



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA – UFPB
CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS – CEAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS – PPGER



TAFFAREL ELOI DE MOURA

**AVALIAÇÃO DO REJEITO MINERAL DE SCHEELITA E VERMICULITA
NA CATÁLISE DO ÓLEO DA AMÊNDOA DE MACAÚBA E DO ÓLEO DE
FRITURA PARA SÍNTESE DE BIODIESEL**

Orientadora

Profa. Dra. Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes

Coorientadora

Profa. Dra. Joelda Dantas

JOÃO PESSOA - PB
2022

PPGER/ MESTRADO ACADÊMICO/ N° 92

TAFFAREL ELOI DE MOURA

**AVALIAÇÃO DO REJEITO MINERAL DE SCHEELITA E VERMICULITA
NA CATÁLISE DO ÓLEO DA AMÊNDOA DE MACAÚBA E DO ÓLEO DE
FRITURA PARA SÍNTESE DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

ORIENTADORA

Profa. Dra. Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes

COORIENTADORA

Profa. Dra. Joelda Dantas

JOÃO PESSOA - PB

2022

TAFFAREL ELOI DE MOURA

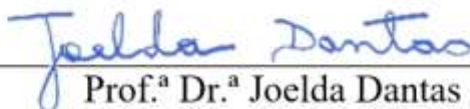
**AVALIAÇÃO DO REJEITO MINERAL DE SCHEELITA E VERMICULITA
NA CATÁLISE DO ÓLEO DA AMÊNDOA DE MACAÚBA E DO ÓLEO DE
FRITURA PARA SÍNTESE DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA EM 24 / 02 / 2022



Prof.^a Dr.^a Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes
(Orientadora – PPGER/CEAR/UFPB)



Prof.^a Dr.^a Joelda Dantas
(Coorientadora - PPGER/CEAR/UFPB)



Prof.^a Dr.^a Elvia Leal
(Membro Externo - UAEMa/CCT/UFCG)



Prof. Dr. António Benjamin Mapossa
(Membro Externo - Institute of Applied Materials, University of Pretoria)

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M929a Moura, Taffarel Eloi de.

Avaliação do rejeito mineral de scheelita e vermiculita na catálise do óleo da amêndoa de macaúba e do óleo de fritura para síntese de biodiesel / Taffarel Eloi de Moura. - João Pessoa, 2022.

135 f. : il.

Orientação: Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes.

Coorientação: Joelda Dantas.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR.

1. Rejeito de vermiculita. 2. Rejeito de scheelita. 3. Biodiesel. 4. Óleo de macaúba. 5. Óleo residual de fritura. I. Fernandes, Pollyana Caetano Ribeiro. II. Dantas, Joelda. III. Título.

UFPB/BC

CDU 679.867(043)

“O essencial é invisível aos olhos”.
(Antoine de Saint-Exupéry)

*"Tudo tem o seu tempo determinado, e há
tempo para todo o propósito debaixo do céu".*
Eclesiastes (3:1)

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, como não poderia deixar de agradecer a Deus por me acalentar nos momentos difíceis, me dar força interior para superá-los e suprir todas as minhas necessidades.

Aos meus pais, José e Rosileide por sempre acreditarem em mim e em minha capacidade. Isso me fortaleceu imensamente durante esses anos de luta. Minha infinita gratidão ao amor incondicional e por todos os sacrifícios que fizeram e ainda fazem por mim.

Às minhas orientadoras Prof^a. Dr^a. Pollyana Caetano pelo aceite e por me dar a oportunidade de trilhar essa jornada e a Prof^a. Dr^a Joelda Dantas que esteve comigo desde as primeiras ideias do pré-projeto e que não somente me orientou nesta empreitada, como também a realizou juntamente comigo. Aqui registro minha admiração e gratidão à senhora. Obrigado pela oportunidade e confiança.

Agradeço também a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e a toda equipe do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) por ter me dado a oportunidade de desenvolver toda a minha pesquisa.

Agradeço aos técnicos em edificações do IFPB Campus Patos, Lícia Isadora Pereira de Medeiros pelo fornecimento do rejeito de scheelita e ao João Mamede Dantas Neto pelo fornecimento do rejeito de vermiculita.

A todos amigos e familiares (irmão, irmãs, sobrinhos e sobrinhas) que passaram por minha vida e deixaram sempre um pedaço de alegria em mim ao longo dessa caminhada.

Por fim, a Angélica por trilhar comigo cada segundo desse projeto, cada linha desta dissertação é dedicada a você. Obrigado por me mostrar a vida de um jeito leve, doce e muito mais alegre. Amo você.

