticas, São Paulo, 2008.

IZUMI, F.; IKEDA, T. RIETAN- 2000. **Materials Science Forum**, Estados Unidos, v. 321-324, p. 198- 203, abr. 2000.

IZUMI, Y.; URABE, K.; ONAKA, M. **Zeolite, Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions**. 1. ed. Nova Iorque: VHC, 1992, 2316-2317p.

JABUR, I.C. O Grupo São Bento no Rio Grande do Sul. **Boletim de Geografia**. v.3, n.3, p. 109- 152, jan. 1985.

JANASI, V.A.; NEGRI, F.A.; MONTANHEIRO, T.J.; FREITAS, V.A.; ROCHA, B.C.; REIS, P.M. Geochemistry of the eocretacic basalt magmatism in the Piraju-Ourinhos region, SE Brazil and implications to the stratigraphy of Serra Geral Formation. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 37, n. 1, p. 148-162, mar. 2007.

JENTYS, A.; LERCHER, J.A. Techniques of zeolites characterization. In: BEKKUN, V.; FLANIGEN, H.; JACOBS, J.C. **Introduction to zeolite science and practice**. 1 ed. Amsterdã: Elsevier, 2011. cap. 8. p. 345 – 382.

JERMOLOVICIUS, L.A.; SCHNEIDERMAN, B.; SENISE, J.T. Alteration of esterification kinetics under microwave irradiation, In: PORADA, M.W. **Advances in microwave & Radio-Frequency Processing**, 1. ed. Alemanha: Springer, Alemanha, 2006. Cap. 5, p. 377-386.

JIPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oily different solid catalyst. **Chemical Engineering Journal**, Lausana, v. 116, s/n., p. 61-66, 2006.

JOSA, V.G.; CASTELLANO, G.; BERTOLINO, S.R. Quantification by SEM-EDS in uncoated non-conducting samples. **Radiation Physics and Chemistry**. v.88, s/n, p. 32-37, jul. 2013.

KACIREK, H.; LECHERT, H. Growth of the zeolite type NaY. **The Journal of Physical Chemistry**, Estados Unidos, v.79, n.15, p. 1589 - 1593– jul. 1975.

KARMEE, S.K.; CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of Pongamia pinnata. **Bioresource Technology**, Essex, v.96, n.13, p. 1425-1429, set. 2005.

KHAJAVI, S.; KAPTEIJN, F.; JANSEN, J.C. Synthesis of thin defect.-free hydroxyl sodalite membranes: new candidate for activated water permeation. **Journal of Membrane Science**, Amsterdã, v.299, n. 1-2, p. 63-72, ago. 2007.

KLAPOTH, M.V. XV **Chemische Untersuchung des Natrolits**, Ges Naturforsch Freunde, Berlin: Neue Schriften, v.4, p. 243- 248, 1803.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, Estados Unidos, v.86, s/n, p. 1059-1070, jun. 2005.

KNOWLEDGEDOOR. Estados Unidos, 2014. **Elements Handbbook**. Disponível em: <http://www.knowledgedoor.com/2/elements_handbook/shannon-prewitt_effective_ionic_radius.html>. Acesso em: 10 fev. 2015.

KÜHL, G. Linde Type X. In: ROBSON, H.; LILLERUD, K.P. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. 2. ed. Amsterdã: ELSEVIER, 2001. cap.3, p. 150-151.

KUZNICKI, S.M.; LANGNER, T.W.; CURRAN, J.; BELL, V.A. s/v, s/n, 2002. **Macroporous aluminosilicate desiccant, preparation from sodalite and use in enthalpy energy wheels**. United States Patent n. 6,379,436 B1. Disponível em: < <http://patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/US6379436.pdf>>. Acesso em: 10 fev. 2015.

LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B. General Structure Analysis System (GSAS). **Los Alamos National Laboratory Report LAUR**, p.86-748, 2000.

LECHERT, H. The pH-value and its importance for the crystallization of zeolites. In: Robson, H. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**, 2. ed. Amsterdã: Elsevier, 2001, p. 33-38.

LEE, Y.; VOGT, T.; HRILJAC, J.A.; PARISE, J.B.; ARTIOLI, G. Pressure-Induced Volume Expansion of Zeolites in the Natrolite Family. **Journal of the American Chemical Society**. Estados Unidos, v.124, n.19, p. 5466-5475, abr. 2002.

LEITE, C.E.T.; ANTUNES JUNIOR, A.U.; SILVA, A.S.; PEREIRA, K.R.O.; CARVALHO, M.W.N.C. Avaliação de catalisador silicoaluminofosfático na reação de esterificação do óleo de soja. In: ENCONTRO DA REGIONAL NORTE, NORDESTE E CENTRO-OESTE DA SBCAT, 8., 2010, Natal. **Resumo do VIII ENCAT**. Natal: UERN, v.1, n.1, CD.

LEITE, O.D.; J. ROGERIO. Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Minas Gerais, v.34, n.1, p. 2504, maio. 2012.

LE PAGE, J.F. **Catalyse de contact: conception, préparation et mise em oeuvre des catalyseurs industriels**. 1 ed. França: Technip, 1978, 622p.

LILJA, J., WÄRNÄ, J.; SALMI, T.; PETTERSSON, L.J.; AHLKVIST, J.; GRÉNMAN, H.; RÖNNHOLM, M.; MURZIN, D.Y. Esterification of propanoic acid with ethanol, 1-propanol and butanol over a heterogeneous fiber catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v.115, p. 1-12, ago. 2005.

LIMA, E.F.; PHILIPP, R.P.; RIZZON, G.C.; WAICHEL, B.L.; ROSSETTI, L.M.M. Sucessões vulcânicas, modelo de alimentação e geração de domos de lava ácidos da

Formação Serra Geral na região de São Marcos-Antônio Prado (RS). **Geologia USP – Série Científica**, São Paulo, v.12, n.2, p. 49- 64, ago. 2012.

LOBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v.32, n.6, p. 1596 – 1608, jul. 2009.

LOHSE, H.W. **Catalytic chemistry**. 1 ed. Nova Iorque: Chemical Publishing, 1945, 175p.

LOIOLA, A.R.; ANDRADE, J.C.R.A.; SASAKI, J.M.; SILVA, L.R.D.; NASSAR, E.J. Caracterização termogravimétrica e espectroscopia das propriedades ácidas da zeólita ZSM-22. **Cerâmica**, São Paulo, v.56, n.339, p. 250-254, 2010.

LUKEHEART, C.M.; SCOTT, R.A. **Nanomaterials: Inorganic and Bioinorganic Perspectives**. John and Wiley and Sons, Estados Unidos, v.1, n.1, p. 543 – 563, dez. 2008.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n.6, p. 885-892, mar. 2001.

LUZ, A.B. **Zeólitas: Propriedade e Usos Industriais**. Série Tecnológica Mineral, Rio de Janeiro, v. 1, n. 68, p. 35, 1995.

LUZ, A.B.; LINS, F.F. **Rochas e Minerais Industriais**. 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 2005, 35p.

MADELA, P.M. **Hidrogenação de benzeno catalisada por molibdênio carburado suportado em zeólitas Y desaluminizadas**. 65f. 2007. Trabalho (Graduação em Química) – Departamento de Química – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

MAIA, A.A.B.; SALDANHA, E.; ANGELICA, R.S.; SOUZA, C.A.G.; NEVES, R.F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, São Paulo, v.1, n.53, p. 319-324, 2013.

MAINGANYE, D.; OJUMU, T.V.; PETRIK, L. Synthesis of zeolites Na-P1 from South African coal fly ash: effect of impeller design and agitation. **Materials**, Suíça, v.6, s/n, p. 2074-2089, maio 2013.

MALISKA, A.M. **Apostila: Microscopia Eletrônica de Varredura**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2012. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/1cm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2015.

MALVESTI, A.L.; MIGNONI, M.L.; SCHERER, R.P.; PENHA, F.G.; PERGHER, S.B. Estudo da adsorção de compostos sulfurados empregando zeólitas contendo zinco. **Química Nova**, v.32, n.6, p. 1491-1494, jul. 2009.

MARTIN, J.M.G. **Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas**. 2005. 287f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Complutense de Madrid, Madrid, 2005.

MARTINS, J.P.L. **Characterization by model reactions of modified EUO and MWW zeolites**. 2012. 260f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Poitiers, Poitiers, 2012.

MATOS, J.R.; MERCURI, L.; BARROS, G. Análise térmica aplicada a fármacos e medicamentos. In: STORPIRTS, S.; GONÇALVES, E.G.; CHIANN, C.; GAI, M.N. et al. **Biofarmacotécnica**. 1.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2009, cap. 4, p.32-65.

MBARAKA, I.K.; RADU, D.R.; LI, N., S. Organosulfonic Acid Functionalized Mesoporous Silicas for the Esterification of Fatty Acid. **Journal of Catalysis**, Amsterdã, v. 219, n. 2, p. 329-336, out. 2003.

MEIER, L. **Desensolvimento de uma metodologia para acetilação de nucleosídeos E α -metileno- β -hidroxi ésteres (derivados de Morita-Baylis-Hillman) empregando catálise heterogênea**. 2007. 119f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MELLO, C.R.; RIELLA, H.G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. **Cerâmica**, São Paulo, v.56, n. 340, p. 340 – 346, out. 2010.

MELO, G.; SANTOS, T.C.; CAMPOS, R.M. Agentes estabilizadores e degradação de polipropileno. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CINÉTICA, 12., 2008, São José dos Campos. **Anais do XII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica**. São José dos Campos: Universidade do Vale do Paraíba, 2008. CD.

MINEROPAR – Minerais do Paraná SA. **Projeto Riquezas Minerais: Avaliação do Potencial Mineral e Consultoria Técnica à Prefeitura Municipal de Realeza**, Curitiba, 2002. Disponível em: <http://www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/publicacoes/relatorios_concluidos/37_relatorios_concluidos.pdf>. Acesso em: 09 fev. 2015.

MINEROPAR – Minerais do Paraná SA. **Mapas Geológicos**, Curitiba, 2005. Disponível em: <www.mineropar.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=154>. Acesso em: 09 fev. 2015.

MINEROPAR – Minerais do Paraná SA. **Avaliação do Potencial para Minerais Industriais na Região Central do Paraná**, Curitiba, 2010. Disponível em: <http://www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/publicacoes/Avaliacao_potencial_para_minerais_regiao_area_central_PR.pdf>. Acesso em: 09 fev. 2015.

MINEROPAR – Minerais do Paraná SA. **O Grupo Serra Geral no Estado do Paraná: Mapeamento geológico das cartas 1:250.000 de Guaíra, Cascavel, Campo Mourão, Foz do Iguaçu, Guaraniaçu, Guarapuava, Pato Branco e Clevelândia**, Curitiba, 2013. Disponível em: <www.mineropar.pr.gov.br/2014/03/962/MINEROPAR-Servico-Geologico-do-Parana-divulga-relatorio-com-os-resultados-do-mapeamento-geologico-do-Grupo-Serra-Geral-no-Estado-do-Parana-.html>. Acesso em: 09 fev. 2015.

MIOTTO, D.M.M.; MACHADO, N.R.C.F. Utilização de zeólitas modificadas CaX e MagX como adsorventes de compostos orgânicos. **Acta Scientiarum**, Maringá, v.24, n.6, p. 1627-1635, 2002.

MONTANHEIRO, T.J.; NEGRI, F.A.; JANASI, V.A.; SHINZATO, M.C.; FREITAS, V.A.; YAMAMOTO, J.K. Influência da zeólita natural de dacito na Formação Serra Geral na reatividade pozolânica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 44., 2008, Curitiba. **Resumo do XLIV CBG**. Curitiba: Estação Embratel Convention Center (EECC), 2008. CD.

MONTE, M.B.M.; RESENDE, N.G.A.M. **Zeólitas Naturais**. 1 ed. Rio de Janeiro: CETEM/COPM, 2005, 699- 720p.

MONTES, C.; DAVIS, M.E.; MURRAY, B.; NARAYAMA, M. Isolated redox centers within microporous environments. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 94, n.16, p. 6431-6435, ago. 1990.

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

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: IEditora, 2002. 300p.

MOZGAWA, W.; BAJDA, T. Application of vibrational spectra in the studies of cation sorption on zeolites. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdã, v. 792- 793, n. 3, p. 170 - 175, jul. 2006.

MURATA, K.J.; FORMOSO, M.L.L.; ROISENBERG, A. Distribution of zeolites in lavas of Southeastern Parana Basin, State of Rio Grande do Sul, Brazil. **Journal of Geology**, v.95, n.4, p. 455- 467, jul. 1987.

MUSYOKA, N.M.; PETRIK, L.F.; GITARI, W.M.; BALFOUR, G.; HUMS, E. Optimization of hydrothermal synthesis of pure phase zeolite Na – P1 from South African coal fly ashes. **Journal of Environmental Science Health Part A**, Londres, v.47, n.3, p. 337- 350, fev. 2012.

NORBY, P.; CHRISTENSEN, A.N.; HANSON, J.C. In situ studies of zeolite syntheses using powder diffraction methods-crystalization of instant-zeolite-a powder and synthesis of Coapo-5. **Studies in Surface Science and Catalysis**, Nova Iorque, v.84, s/n., p. 179-186, jul. 1994.

OCANTO, F.; LINARES, C.; URBINA, N.; ÁLVAREZ, R. Síntesis y Caracterización de Zeolita Tipo Sodalita con Cloruro como Anión de Compensación. **Acta Microscopica**, Buenos Aires, v.14, n.1, p.15-21, 2005.

OJHA, K.; PRADHAN, N.C.; SAMANTA, A.N. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. **Bulletin of Material Science**, Bangalore, v. 27, n.6, p. 555-564, dez. 2004.

OLIVEIRA, E.M.N.; PAPROCKI, A.; AZEVEDO, C.M.N.; PIRES, M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão no tratamento de efluentes de mineração e avaliação de reuso da água. In: SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 10., 2009. Porto Alegre. **Resumo do X SIC**. Porto Alegre: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, p. 1260-1262, 2009.

OLIVEIRA FILHO, E.B.; WINCK, C.R.; ALBUQUERQUE, T.B.; DIAS, K.B.; DARBEM, M.P.; NUNES, F.O.; ALCADE, L.B.; DUARTE, B.F.; OLIVEIRA, A.R.; DOMINGUES, N.L.C. Síntese e emprego de nanopartículas de óxido de zinco em reações orgânicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 53., 2013. Rio de Janeiro. **Resumo do 53º CBQ**. Rio de Janeiro: Centro de Eventos da FIRJAN, CD, 2013.

OLIVEIRA, S.A. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa**. 2011. 22f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

OLIVEIRA, V.M. **Estudo da porosidade e pelotas de minério de ferro para altos-fornos através de adsorção física**. 100f. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

PADILHA, A.F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. 1. ed. Curitiba: Hermus, 2000. 343 p.

PAISANI, J.C.; PONTELLI, M.E.; ANDRES, J.; PASA, V.; MARINHO, F.R. Características Geológicas da Formação Serra Geral na Área Drenada pelo Rio Marrecas (SW Paraná): Fundamentos para a Análise Geomorfológica. **Geografia**, Londrina, v.17, n.2, p. 49-65, jul/dez. 2008.

PAPROCKI, A. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. 2009. 156f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

PAPROCKI, A.; CARDOSO, A.M.; LIGABUE, R.A.; AZEVEDO, C.M.N.; VILLWOCK, J.A.; PIRES, M.J.R. Caracterização de cinzas leves oriundas da combustão de carvão pulverizado visando sua aplicação na síntese de zeólitas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 18., 2008, Porto de Galinhas. **Anais do 18º CBECiMat**, Porto de Galinhas: Centro de Convenções do Hotel Summerville Resort, 2008, v.1, n.1, p. 676-676.

PASCUAL, J.; CORPAS, F.A.; LÓPEZ-BECEIRO, J.; BENÍTEZ-GUERRERO, M.; ARTIAGA, R. Thermal characterization of a Spanish red mud. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Alemanha, v.96, n.2, p. 407- 412, 2009.

PAWAIYA, P.; SHARMA, A.; KHANDAY, W.A.; TOMAR, R. Synthesis and Characterization of analogues of Zeolites and their role as catalyst in Cannizzaro Reaction of p-nitrobenzaldehyde by self oxidation and reduction. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, Índia, v.4, n.6, p. 3089 – 3099, jan. 2012.

PAWAIYA, P.; SHARMA, A.; SWARNKAR, V.; TOMAR, R. Synthesis, Characterization and Catalytic Potency of Modified Natural Zeolites for Cannizzaro Reaction. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 4, n.7, p. 1218- 1228, jul. 2013.

PAZ, S.P.A.; ANGÉLICA, R.S.; NEVES, R.F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. **Química Nova**, São Paulo, v.33, n.3, p.579-583, fev. 2010.

PEDRON, F.A. **Mineralogia, Morfologia e Classificação de Saprolitos e Neossolos Derivados de Rochas Vulcânicas no Rio Grande do Sul**. 2007. 160f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Departamento de Geologia, Universidade de Santa Maria, Santa Maria, 2007.

PINTO, J.S.S.; LANCAS, F.M. Hidrólise do óleo de Azadirachta indica em água subcrítica e determinação da composição dos triacilglicerídeos e ácidos graxos por cromatografia gasosa de alta resolução a alta temperatura e cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massas. **Química Nova**, São Paulo, v.33, n.2, p. 394-397, jan. 2010.

PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C. Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 para uso em sistemas de adsorção química. **Embrapa Pecuária Sudeste**, São Carlos, v.1, n.107, p. 1-5, 2009.

POOLE, C.; PRIJATAMA, H; RICE, N.M. Synthesis of Zeolite adsorbents by hydrothermal treatment of PFA wastes: a comparative study. **Minerals Engineering**, v.13, s/n, p. 831-842, 2000.