RESUMO

A busca por fontes renováveis que contribua na substituição do diesel derivado do petróleo vem dando destaque a produção de biocombustíveis, em especial o biodiesel, uma vez que é produzido a partir da biomassa e impulsiona a autossuficiência energética, a redução dos gastos com a importação do petróleo e a minimização de problemas ambientais. O processo de produção do biodiesel ocorre, geralmente, por meio das reações de esterificação e/ou transesterificação, onde um óleo ou gordura reage com um álcool, na presença de um catalisador, formando ésteres graxos (biodiesel) e glicerol (ou água, no caso da esterificação) como coproduto. O estudo focado no uso de catalisadores heterogêneos para potencializar a produção de biodiesel tem aumentado, principalmente devido às suas inúmeras vantagens frente a utilização de catalisadores homogêneos, a exemplo da sua fácil remoção do meio reacional e da diminuição na geração de efluentes químicos. Dentre os catalisadores sólidos, àqueles oriundos de processos da mineração podem exercer vantagens significativas, pois durante a extração desses minerais são geradas toneladas de resíduos sólidos que são depositados ao ar livre, ocupando grandes áreas e causando impactos ambientais e a saúde, o que pode ser verificado na mineração da vermiculita e da scheelita, em que se produzem dois tipos de rejeitos, o primeiro ainda não suficientemente explorado na produção de biodiesel, e o segundo inédito nesta área. O comportamento físico-químico dos minerais e seus rejeitos apresentam uma atividade catalítica promissora, porém, precisam de processos para potencializar suas propriedades catalíticas. Diante desse cenário, e levando em consideração que a vermiculita e a scheelita são largamente explorados no Nordeste brasileiro, nos Estados Rio Grande do Norte e Paraíba, este trabalho teve como objetivo analisar os rejeitos gerados dessa atividade extrativista, em sua forma natural (RVR, RVP e RSC) e tratados quimicamente (RVRA, RVPA e RSCA), como catalisadores na reação de esterificação/transesterificação do óleo da amêndoa da macaúba (OAM) e do óleo de fritura residual (OFR). Os catalisadores residuais foram caracterizados mediante técnicas de DRX, FTIR, BET/BJH, Densidade Experimental, Potencial Zeta, Distribuição Granulométrica, EDX, MEV e TGA/DrTGA. Os testes catalíticos de bancada foram conduzidos em duas etapas, sendo a primeira praticada em condições moderadas, em que se utilizou temperatura de 180 °C, razão molar óleo/álcool de 1:15, 2% de catalisador e tempo reacional de 1h. Nesta etapa os melhores resultados foram para os testes que utilizaram os catalisadores RSCA e RVPA os quais apresentaram 28,75% e 73,72% de conversão em ésteres para os óleos OAM e OFR, respectivamente. Os catalisadores RSCA e RVPA foram selecionados para uma segunda etapa reacional, sob condições consideradas mais severas, a fim de potencializar a catálise e promover maiores conversões, sendo utilizada temperatura de 200 °C, razão molar 1:27, tempo reacional de 3h e mantendo fixo apenas a quantidade de catalisador (2%). Assim, na segunda batelada de testes foram obtidas conversões de até 42,48% para RSCA e de até 58,11% para RVPA. Portanto, pode-se dizer que os resultados catalíticos não se mostraram relevantes, possivelmente porque os catalisadores não dispõem de quantidades suficientes de sítios químicos acessíveis, necessitando de aprofundamento em relação ao seu tratamento químico e condições reacionais.

Palavras-Chave: Rejeito de vermiculita, Rejeito de scheelita, Biodiesel, Óleo de macaúba, Óleo residual de fritura.

ABSTRACT

Since it is produced from biomass and driven for energy self-sufficiency, a reduction in costs with the use of biomass oil and minimization of environmental problems. The biodiesel production process generally occurs through esterification and/or transesterification reactions, where an oil or fat reacts with an alcohol, in the presence of a catalyst, forming fatty esters (biodiesel) and glycerol (or water, in esterification case) as a co-product. The study focused on the use of heterogeneous catalysts to enhance the production of biodiesel has increased, mainly due to its numerous advantages over the use of homogeneous catalysts, such as its easy removal from the reaction medium and the reduction in the generation of chemical effluents. Among the solid catalysts, those originating from mining processes can exert significant advantages, because during the extraction of these minerals, tons of solid waste are generated that are deposited in the open air, occupying large areas and causing environmental and health impacts, which can be verified in the mining of vermiculite and scheelite, in which two types of tailings are produced, the first not yet sufficiently explored in the production of biodiesel, and the second unprecedented in this area. The physical-chemical behavior of minerals and their tailings have a promising catalytic activity, however, they need processes to enhance their catalytic properties. Given this scenario, and taking into account that vermiculite and scheelite are widely exploited in the Brazilian Northeast, in the states of Rio Grande do Norte and Paraíba, this study aimed to analyze the waste generated from this extractive activity, in its natural form (RVR, RVP and RSC) and chemically treated (RVRA, RVPA and RSCA), as catalysts in the esterification/transesterification reaction of macaúba kernel oil (OAM) and residual frying oil (OFR). The residual catalysts were characterized using XRD, FTIR, BET/BJH, Experimental Density, Zeta Potential, Granulometric Distribution, EDX, SEM and TGA/DrTGA techniques. The bench catalytic tests were carried out in two stages, the first being carried out under moderate conditions, in which a temperature of 180 °C, an oil/alcohol molar ratio of 1:15, 2% of catalyst and a reaction time of 1 h were used. In this step, the best results were for the tests that used the catalysts RSCA and RVPA, which presented 28.75% and 73.72% of conversion into esters for the OAM and OFR oils, respectively. The catalysts RSCA and RVPA were selected for a second reaction step, under conditions considered more severe, in order to potentiate the catalysis and promote greater conversions, using a temperature of 200 °C, molar ratio 1:27, reaction time of 3 h and maintaining fixed only the amount of catalyst (2%). Thus, in the second batch of tests, conversions of up to 42.48% for RSCA and up to 58.11% for RVPA were obtained. Therefore, it can be said that the catalytic results were not relevant, possibly because the catalysts do not have sufficient amounts of accessible chemical sites, requiring further investigation in relation to their chemical treatment and reaction conditions.