RAVISHANKAR, R.; KIRSCHHOCK, C.E.; KNOPS-GERRITS, P.P.; FEIJEN, E.J.P.; GROBET, P.J.; VANOPPEN, P.; SCHRUYVER, F.C.; MIEHE, G.; FUESS, H.; SCHOEMAN, B.J.; JACOBS, P.A.; MARTENS, J.A. Characterization of nanosized material extracted from clear suspensions for MFI zeolite synthesis. **Journal of Physical Chemistry**, v.103, n.24, p. 4960-4964, jun. 1999.

RESENDE, N.G.A.M. **A zona zeolítica da Formação Corda, Bacia do Parnaíba (MA/TO)**. 2002. 155 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Departamento de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2002.

RESENDE, N.G.A.M.; ANGÉLICA, R.S. Geologia das zeólitas sedimentares no Brasil. In: SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E.T.; COELHO, C.E.S. **Principais Depósitos Minerais do Brasil**. 1 ed. Brasília: DNPM/CPRM, 1997. cap.4. p.193- 212.

REYES, C.R.; WILLIAMS, C.D.; ROBERTS, C. Synthesis and characterisation of SOD-, CAN- and JBW- type structures by hydrothermal reaction of kaolinite at 200°C. **Dyna**, Colômbia, v.78, n. 166, p. 38-47, abr/jun. 2011.

RIBEIRO, O.M.S.; RIBEIRO, S.M.S.; OLIVEIRA, M.D.; RODRIGUES, M.G.F. Caracterização da K/ zeólita L. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO, 6., 2013, São José dos Campos. **Resumo do IV Encontro Latino Americano de Pós-Graduação**. São José dos Campos: Universidade do Vale do Paraíba, 2013, CD.

RIBEIRO, K.D.F.; RODRIGUES, S. Uso de zeólitas na redução do teor de cátion níquel de efluentes galvânicos. **Cerâmica Industrial**, v.15, n.1, p. 42-46, dez. 2010.

RIETVELD, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, Estados Unidos, v. 22, n.1, p. 151-152, jan. 1967.

RODRIGUES, J. P. **Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo**. 2007. 61f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

RUSMILI, S.H.A.; YULIATI, L.; RAMLI, Z. Rapid synthesis and characterization of nanosodalite synthesized using rice husk ash. **The Malaysian Journal of Analytical Sciences**, Malásia, v.16, n.3, p.247-255, 2012.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. São Paulo: Makron Books, 1994, v.2, 1268 p.

SAGAR, A.D.; KARTHA, S. Bioenergy and Sustainable Development. **Annual Review of Environmental resources**, Califórnia, v.32, n.1, p. 131-167, 2007.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2.ed. São Paulo: UNESP, 2008. 276 p.

SALMAN, N. **Crystal chemical studies on the growth size problem of Y zeolite**. 2006. 111f. Tese (Doutorado em Ciências Naturais) – Departamento de Mineralogia, Universidade de Hannover, Hannover, 2006.

SANTOS, A. L. F. dos. **Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal**. 2007. 252f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007).

SANTOS, C.G.M.; LANA, P.M.P.B.; SILVA, A.A.S.; BARBATO, C.N. Síntese da fase sodalita com o uso do caulim da região Borborema – Seridó (RN/PB) ativado termicamente. **Holos**, Rio Grande do Norte, v.5, n.28, p. 52-59, nov. 2012.

SANTOS, J.B.S.; MEDEIROS, C.E.; PEREIRA, C.E.; SOUSA, B.V. Efeito do etanol como co-solvente na síntese da peneira molecular MCM-41. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 10., 2014, Guarujá. **Resumo do X Encontro Brasileiro sobre Adsorção**. Guarujá: Universidade Federal de São Paulo, 2014, CD.

SANTOS, R.T.P.; CARVALHO, L.G.; BRITTO, P.P.; RODRIGUES, L.C.; ARANDA, D.A.G. Uso de zeólitas na esterificação metílica de ácidos graxos de palma para produção de biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 2., 2005, Varginha. **Anais do II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**. Varginha: Universidade Federal de Lavras, 2005. CD.

SATO, C.A. **Síntese e heterogeneização de complexos de paládio**. Aplicação em reações de acoplamento C-C. 2007. 70f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química Inorgânica. Universidade Estadual de Campinas, 2007.

SHANBHAG, G.V.; CHOI, M.; KIM, J.; RYOO, R. Mesoporous sodalite: A novel, stable solid catalyst for base-catalyzed organic transformations. **Journal of Catalysis**, Nova Iorque, v.264, n.88, p. 88-92, 2009.

SHIMADZU. Difratoograma XRD-6000. 2014. **Shimadzu Corporation**, Japão, 2014. Disponível em: <<http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/xray/xrd-6000.pdf>>. Acesso em: 10 fev. 2015.

SHINZATO, M.C.; MONTANHEIRO, T.J.; JANASI, V.A.; YAMAMOTO, J.K. Remoção de Pb^{2+} e Cr^{3+} em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n.8, p. 1989 – 1994, out. 2009.

SIGLE, W. Analytical Transmission Electron Microscopy. **Annual Review of Materials Research**, Califórnia, v.35, n.1, p. 239-314, fev. 2005.

SILVA, J.B.; RODRIGUES, J.A.J.; NONO, M.C.A. **Caracterização de Materiais Catalíticos**. 1 ed. São José dos Campos: INPE, 2008, 71p.

SILVA, L.C.A. **Argilas modificadas para uso como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação**: efeito da composição química das argilas. 2013. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2013.

SILVA, T.A.R.; NETO, W.B. Estudo da Redução da Acidez do Óleo Residual para a Produção de Biodiesel Utilizando Planejamento Fatorial Fracionado. **Revista Virtual Química**, Rio de Janeiro, v.5, n.5, p. 828- 839, jun. 2013.

SILVA, V.H.M.C.; QUIRINO, A.T.; MIOTTO-BIGATÃO, D.M.M.; FERNANDES-MACHADO, R.C.. Lixiviação ácida via refluxo e via agitação magnética da sodalita natural para síntese de zeólitas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8., 2009, Uberlândia. **Anais do VIII COBEQIC**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2009, v.1, n.1, CD.

SILVA, M.L.P.; SILVA, Y.C.; RODRIGUES, M.G.F. Obtenção e caracterização de catalisadores pela impregnação de bário em zeólita X. In: ENCONTRO DE PÓS-GRADUAÇÃO, 4., 2004, São Bernardo do Campo. **Resumo do IV EPG**. São Bernardo do Campo: Universidade do Vale do Paraíba, 2004, v.1, n.1, p.1-1.

SILVEIRA, L.E.M.; SOUSA, A.C.F., SOARES, J.B.; SANT'ANA, H.B. Avaliação das propriedades mecânicas de misturas asfálticas mornas pela inserção de zeólitas utilizando

cimento asfáltico de petróleo modificado por polímero. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 4., 2007, Campinas. **Resumo do 4º ABG PDPETRO**. Campinas: UNICAMP, 2007. 1 CD-ROM.

SILVESTRE, A.H.O.; VIEIRA, E.B.; BARRETO, L.S. **Importância das zeólitas na indústria do petróleo e no craqueamento em leito fluidizado**. 1 ed. Rio de Janeiro: Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense, 2012, n.1, v.2, n.1, 63-75 p.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5 ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994 387 p.

SIMONETTI, E.A.N. **Óxidos mistos como catalisadores heterogêneos para reações de transesterificação do óleo de soja com etanol e metanol**. 123f. 2011. Mestrado (Engenharia Química) – Departamento de Engenharia, Universidade de São Paulo, 2011.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SOUZA, C.A. Sistemas catalíticos na produção de biodiesel por meio de óleo residual. In: ENCONTRO EM ENERGIA NO MEIO RURAL, 6., 2006, Campinas. **Resumo do VI EEMR**. Campinas: Unicamp, 2006. CD.

SOUZA, M.J.B. **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para a hidrodessulfurização de frações de petróleo**. 224f. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.

STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **J. Appl. Cryst.**, v. 32, p. 281–289, 1999.

STRADIOTO, M.R.; KIANG, C.H.; CHANG, M.R.C. Caracterização petrográfica e aspectos diagenéticos dos arenitos do Grupo Bauru na região sudoeste do Estado de São Paulo. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v.61, n.4, p. 433- 441, dez. 2008.

SZOSTAK, R. **Molecular sieves: Principles of Synthesis and Identification**. 2. ed. Londres: Springer, 1998. 355 p.

THANH, V.G. **Synthesis and Characyerization of Nanozeolites**. 2006, 89 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade de Quebec, Canadá, 2006.

TOBY, B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, Inglaterra, v.34, n.2, p. 210-213, abr. 2001.

TOSHEVA, L.; VALTCHEV, V.P. Nanozeolites: Synthesis, Crystallization Mechanism and Aplications. **Chemistry of Materials**, Estados Unidos, v.17, n.10, p. 2494-2513, jun. 2005.

USGS – U.S. Geological Survey. **Zeolites Statistics and Information**, Estados Unidos, 2014. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/>>. Acesso em: 09 fev. 2015.

VAN DER MAREL, H.W.; BENTELSPACHER, H. **Atlas of infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures**. 1 ed. Amsterdã: Elsevier, p. 396, 1976.

VAUGHAN, D.E.W. The synthesis and manufacture of zeolites. **Chemical Engineering Progress**, v.84, n.2 , p. 25-31, fev. 1988.