Keywords: Vermiculite tailings, Scheelite tailings, Biodiesel, Macaúba oil, Residual frying oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção anual de biodiesel (m ³).....	21
Figura 2. Perfil nacional de matérias-primas consumidas na produção de biodiesel, referente ao mês de dezembro de 2021.	22
Figura 3. Percentual mensal das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel - região Nordeste.....	23
Figura 4. Inflorescência da macaúba.	25
Figura 5. Subdivisão da macaúba.	26
Figura 6. Representação estrutural das famílias de argilominerais lamelares (a) 1:1 e (b) 2:1. Ob são átomos de oxigênio basal; T são cátions do tetraedro; M são cátions do octaedro; Oa e Ooct são átomos de oxigênio apicais e hidroxilas respectivamente.....	37
Figura 7. Estrutura da vermiculita.	39
Figura 8. Processo de beneficiamento da scheelita, mina Brejuí/RN.....	46
Figura 9. Constituintes finais do beneficiamento da scheelita.	47
Figura 10. Pilha de rejeitos da mina Brejuí.	48
Figura 11. Rejeitos minerais como coletados: (a) Rejeito de vermiculita resíduo, (b) Rejeito de vermiculita poeira e (c) Rejeito de scheelita.	53
Figura 12. Rejeitos de vermiculita e de scheelita antes e após ativação ácida: (a) RVR, (b) RVRA, (c) RVP, (d) RVPA, (e) RSC e (f) RSCA.....	54
Figura 13. Macaúba: (a) frutos como colhidos e (b) amêndoa extraída.	58
Figura 14. Óleo extraído da amêndoa da macaúba: (a) antes da centrifugação e (b) após centrifugação.	59
Figura 15. Difractogramas de raios X dos rejeitos de vermiculita antes e após ativação ácida: (a) RVR, (b) RVRA, (c) RVP e (d) RVPA.....	64
Figura 16. Difractogramas de raios X dos rejeitos de scheelita antes e após ativação ácida: (a) RSC e (b) RSCA.....	67
Figura 17. FTIR dos rejeitos de vermiculita antes e após ativação ácida: (a) RVR, (b) RVRA, (c) RVP e (d) RVPA.....	70
Figura 18. FTIR dos rejeitos de scheelita antes e após ativação ácida: (a) RSC e (b) RSCA.....	71
Figura 19. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos rejeitos de vermiculita antes e após ativação ácida: (a) RVR, (b) RVRA, (c) RVP, (d) RVPA.....	72
Figura 20. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do rejeito de scheelita antes e após ativação ácida: (a) RSC e (b) RSCA.	76
Figura 21. Distribuição granulométrica dos rejeitos: (a) RVR, (b) RVRA, (c) RVP, (d) RVPA, (e) RSC e (f) RSCA.	81
Figura 22. Morfologias obtidas por MEV para os rejeitos RVR e RVRA: (a) e (c) 50 µm aumento de 1000x; (b) e (d) 10 µm, aumento de 5000x.	86
Figura 23. Morfologias obtidas por MEV para os rejeitos RVP e RVPA: (a) e (c) 50 µm, aumento de 1000x; (b) e (d) 10 µm, aumento de 5000x.	87
Figura 24. Morfologias obtidas por MEV para os rejeitos RSC e RSCA: (a) e (c) 50 µm, aumento de 1000x; (b) e (d) 10 µm, aumento de 5000x.	88

Figura 25. Curvas sobrepostas de TGA/DrTGA dos rejeitos: (a) RVR, (b) RVRA, (c) RVP e (d) RVPA.	89
Figura 26. Curvas sobrepostas de TGA/DrTGA dos rejeitos: (a) RSC e (b) RSCA.....	92
Figura 27. Conversão do OAM em éster metílico alcançada com o uso dos rejeitos RVR, RVRA, RVP, RVPA, RSC e RSCA como catalisadores.	96
Figura 28. Conversão do OFR em éster metílico alcançada com o uso dos rejeitos RVR, RVRA, RVP, RVPA, RSC e RSCA como catalisadores.	97
Figura 29. Conversão do OAM em éster metílico alcançada com o uso do rejeito RSCA como catalisador: (a) Condições iniciais e (b) Condições severas.....	99
Figura 30. Conversão do OFR em éster metílico alcançada com o uso do rejeito RVPA como catalisador: (a) Condições iniciais e (b) Condições severas.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reserva e produção mundial de vermiculita.....	40
Tabela 2. Reserva e produção mundial de vermiculita.....	41
Tabela 3. Reserva e produção mundial de tungstênio.	49
Tabela 4. Reagentes utilizados nas caracterizações físico-químicas e nos testes catalíticos para síntese do biodiesel.	52
Tabela 5. Condições reacionais iniciais utilizadas na esterificação/transesterificação do OAM e do OFR na presença de metanol.....	61
Tabela 6. Condições reacionais severas utilizadas na esterificação/transesterificação do OAM e do OFR na presença de metanol.....	62
Tabela 7. Dados cristalográficos obtidos a partir dos difratogramas de raios X dos rejeitos de vermiculita antes e após ativação ácida.	66
Tabela 8. Dados cristalográficos obtidos a partir dos difratogramas de raios X dos rejeitos de scheelita antes e após ativação ácida.	68
Tabela 9. Valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume de poro (V_p), raio de poro (R_p) e tamanho de cristalito (T_c) dos rejeitos de vermiculita RVR, RVRA, RVP e RVPA.	74
Tabela 10. Valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume (V_p), raio de poro (R_p), tamanho de cristalito (T_c) dos rejeitos de scheelita RSC e RSCA.....	77
Tabela 11. Densidade teórica, experimental e relativa dos rejeitos RVR, RVRA, RVP, RVPA, RSC e RSCA.....	78
Tabela 12. Potencial zeta dos rejeitos RVR, RVRA, RVP, RVPA, RSC e RSCA.	79
Tabela 13. Diâmetros das partículas dos rejeitos RVR, RVRA, RVP, RVPA, RSC e RSCA, de acordo com os índices de distribuição.....	82
Tabela 14. Percentuais dos elementos presentes nos rejeitos RVR, RVRA, RVP e RVPA, determinados por fluorescência de raios X (EDX).....	83
Tabela 15. Percentuais dos elementos presentes nos rejeitos RSC e RSCA, determinados por fluorescência de raios X (EDX).	84
Tabela 16. Dados de perdas de massa obtidas de termogravimetria (TGA/DrTGA) para os rejeitos de vermiculita.....	91
Tabela 17. Dados de perdas de massa obtidas de termogravimetria (TGA/DrTGA) para os rejeitos de scheelita.	93
Tabela 18. Análises físico-químicas do OAM extraído por prensagem e do OFR coletado.	94

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT - Agência Brasileira de Normas Técnicas

AGL - Ácidos Graxos Livres

ANM - Agência Nacional de Mineração

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM - American Society of Testing and Materials

BET/BJH - Brunauer-Emmett-Teller/Barrett-Joyner-Halenda

BF - branco do óleo de fritura

BM - branco do óleo da amêndoa da macaúba

CEAR - Centro de Energias Alternativas e Renováveis

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

cm³ - centímetro cúbico

CO₂ - gás carbônico

CTC - Capacidade de Troca Catiônica

d - diâmetro médio das partículas

D₅₀ - diâmetro de aglomerados a 50% de volume acumulado

D_{BET} - diâmetro da partícula calculado a partir do BET

DG - Distribuição Granulométrica

D_{MODA} - diâmetro dos valores que mais se repetem

DrTGA - Análise Térmica Diferencial

DRX - Difração de Raios X

EDX - Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

h - hora

HCl - ácido clorídrico

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

KOH - hidróxido de potássio

LabSMaC - Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

mg - miligrama

mL - mililitro

mm - milímetro

MME - Ministério de Minas e Energia

OH - grupo hidroxila

OVER - Programa de Óleos Vegetais

PB - Paraíba

Pb - prova em branco

PNPD - Programa Brasileiro de Produção e Uso do Biodiesel

PPGER - Programa de Pós Graduação em Energias Renováveis

RN - Rio Grande do Norte

RSC - Rejeito de Scheelita

RSCA - Rejeito de Scheelita Ativado

RVP - Rejeito de Vermiculita Poeira

RVPA - Rejeito de Vermiculita Poeira Ativado

RVR - Rejeito de Vermiculita Resíduo

RVRA - Rejeito de Vermiculita Resíduo Ativado

s - segundos

S_{BET} - área superficial determinada pelo BET

T - temperatura

t - tempo

T_c - tamanho de cristalito

TGA - Análise termogravimétrica

UFMG - Universidade Federal de Campina Grande

UFPB - Universidade Federal da Paraíba

V_p - volume de poro

β - parâmetro do cristalito

θ - ângulo de difração

ρ - densidade teórica

μm - micrômetro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo geral	18
2.2 Objetivos específicos	18
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1 Biodiesel	19
3.2 Matérias-primas para a produção de biodiesel.....	22
3.2.1 Macaúba	24
3.2.2 Óleo de Fritura	29
3.3 Metodologias para a produção de biodiesel	31
3.3.1 Esterificação	32
3.3.2 Transesterificação.....	32
3.4 Catalisadores para produção do biodiesel.....	34
3.5 Uso de rejeitos minerais como catalisadores	35
3.5.1 Os argilominerais	35
3.5.2 Os tungstatos	44
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	52
4.1 Materiais	52
4.1.1 Reagentes	52
4.1.2 Rejeitos minerais	53
4.2 Caracterização dos rejeitos	55
4.2.1 Difração de Raios X (DRX)	55
4.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	55
4.2.3 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio/Hélio (BET/BJH).....	56
4.2.4 Densidade Experimental por Picnometria a Hélio (DE)	56
4.2.5 Potencial Zeta (ζ).....	56
4.2.6 Distribuição Granulométrica (DG).....	57
4.2.7 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)57	
4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
4.2.9 Análise Termogravimétrica (TGA/DrTGA)	57
4.3 Aquisição dos óleos da amêndoa de macaúba e residual de fritura	58
4.3.1 Coleta e extração do óleo da amêndoa da macaúba	58
4.3.2 Obtenção do óleo de fritura.....	59
4.4 Caracterizações físico-químicas do óleo da amêndoa da macaúba (OAM) e do óleo de fritura residual (OFR).....	59
4.4.1 Análise do índice de acidez.....	59