VERMEIREN, W; GILSON, J.P. **Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry**. 1. ed. Nova Iorque: Topics in Catalysis, 2009, n.52, 1131 – 1161p.

VERNON, K.D.P. Scanning Electron Microscopy: an introduction. **III-Vs Review**, Amsterdã, v.13, n.1, p. 40-44, ago. 2000.

VIEIRA, S.S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. 2011. 118 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Departamento de Química, Universidade de Lavras, Lavras, 2011.

VIOMAR, A. **Estudo das variáveis da produção de biodiesel**. 2013. 91f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Departamento de Química, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2013.

VIOTTI, G.C.A. **Desenvolvimento e caracterização de argilas organofílicas para uso em alimentação animal como adsorvente inativador de microtoxinas: aflatoxina B₁ e Fumonisina B₁**. 2006. 216f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

WANG, J. **Thermodynamics of dehydration and hydration in natrolite and analcime**. 2006. 84f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade da Flórida, Flórida, 2006.

WEBB, P.A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Techonology**. 1 ed. Estados Unidos: Micromeritics Instruments Corp., Norcross, 1997. 8p.

WENDLANDT, W.W. **Thermal Analysis Techniques**. 1.ed. Texas: University of Houston, 1964. 460 p.

WHITE, I.C. **Relatório Final da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil**, 1. ed. Rio de Janeiro: DNPM, 1908. 300-600 p.

WOJCIECH, L.; SUCHANEK, R.; RICHARD, E. Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders. **Advances in Scinece and Technology**, Suíça, v.45, n.1, p. 184-193, set. 2006.

WOOLARD, C.D.; STRONG, J.; ERASMUS, C.R. Evaluation of the use of modified coal ash as potential sorbent for organic waste streams. **Applied Geochemistry**, Amsterdã, v.17, n.8, p. 1159-1164, ago. 2002.

XAVIER, M.G.; BANDAS, S.F.; CHAMA, C.C. Characterisation of Kapiri Mposhi Aluminosilicate Minerals. **Oriental Journal of Chemistry**, Índia, v.29, n.4, 1695 – 1701, 2013.

XIE, W.; HUANG, X.; LI, H. Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, Essex, v.98, n.4, p. 936-939, mar. 2007.

YANG, R.T.; TAKAHASHI, A.; YANG, F.H. New Sorbents for Desulfurization of Liquid Fuels by π -complexation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Estados Unidos, v.40, s/n, p.6236-6239, fev. 2003.

ANEXO A – Resultados de Difração de raios X

Tabela 1 – Dados de posição em relação a 2θ , intensidade relativa e o índice de indexação para a fase zeolítica presente na metodologia com 32,82 mmol de sílica coloidal

2θ	I/Io _(observada)	I/Io _(literatura)	hkl
6,1	100	100	111
9,9	35,1	80	220
11,8	30,6	80	311
15,5	48,2	100	331
18,4	14,1	40	511
20,1	32,1	80	440
23,3	57,2	80	533
24,6	17,3	10	444
29,3	27,1	20	733
30,3	35,8	40	660
30,9	70,1	60	751
32,12	36,9	40	840
33,7	30,2	40	664
34,4	19,7	20	931
37,6	19,7	20	10 22
41,0	17,1	20	880

Fonte: a autora.

2θ = localização dos picos, I/Io_(observada)= intensidade relativa obtida na análise, I/Io_(literatura)= intensidade relativa relatada na literatura, hkl= índice de indexação da fase zeolítica.

Tabela 2 – Informações de localização dos picos da fase zeolítica com estrutura cristalina semelhante à Faujasita em relação a 2θ , intensidade relativa e índice de indexação para metodologia com 30,75 mmol de sílica coloidal

2θ	I/Io _(observada)	I/Io _(literatura)	hkl
6,1	100	100	111
9,9	33,4	80	220
11,7	29,4	80	311
15,5	43,6	100	331
18,4	13,1	40	511
20,0	24,5	80	440
22,3	13,3	40	620

Continuação da Tabela 2

23,3	56,1	80	533
25,4	8,8	10	551
29,2	20,9	20	733
30,8	57,9	40	660
31,9	30,1	60	751
33,5	26,2	40	664
34,1	16,5	20	931
35,1	8,9	10	844
37,2	15,3	20	10 22
39,8	7,8	1	864

Fonte: a autora.

2 θ = localização dos picos, I/Io_(observada)= intensidade relativa obtida na análise, I/Io_(literatura)= intensidade relativa relatada na literatura, hkl= índice de indexação da fase zeolítica.

Tabela 3 – Dados quanto a localização dos picos (2 θ), intensidade relativa e índice de indexação para as fases de Sodalita e da zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita para o teste com 28,67 mmol de sílica coloidal

Zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita				Sodalita			
2 θ	I/Io _(observada)	I/Io _(literatura)	Hkl	2 θ	I/Io _(observada)	I/Io _(literatura)	hkl
6,1	100	100	111	14,0	318	395	110
10,1	31,4	80	220	40,8	1000	15	400
11,8	31,3	80	311	47,2	533	31	332
15,6	47,6	100	331	51,8	624	1	430
18,4	16,1	40	511	61,1	464	1	531
20,1	30,6	80	440	63,4	578	1	610
22,5	15,1	40	620	68,0	533	24	541
23,3	54,9	80	533	71,9	442	35	631
29,3	27,1	20	733	75,6	284	2	550
30,3	36,3	40	660				
31,2	66,7	60	751				
32,2	41,7	40	840				
33,7	26,8	40	664				

Continuação da Tabela 3

34,3	17,3	20	931
37,2	17,3	20	10 22

Fonte: a autora.

2 θ =localização dos picos, I/Io_(observada)=intensidade relativa obtida na análise, I/Io_(literatura)=intensidade relativa relatada na literatura,hkl=índice de indexação da fase zeolítica.

Tabela 4 – Características da fase zeolítica presente na metodologia com 13,24 mmol de NaAlO₂ quanto a ocorrência em relação a 2 θ , intensidade relativa e o índice de indexação

2 θ	I/Io _(observada)	I/Io _(literatura)	hkl
6,2	100	100	111
10,08	31,4	80	220
11,8	30,4	80	311
15,6	46,5	100	331
18,7	17,4	40	511
20,3	32,3	80	440
23,5	58,6	80	533
25,6	13,1	10	551
29,5	29,5	20	733
30,6	40,3	40	660
31,2	73,7	60	751
32,3	36,6	40	840
33,7	30,3	40	664
34,5	20,2	20	931
35,1	12,9	10	844
37,6	20,0	20	10 22
41,2	17,0	20	880

Fonte: a autora.

2 θ =localização dos picos, I/Io_(observada)=intensidade relativa obtida na análise, I/Io_(literatura)=intensidade relativa relatada na literatura,hkl=índice de indexação da fase zeolítica.

Tabela 5 – Dados das fases zeolíticas sintetizadas no teste com 13,74 mmol de NaAlO_2

Zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita				Sodalita			
2 θ	I/I ₀ (observada)	I/I ₀ (literatura)	hkl	2 θ	I/I ₀ (observada)	I/I ₀ (literatura)	hkl
6,1	100	100	111	14,2	166	395	110
10,0	43,6	80	220	24,0	1000	999	211
11,7	33,8	80	311	40,8	369	15	400
15,5	57,4	100	331	47,1	247	31	332
18,4	17,5	40	511	51,6	288	1	430
20,1	31,0	80	440	61,3	225	1	531
22,0	37,8	40	620	63,1	265	1	610
23,5	67,9	20	622	68,0	229	24	541
24,2	52,7	10	444	71,9	170	35	631
27,1	47,4	10	731	75,7	152	2	550
29,0	28,4	20	733				
30,0	59,3	40	660				
31,1	90,1	60	751				
34,4	42,7	20	931				
37,3	23,3	20	10 22				

Fonte: a autora.

2 θ =localização dos picos, I/I₀(observada)=intensidade relativa obtida na análise, I/I₀(literatura)=intensidade relativa relatada na literatura,hkl=índice de indexação da fase zeolítica.

Tabela 6 – Características das zeólitas Sodalita e com estrutura semelhante à Faujasita para tratamento térmico de 8 horas

Zeólita com estrutura semelhante à Faujasita				Sodalita			
2 θ	I/I ₀ (observada)	I/I ₀ (literatura)	hkl	2 θ	I/I ₀ (observada)	I/I ₀ (literatura)	hkl
6,2	100	100	111	14,1	19,3	395	110
10,1	34,4	80	220	22,4	13,9	1	210
11,8	27,7	80	311	24,6	27,5	999	211
15,5	41,3	100	331	40,4	100	15	400
18,6	17,0	40	511	51,2	21,2	1	430
20,2	31,0	80	440	63,5	19,3	1	610
23,4	60,2	80	533	64,4	15,8	95	532

Continuação da Tabela 6

26,8	31,2	40	642	68,1	14,8	24	541
29,5	23,2	20	733	71,8	11,7	35	631
30,6	34,4	40	660	78,8	9,5	65	721
31,2	57,8	60	751				
32,2	31,7	40	840				
33,7	26,9	40	664				
33,5	12,7	20	931				
37,6	17,1	20	10 22				

Fonte: a autora.