4.4.2	Análise do índice de iodo	60
4.4.3	Medidas de densidade	61
4.5	Testes catalíticos.....	61
4.4.1	Cromatografia gasosa dos produtos reacionais	62
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1	Caracterização dos rejeitos minerais da vermiculita e scheelita	64
5.1.1	Difração de Raios X (DRX)	64
5.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	69
5.1.3	Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET/BJH).....	72
5.1.4	Densidade Experimental por Picnometria a Hélio (DE)	77
5.1.5	Potencial Zeta (ζ).....	79
5.1.6	Distribuição Granulométrica (DG).....	80
5.1.7	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)83	
5.1.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	85
5.1.9	Análise termogravimétrica (TGA/DrTGA).....	88
5.2	Rendimento do Óleo da Amêndoa da Macaúba (OAM).....	93
5.3	Resultados das Análises Físico-Químicas do Óleo da Amêndoa da Macaúba (OAM) e do Óleo de Fritura Residual (OFR)	93
5.4	Testes catalíticos.....	95
6.	CONCLUSÕES	103
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	104
	REFERÊNCIAS	105
	ANEXO I.....	118
	ANEXO II.....	120
	ANEXO III.....	128

1. INTRODUÇÃO

O interesse global em substituir os recursos fósseis pelos renováveis na produção de combustíveis tem dado destaque ao desenvolvimento dos biocombustíveis, em especial o biodiesel, que por sua vez é produzido a partir de matérias-primas naturais e renováveis visando a autossuficiência energética, a redução dos gastos com a importação do petróleo e a minimização dos problemas ambientais, além de apresentar propriedades semelhantes à do diesel derivado do petróleo.

As tendências no aumento das emissões do dióxido de carbono (CO₂) atmosférico indicam a necessidade urgente de desenvolver soluções de energia renovável, e para tanto, as forças econômicas e de mercado que afetam as taxas de adoção de tecnologias energéticas devem ser consideradas (ROSA e ORDÓÑEZ, 2022). Além de protocolos metodológicos mais sustentáveis que substituam ou contribuam em relação a etapas processuais de produção industrial (DANTAS et al., 2021).

O governo brasileiro, desde 2003, vem desenvolvendo uma intensa política de incentivo à produção do biodiesel. Esse biocombustível quando proveniente de fontes vegetais emite CO₂ quando queimado, porém, em termos líquidos ele é parcialmente removido da atmosfera pela fixação do carbono devido ao processo de fotossíntese, permitindo assim a diminuição da incidência desses gases causadores do aquecimento global. Além disso, a combustão desse biocombustível reduz a emissão de óxidos de enxofre, os principais causadores da chuva ácida (RODRIGUES, 2021).

O Brasil vem ganhando força no quesito de autossuficiência energética por possuir grandes extensões territoriais e várias espécies vegetais com potencial para fins energéticos. A análise de custo da produção de biodiesel estima que 70 a 80% do custo total da produção é devido a matéria-prima. Por isso, a utilização de óleos e gorduras não refinados possibilita a redução dos custos. A escolha da matéria-prima a ser utilizada como combustível dependerá de diversos fatores, como competitividade técnica, aspectos socioeconômicos e sazonalidade da cultura. Das diversas oleaginosas que vêm sendo utilizadas para a produção de biocombustíveis no território brasileiro, tem se destacado a soja, o algodão e o dendê (RODRIGUES, 2021).

Uma oleaginosa que vem ganhando notoriedade nas pesquisas para setores industriais e energéticos é a macaúba (*Acromia aculeata*). Essa palmeira está presente em todas as regiões do país e bem adaptada ao clima do Brasil, apresentando determinadas características, tais como a possibilidade de ser produzida junto com outros tipos de cultivos, revitalização de áreas degradadas, além de ser retentora de carbono (créditos de

carbono). O seu óleo pode ser utilizado na produção de biodiesel e os resíduos gerados durante o processamento da fruta de macaúba podem ser usados para a produção de coprodutos tais como biogás, bio-óleo, bioquerosene, etanol de segunda geração e biocombustíveis sólidos, estes últimos destinados a gerar eletricidade e vapor. Assim, essa diversificação oferecida pelo processamento da macaúba na produção de outros produtos energéticos agrega valor e contribui para a sustentabilidade do seu processo (EMBRAPA, 2018).

Outra fonte alternativa que surge como matéria-prima para a produção de biodiesel é o óleo de fritura residual devido ao seu baixo custo e alta disponibilidade. Além disso, esse óleo é, em quase sua totalidade, descartado de forma irregular em pias e esgotos gerando sérios problemas ambientais. Com isso a utilização desse resíduo na produção de biodiesel diminuiria o problema de descarte, agregaria valor ao resíduo e possibilitaria a qualquer região, independentemente de seu desempenho na agricultura, tornar-se produtora de biodiesel (FONSECA et al., 2019).