2θ =localização dos picos, $I/I_{o(\text{observada})}$ =intensidade relativa obtida na análise, $I/I_{o(\text{literatura})}$ =intensidade relativa relatada na literatura, hkl=índice de indexação da fase zeolítica.

Tabela 7 – Informações quanto intensidade relativa, posição em relação a 2θ dos picos e o índice de indexação das fases presentes no tratamento de 12 horas.

Sodalita				Zeólita com estrutura cristalina semelhante à Faujasita			
2θ	$I/I_{o(\text{observada})}$	$I/I_{o(\text{literatura})}$	hkl	2θ	$I/I_{o(\text{observada})}$	$I/I_{o(\text{literatura})}$	hkl
14,5	1000	395	110	6,2	100	100	111
22,3	107	1	210	10,1	34,4	80	220
24,4	1559	999	211	11,7	37,5	80	311
31,8	701	70	310	15,5	70,2	100	331
34,9	666	190	222	18,4	40,7	40	511
43,0	504	278	411	20,2	82,7	80	440
45,5	63	38	420	23,4	87,4	80	533
50,1	134	28	422	37,56	62,4	20	10 22
52,0	206	26	431				
56,4	74	22	521				
58,4	254	89	440				
60,3	179	43	530				
62,4	136	76	442				
64,2	132	95	532				
68,1	85	24	541				
69,8	128	23	622				
71,6	99	35	631				

Continuação da Tabela 7

73,4	66	20	444
75,3	59	2	550
78,6	184		721
82,1	66		730
85,6	48		651
88,3	48		810

Fonte: a autora.

2 θ =localização dos picos, I/Io_(observada)=intensidade relativa obtida na análise, I/Io_(literatura)=intensidade relativa relatada na literatura, hkl=índice de indexação das fases zeolíticas.

Tabela 8 - Informações quanto a posição (2 θ), intensidade relativa e o índice de indexação das fases presentes no tratamento térmico de 24 horas.

2 θ	I/Io _(observada)	I/Io _(literatura)	hkl
14,3	100	395	110
19,7	13,2	54	200
24,5	151,0	999	211
28,3	12,2	1	220
31,6	61,3	70	310
34,8	63,9	190	222
37,6	13,6	197	321
43,1	46,8	278	411
45,5	5,5	38	420
47,6	5,8	31	332
50,0	12,9	28	422
52,2	18,1	26	431
56,3	4,6	22	521
58,51	19,0	89	440
60,2	16,8	43	530
62,1	12,3	76	442
64,0	11,6	95	532
68,1	9,7	24	541
70,7	10,6	1	542
71,7	6,1	35	631
73,3	5,5	20	444

Continuação da Tabela 8

75,3	4,5	2	550
78,64	10,3	65	721
82,3	5,1	9	730
85,7	3,5	30	651
89,2	3,5	13	741

Fonte: a autora.

2θ =localização dos picos, $I/I_{o(\text{observada})}$ =intensidade relativa obtida na análise, $I/I_{o(\text{literatura})}$ =intensidade relativa relatada na literatura, hkl=índice de indexação da fase Sodalita.

Tabela 9 – Informações do material zeolítico sintetizado no tratamento térmico de 30 horas quanto a posição (2θ), intensidade relativa e a indexação das fases (hkl)

2θ	$I/I_{o(\text{observada})}$	$I/I_{o(\text{literatura})}$	hkl
14,5	100	395	110
19,8	14,4	54	200
22,3	8,7	1	210
24,6	141,2	999	211
28,4	17,7	1	220
31,7	64,4	70	310
34,7	65,7	190	222
37,6	13,2	197	321
43,2	50,4	278	411
47,8	6,3	31	332
50,1	12,3	28	422
52,3	19,2	26	431
56,4	6,3	22	521
58,6	21,0	89	440
60,1	16,8	43	530
62,2	12,3	76	442
64,1	11,1	95	532
68,3	7,8	24	541
69,7	11,7	23	622
73,4	5,4	20	444
78,7	9,8	65	721

Continuação da Tabela 9

82,4	6,3	9	730
85,8	4,2	30	651
88,3	5,1	1	810

Fonte: a autora.

2 θ =localização dos picos, I/Io_(observada)=intensidade relativa obtida na análise, I/Io_(literatura)=intensidade relativa relatada na literatura,hkl=índice de indexação da fase Sodalita.

Tabela 10 - Dados da análise de difração de raios X para a zeólita dopada com 3% de íons Zn²⁺

2 θ	I/Io _(observada)	I/Io _(literatura)	hkl
14,0	1000	395	110
19,9	118	54	200
22,3	89	1	210
24,4	1193	999	211
28,2	144	1	220
31,5	519	70	310
34,7	563	190	222
37,6	116	197	321
45,3	31	38	420
52,3	113	26	431
56,4	39	22	521
58,3	134	89	440
60,3	115	43	530
62,4	89	76	442
64,2	69	95	532
67,9	49	1	621
69,7	82	23	622
71,3	26	35	631
78,6	57	65	721
82,1	18	9	730
85,3	13	30	651
88,8	15	1	88,8

Fonte: a autora.

2 θ =localização dos picos, I/Io_(observada)=intensidade relativa obtida na análise, I/Io_(literatura)=intensidade relativa relatada na literatura,hkl=índice de indexação da fase da zeólita dopada com 3% de íons Zn²⁺.

Tabela 11 - Dados da análise de difração de raios X para a zeólita dopada com 9% de íons Zn^{2+}

2 θ	I/Io _(observada)	I/Io _(literatura)	hkl
14,0	100	110	395
19,7	15,5	200	50
24,5	123,3	211	999
28,4	21,7	220	1
31,7	75,8	310	70
39,2	17,9	012	82
42,7	34,8	200	58
45,9	8,0	420	38
50,0	11,5	422	28
52,6	17,4	431	26
61,4	16,9	531	1
63,4	10,9	610	1
70,8	14,1	542	1
83,1	9,8	731	1

Fonte: a autora.

2 θ =localização dos picos, I/Io_(observada)=intensidade relativa obtida na análise, I/Io_(literatura)=intensidade relativa relatada na literatura, hkl=índice de indexação da fase da zeólita dopada com 9% de íons Zn^{2+} .

Tabela 12 – Comparação da posição (2 θ), intensidade relativa (I/Io) e o índice de indexação (hkl) das fases presentes na zeólita

Zeólita com estrutura cristalina semelhante à Natrolita				Zeólita com estrutura cristalina semelhante à Mesolita			
2 θ	I/Io _(observada)	I/Io _(literatura)	hkl	2 θ	I/Io _(observada)	I/Io _(literatura)	hkl
13,5	100	52	220	13,5	100	60	602
15,1	20,5	100	111	15,1	20,5	65	311
18,9	22,9	21	040	18,9	22,9	45	12 00
20,2	14,3	41	311	20,2	14,3	45	313
21,3	31,5	24	240	21,3	31,5	18	604
28,2	15,6	34	511	28,2	15,6	30	315
31,2	27,5	47	531	31,2	27,5	70	915

Continuação da Tabela 12

34,9	3,9	12	422	34,9	3,9	10	12 22
36,5	6,8	14	171	36,5	6,8	14	21 11
37,33	6,6	3	800	37,33	6,6	16	317
41,4	10,3	13	622	41,4	10,3	8	626
44,2	2,8	4	313	44,2	2,9	7	931
48,5	2,2	5	153	48,5	2,2	8	428
50,7	6,8	9	771				
53,1	5,9	2	951				
57,4	3,9	5	10 02				
60,4	1,5	4	424				
63,5	3,7	11	882				
66,0	2,8	4	991				
67,6	41,1	4	644				
72,5	59,4	2	973				
77,2	30,0	1	515				
78,4	52,2	2	355				

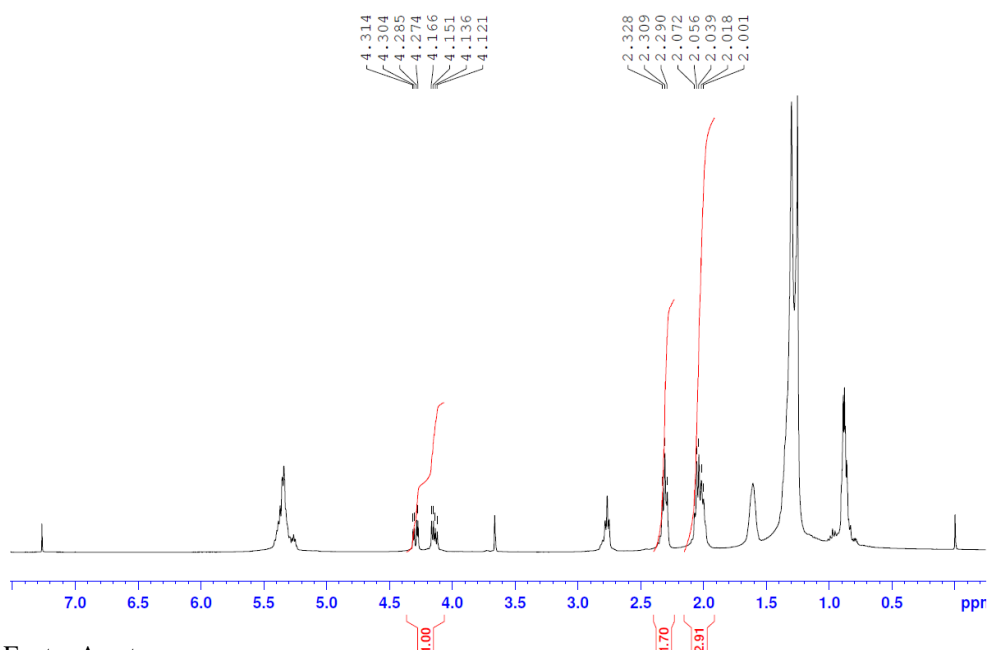
Fonte: A autora.

2 θ =localização dos picos, I/Io_(observada)=intensidade relativa obtida na análise, I/Io_(literatura)=intensidade relativa relatada na literatura, hkl=índice de indexação das fases zeolíticas

ANEXO B – Resultados de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Figura 1 – Espectro de ressonância do éster alquílico produzido com zeólita Sodalita sem impregnação utilizando 10% (m/m) de catalisador em 4 horas de reação.

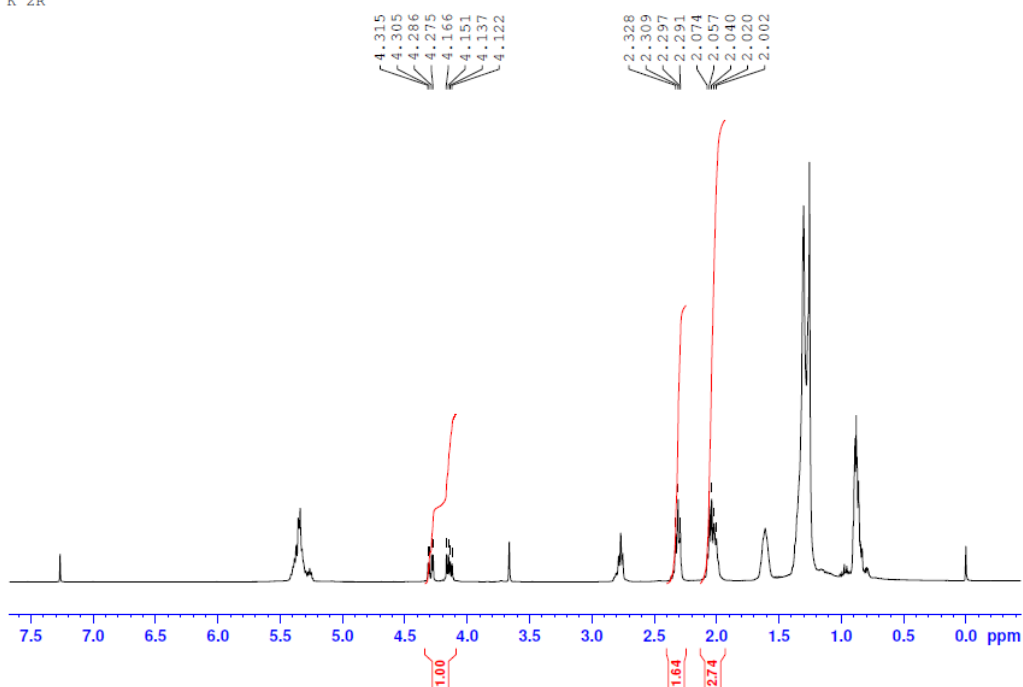
K 1R



Fonte: A autora.

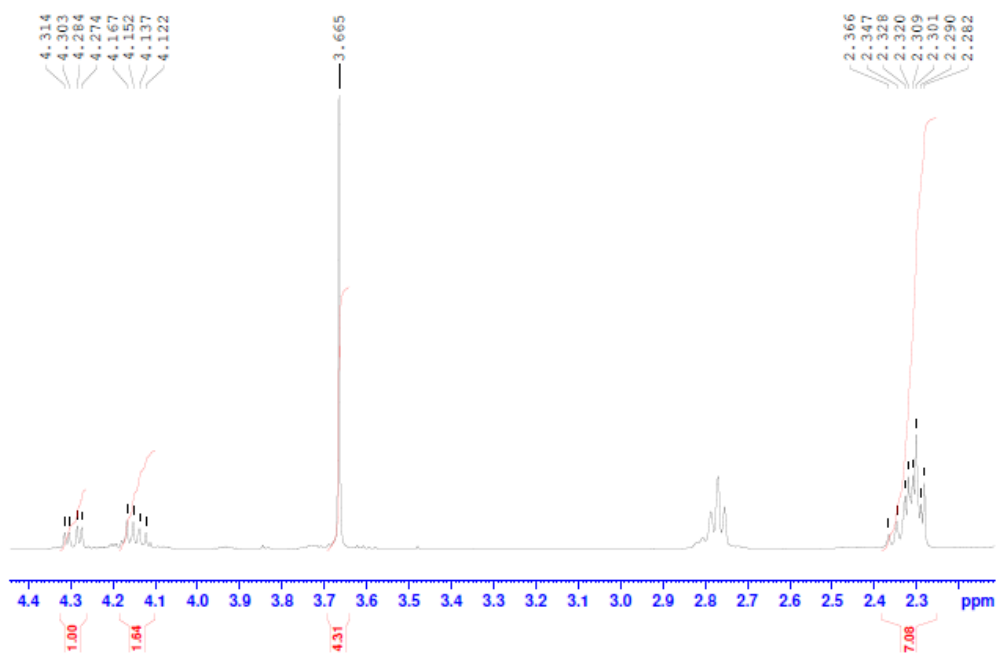
Figura 2 – Espectro de ressonância do éster alquílico produzido com Sodalita sem impregnação utilizando 10% (m/m) de catalisador em reação de 6 horas.

K 2R



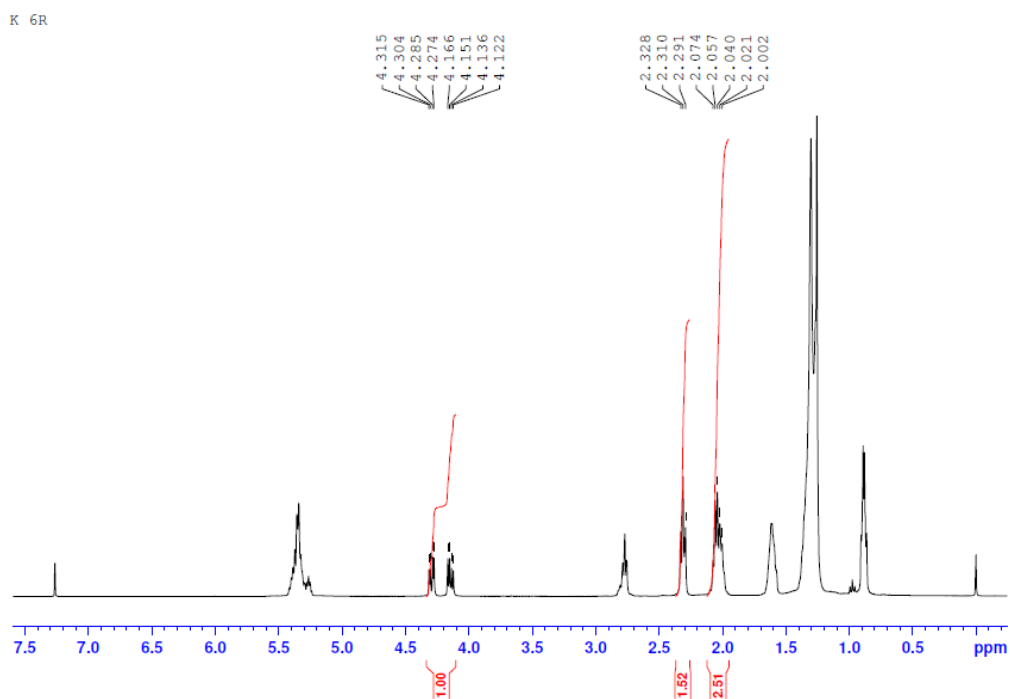
Fonte: A autora.

Figura 3 – Espectro de ressonância do éster alquílico produzido com 5% (m/m) de Sodalita sem impregnação em reação de 4 horas.