As rotas de esterificação e transesterificação são as mais utilizadas na síntese de biodiesel, podendo utilizar catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Na produção convencional de biodiesel os catalisadores homogêneos são os mais utilizados, porém algumas desvantagens precisam ser superadas, a exemplo da difícil remoção do catalisador do meio reacional e da sua impossibilidade de reutilização. Para isso têm sido estudados e desenvolvidos catalisadores heterogêneos, por serem facilmente recuperados e separados do produto final, capazes de reduzir etapas de lavagens e com possibilidade de serem reutilizados (DANTAS et al., 2020). Além disso, quando o catalisador sólido entra em contato com os reagentes e precursores, promove a redução da energia de barreira e o aumento da transferência de massa entre reagentes, de forma a promover maior sinergia reacional (DANTAS et al., 2021).

Dentre os catalisadores heterogêneos, têm-se os minerais que são abundantes na natureza e apresentam ampla aplicabilidade. Dentre os mais diversos tipos de minerais existentes, encontram-se a vermiculita e a scheelita. A vermiculita é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro, suas propriedades de superfície, somadas aos elevados valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial (negativa) fazem dela um material promissor para o uso como catalisador. A scheelita é um tungstato de cálcio que possui alta densidade, elevado ponto de fusão e resistência à corrosão. Na exploração desses dois minerais são geradas elevadas quantidades de rejeitos que também apresentam potencial para serem aproveitados como catalisadores. Porém, esses minerais e os seus

rejeitos não são ativos na sua forma natural necessitando de tratamentos químicos e/ou térmicos capazes de modificar as suas superfícies externas e influenciar na atividade catalítica (ONEM et al., 2021; SOUZA et al., 2021).

Diante da necessidade de se estudar novas matérias-primas que sejam mais viáveis ambientalmente e economicamente para a produção de biodiesel, no presente trabalho foi proposto utilizar rejeitos da exploração da vermiculita e da scheelita, em sua forma natural e tratados quimicamente, analisando seus desempenhos como catalisadores na reação do óleo da amêndoa da macaúba (OAM) e óleo de fritura residual (OFR) pela rota metálica para a produção de biodiesel, com vistas na obtenção de uma nova fonte estratégica e sustentável para promoção de energia renovável e que minimize os impactos ambientais.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho catalítico dos rejeitos da mineração de vermiculita e de scheelita, antes e após um tratamento químico, nas reações de esterificação/transesterificação simultâneas do óleo da amêndoa da macaúba e do óleo de fritura residual em biodiesel.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar o tratamento ácido dos rejeitos minerais de vermiculita e scheelita, visando à obtenção de um catalisador que apresente atividade no processo de síntese do biodiesel;
- Avaliar a estrutura, a morfologia e a estabilidade dos rejeitos de vermiculita e scheelita antes e após a ativação ácida;
- Realizar testes de bancada para avaliar o desempenho dos rejeitos da vermiculita e da scheelita como catalisadores em reações de esterificação/transesterificação metílica do óleo da amêndoa da macaúba (OAM) obtido por prensagem e do óleo de fritura residual (OFR).
- Analisar as matérias-primas por meio de caracterizações físico-químicas e os seus respectivos produtos reacionais (biodiesel) por cromatografia gasosa.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Biodiesel

Ao longo dos anos o uso excessivo dos combustíveis fósseis presentes na natureza tem causado sérios problemas ambientais e energéticos, o que tem motivado muitos pesquisadores, governos e indústrias, em nível global, na busca por fontes alternativas para substituição do petróleo e de seus derivados. Como alternativa para atender à crescente demanda energética da sociedade contemporânea de forma sustentável surgiram os biocombustíveis, os quais são derivados de matérias-primas renováveis e produzidos por processo de reconhecida sustentabilidade ambiental (PINHO e SUAREZ, 2017).

Dentre os biocombustíveis se destaca o biodiesel por apresentar vantagens sobre o diesel de petróleo, por ser renovável, por reduzir as emissões dos gases poluentes, além de ser biodegradável e atóxico, uma vez que está livre de compostos sulfurados e aromáticos. Do mesmo modo, seu uso é benéfico para a sociedade, pois gera a revitalização rural, a criação de novos postos de trabalho, tanto na agricultura quanto na indústria e a redução do aquecimento global (LOURENÇO et al., 2021).

A origem do biodiesel se deu no fim do século XIX quando a pedido do Governo Francês, Rudolph Christian Karl Diesel, inventor do motor que leva o seu nome, utilizou óleo de amendoim como combustível em motores a combustão interna durante a Feira Internacional de Paris em 1900. A partir daí, principalmente com intuito de suprir a escassez do petróleo devido aos impactos causados com as Guerras Mundiais, muitos estudiosos começaram a desenvolver pesquisas utilizando óleos vegetais e gorduras animais, a exemplo dos estudos com ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos (biodiesel) desenvolvidos no final da década de 1930 na Bélgica, onde mais de 20.000 km foram rodados por caminhões usando biodiesel obtido da etanólise de óleo de dendê (SHAY, 1993). Recentemente, Abreu e Bassotto (2021) realizaram uma pesquisa qualitativa com abordagem descritiva, na qual analisaram o desempenho de motores ciclo diesel alimentados com diferentes tipos de óleos combustíveis (diesel e biodiesel) permitindo conhecer inúmeras vantagens, desvantagens, características e limitações do biodiesel e compará-las ao combustível de origem fóssil.

Na segunda metade do século XX, intensificaram-se as preocupações econômicas e estruturais relacionadas ao abastecimento do petróleo e a elevação dos custos de produção e prospecção em áreas remotas, bem como preocupações ambientais relacionadas aos impactos causados pela queima de combustíveis fósseis, atualmente

traduzidas pelas mudanças climáticas e pela ameaça à conservação das espécies animais e vegetais, as quais vêm assolando muitos países. Somadas, tanto a exaustão das reservas quanto aos impactos negativos causados ao meio ambiente, fizeram ressurgir nessa época o interesse de muitos países tais como Estados Unidos, Alemanha e França, em retomar os estudos sobre o uso de óleos e gorduras como fontes alternativas de combustíveis líquidos e inserir o biodiesel nas suas matrizes energéticas (PINHO e SUAREZ, 2017).

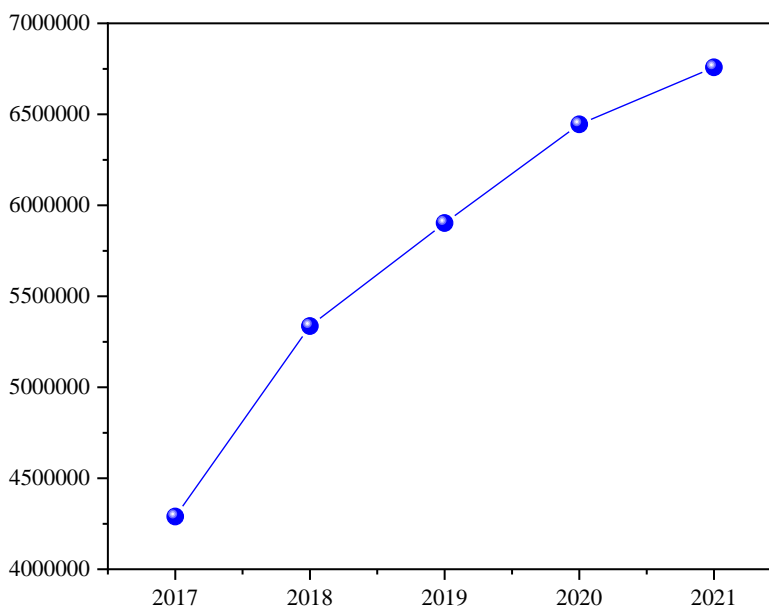
No Brasil o cenário não foi diferente, desde a década de 1970 a inserção dessa matriz energética tem ganhado espaço, movido muito mais pela conquista da autossuficiência energética e pelo aumento do preço do petróleo do que por questões ambientais. A partir da década de 1980 muitos programas de incentivo à produção do biodiesel têm sido implantados, como o Projeto OVEG (Programa de Óleos Vegetais) criado para testar o biodiesel puro e misturado ao diesel em diferentes proporções. Em 2002 foi criado o PROBIODIESEL, um programa nacional para substituir o diesel do petróleo, onde se utilizava a etanolise de óleos vegetais. Porém, esse programa foi interrompido, pois estava entrando em conflito com a agricultura familiar (PINHO e SUAREZ, 2017).

Em 2005, foi aprovada a Lei 11.097 que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira estabelecendo porcentagens de biodiesel ao diesel. Em 2008, ocorreu a adição obrigatória de 2% (B2) de biodiesel ao óleo diesel. Já em 2010 essa proporção aumentou para 5% (B5) que passou para 10% em 2018 (B10) e 11% em 2019. Essa porcentagem aumentará 1% a cada ano subsequente até atingir 15% em 2023. Este último aumento pode levar a uma expansão da demanda de biodiesel para 9 bilhões de litros em 2024 (RODRIGUES et al., 2021).

De acordo com a Lei supracitada, o biodiesel é classificado como um combustível proveniente de fontes renováveis e biodegradáveis, utilizado em motores a combustão interna com ignição por compressão, capaz de substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil (ANP, 2021). Estudos reportam que o biodiesel é considerado um combustível natural por ser constituído de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais. Esse biocombustível é comumente utilizado em motores de ciclo-diesel, sendo desnecessárias modificações no motor. Ademais, o biodiesel pode ser usado puro a 100% (B100), em uma mistura com o diesel do petróleo (BX, sendo X superior a 5%) ou até mesmo como aditivo em baixa proporção de 1 a 5% (LOURENÇO et al., 2021).

A produção de biodiesel vem crescendo, assim como a quantidade de usinas. Segundo a ANP, em 2006 o Brasil contava com apenas 24 usinas de biodiesel. Até outubro de 2021 o país contabilizou 52 usinas autorizadas a produzir e comercializar biodiesel e 13 em processo de construção. Das usinas autorizadas, 49 delas utilizam a soja como matéria-prima principal. Dois estados que merecem destaque no cenário brasileiro são o Mato Grosso com 17 usinas e o estado do Rio Grande do Sul com 9 usinas, todas em produção. A região Nordeste conta com apenas 5 usinas autorizadas, destas, 3 estão na Bahia, 1 no Piauí e 1 no Ceará (ANP, 2021). A evolução na produção de biodiesel entre os anos 2017 a 2021 está ilustrada na Figura 1.

Figura 1. Produção anual de biodiesel (m³).



Fonte: Autoria própria, com dados da ANP, 2021.