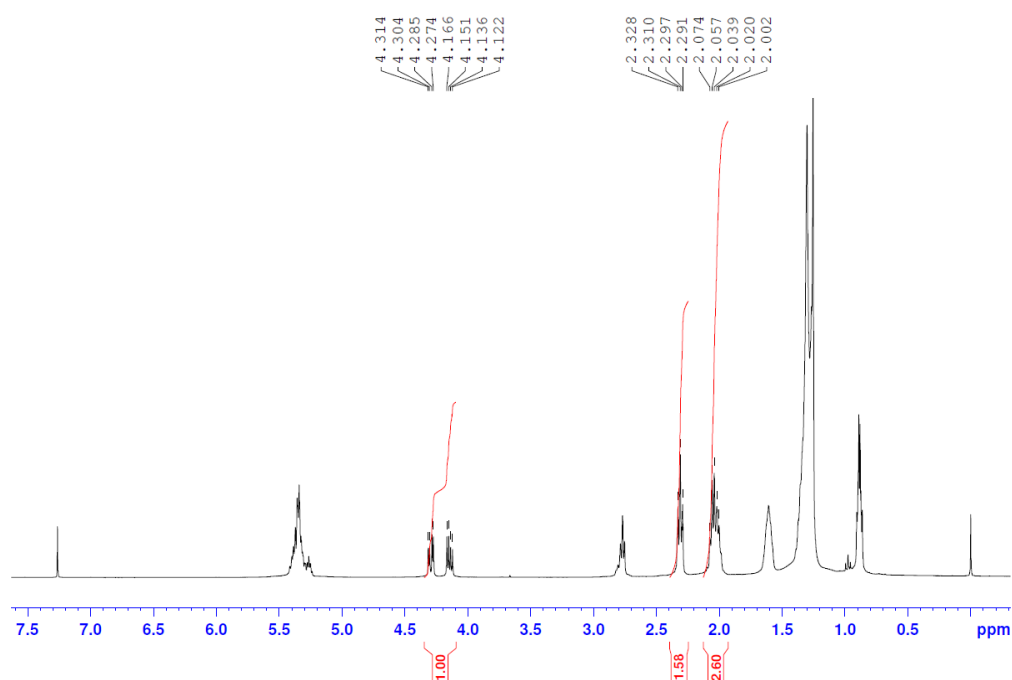
Fonte: A autora.

Figura 4 – Espectro de ressonância do éster alquílico produzido com zeólita impregnada com 3% de íons Zn^{2+} utilizando 10% (m/m) de catalisador em reação de 4 horas.



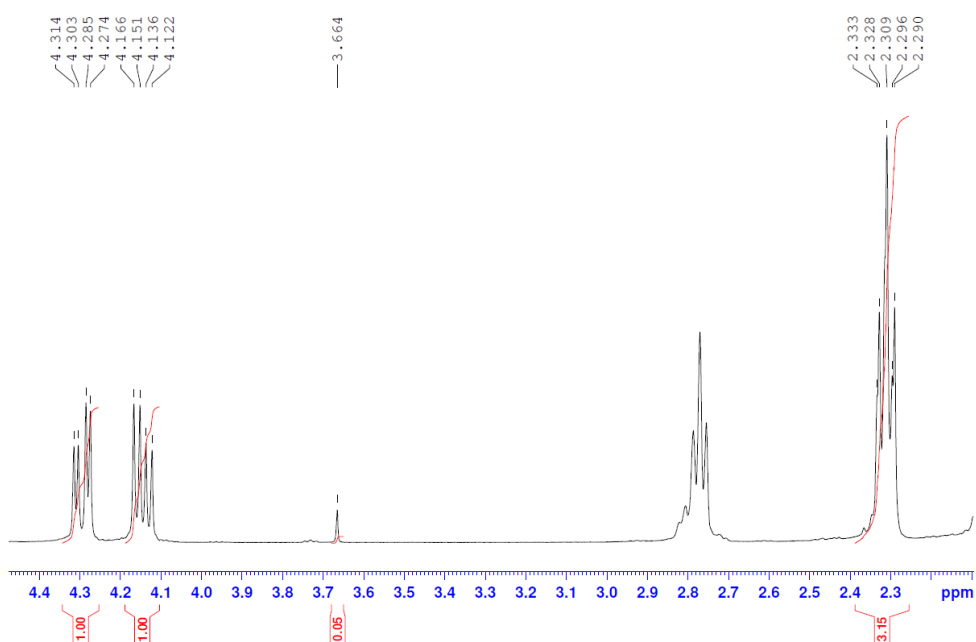
Fonte: A autora.

Figura 5 – Espectro de ressonância do éster alquílico produzido com zeólita impregnada com 3% de íons Zn^{2+} utilizando 10% (m/m) de catalisador em reação de 6 horas.



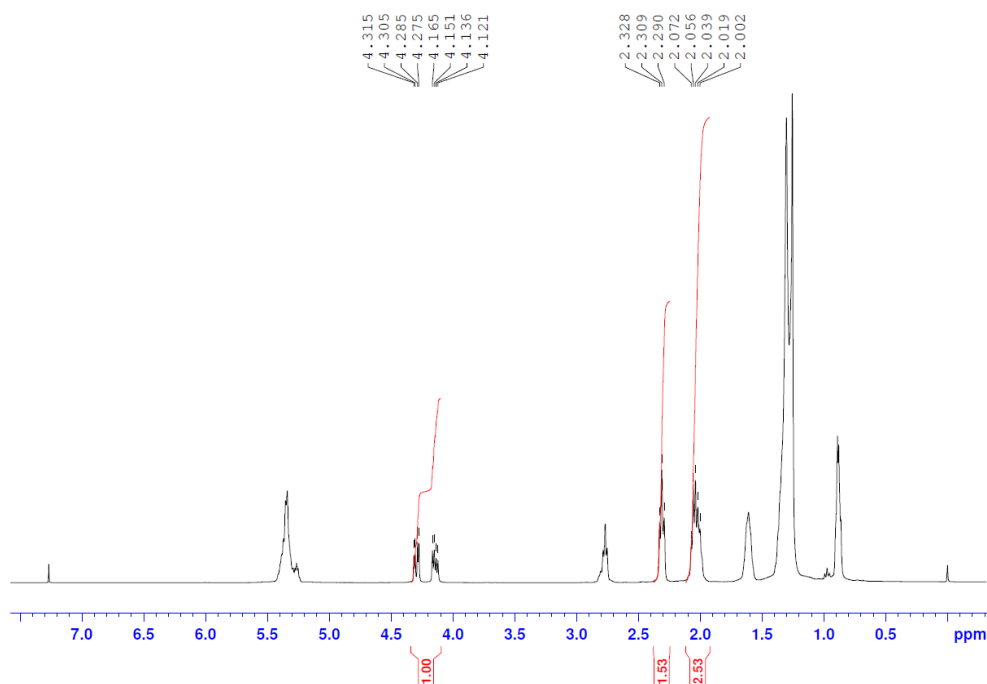
Fonte: A autora.

Figura 6 – Espectro de ressonância éster alquílico produzido com zeólita impregnada com 3% de íons Zn^{2+} utilizando 5% (m/m) de catalisador em reação de 4 horas.



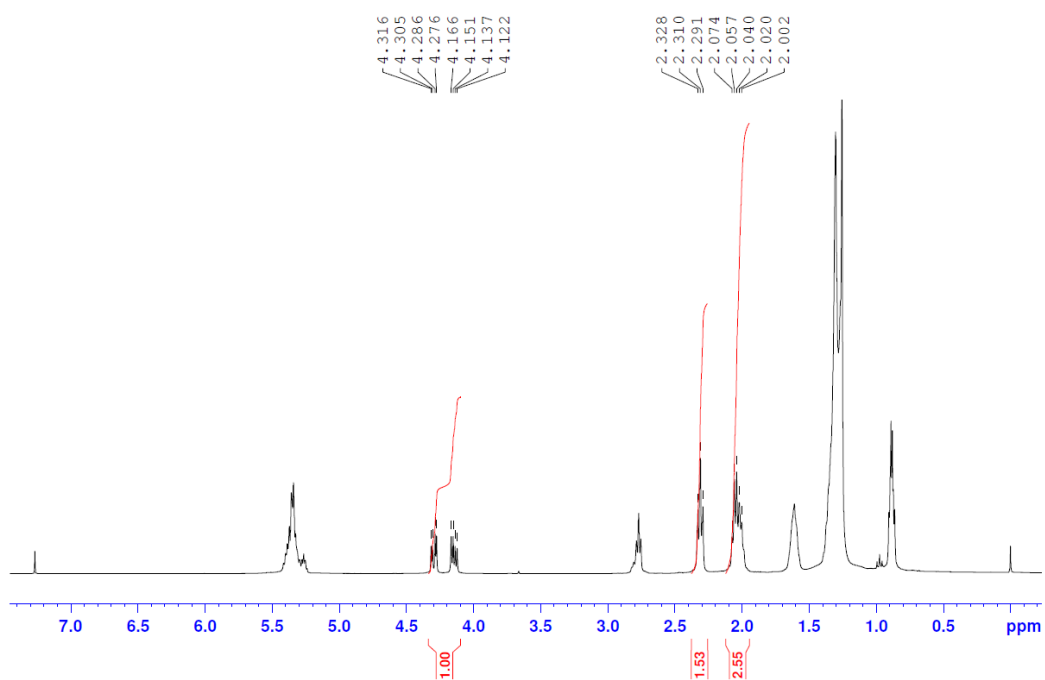
Fonte: A autora.

Figura 7 – Espectro de ressonância de éster alquílico produzido com zeólita impregnada com 9% de íons Zn^{2+} utilizando 10% (m/m) de catalisador em reação de 4 horas.



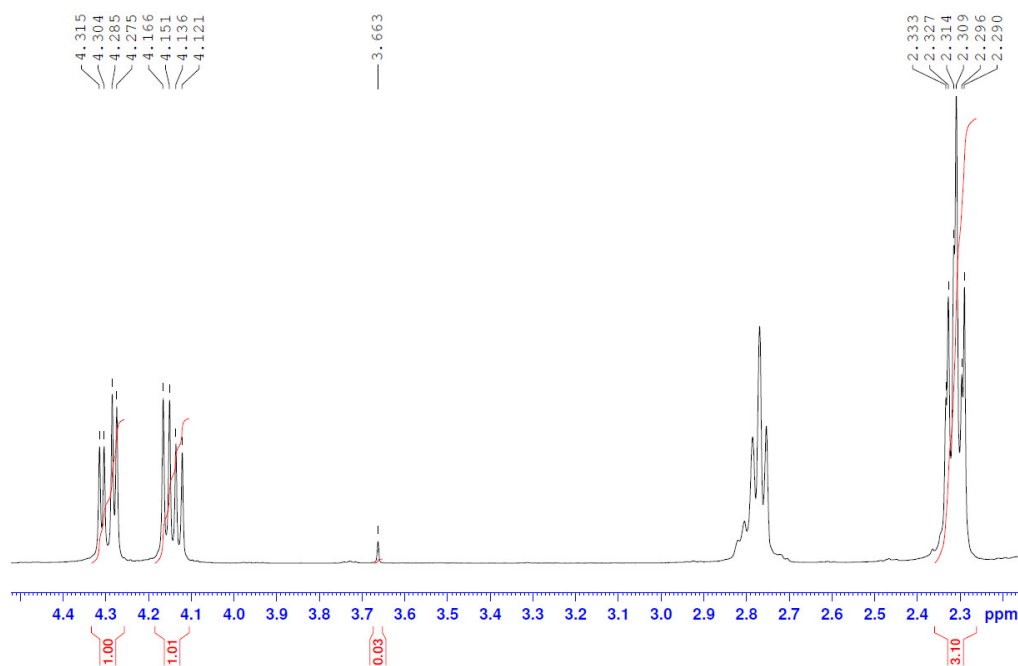
Fonte: A autora.

Figura 8 – Espectro de ressonância de éster alquílico produzido com a zeólita impregnada com 9% de íons Zn^{2+} utilizando 10% (m/m) de catalisador em reação de 6 horas.



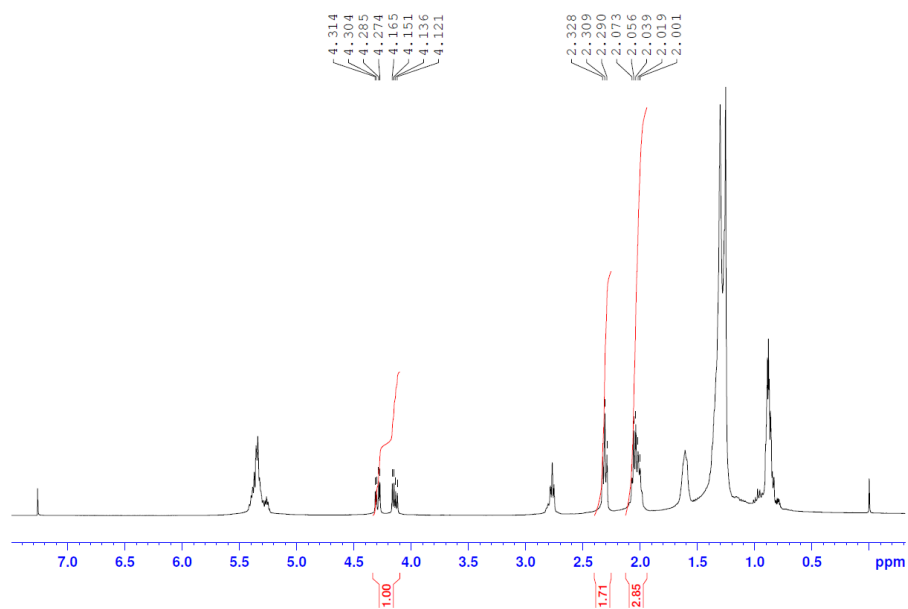
Fonte: A autora.

Figura 9 – Espectro de ressonância do éster alquílico produzido com zeólita impregnada com 9% de íons Zn^{2+} , utilizando 5% (m/m) de catalisador em uma reação de 4 horas.



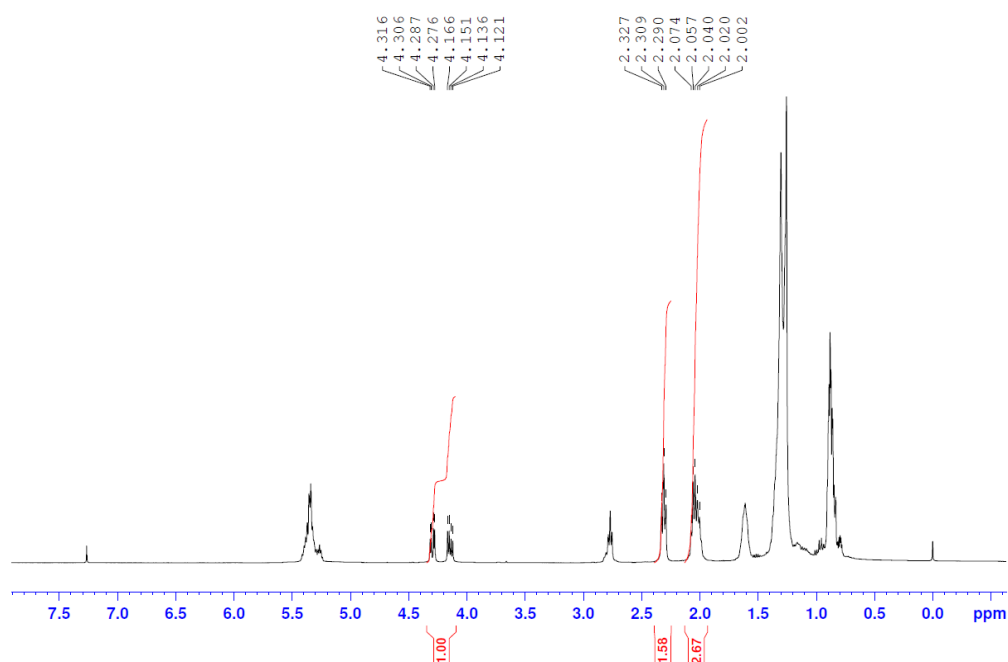
Fonte: A autora.

Figura 10 – Espectro de ressonância do éster alquílico produzido com zeólita natural utilizando 10% (m/m) de catalisador em reação de 4 horas.



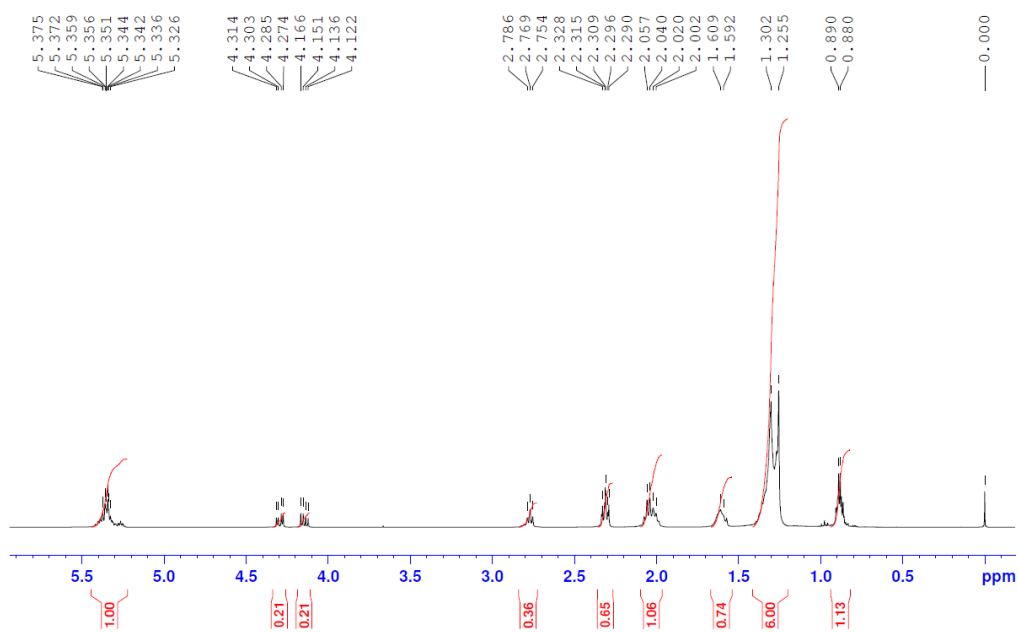
Fonte: A autora.

Figura 11 – Espectro de ressonância do éster alquílico produzido com a zeólita natural utilizando 10% (m/m) de catalisador em reação de 6 horas.



Fonte: A autora.

Figura 12 – Espectro de ressonância do éster alquílico produzido com a zeólita natural utilizando 5% (m/m) de catalisador em reação de 4 horas.



Fonte: A autora.