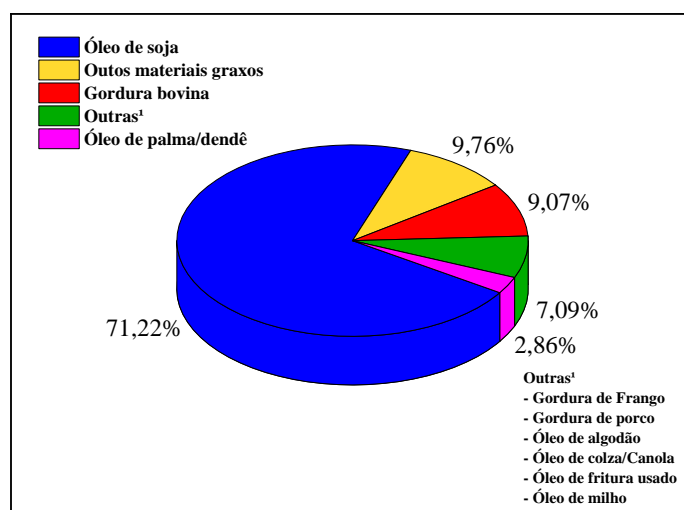
Percebe-se o aumento na produção de biodiesel no decorrer dos anos (Figura 1). No ano de 2021 a produção diária desse biocombustível bateu a marca de 32.912 m³/dia. Em 2020 a ANP reduziu a obrigatoriedade da porcentagem de biodiesel na mistura do diesel comercial de 12% para 10% devido à escalada do preço da soja, principal matéria-prima na produção do biodiesel nacional, que é afetada pela valorização do dólar. Porém, apesar desse entrave, a produção de biodiesel continuou crescendo (ANP, 2021), chegando a alcançar recordes de produção por vários meses. A previsão do percentual de biodiesel no diesel para 2023 é que chegue a 15% (B15).

3.2 Matérias-primas para a produção de biodiesel

As principais matérias-primas utilizadas para a produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos (os triacilgliceróis) são provenientes de óleos vegetais, tais como soja, milho, semente de pinhão manso e macaúba, bem como de gorduras animais a exemplo do sebo, banha de porco e manteiga. Esses triacilgliceróis são constituídos por 3 (três) ácidos graxos de cadeia longa ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol. Os ácidos graxos variam na extensão da cadeia carbônica, no número, e na orientação e posição das ligações duplas. Para melhorar as propriedades desses ésteres de óleos e gorduras, suas estruturas moleculares são alteradas através de métodos químicos capazes de proporcionar um aumento na produção e consumo de produtos energéticos (VISIOLI et al., 2019).

A escolha da melhor oleaginosa para a produção de biodiesel deve levar em consideração os fatores geográficos, econômicos e disponíveis na região de interesse. Os percentuais ilustrados na Figura 2 são relativos ao consumo de matérias-primas processadas para a produção de biodiesel no Brasil, referente ao mês de dezembro de 2021, e foi extraído do Sistema de Movimentação de Produtos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2021).

Figura 2. Perfil nacional de matérias-primas consumidas na produção de biodiesel, referente ao mês de dezembro de 2021.



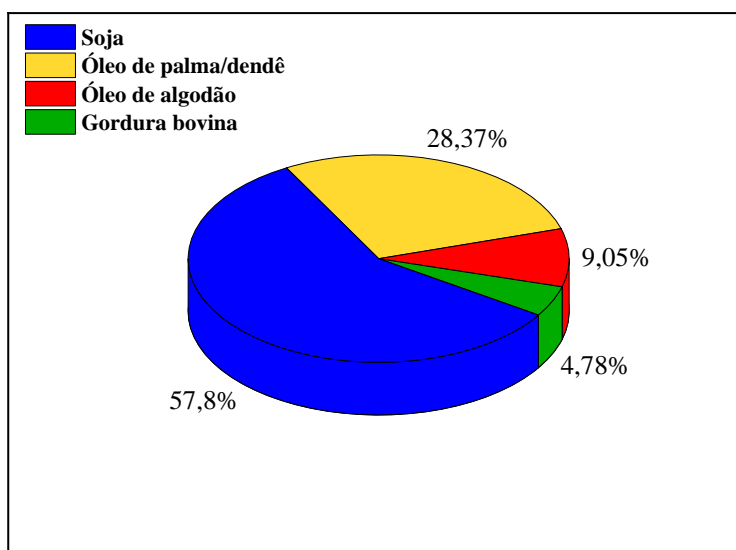
Fonte: Autoria própria com dados do Boletim ANP, 2021.

De acordo com a última atualização da produção do mês de dezembro de 2021 da ANP ilustrada na Figura 2, a soja é a oleaginosa mais produzida no Brasil, com 71,22% de matéria-prima processada para a produção de biodiesel. Apesar do seu baixo teor de

óleo (~ 21% de óleo) quando comparada a outras oleaginosas a exemplo do babaçu (~ 60% de óleo), a agricultura brasileira ainda está voltada para a produção de soja, devido a sua grande importância no âmbito alimentício, tecnológico e econômico (EMBRAPA, 2007).

No Nordeste brasileiro, a situação do percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no mês de dezembro de 2021, como ilustrado na Figura 3, não foi diferente do perfil nacional. A soja segue sendo líder no que diz respeito a produção de biodiesel, com 57,80% de matéria-prima processada, seguida do óleo de palma/dendê com 28,37%.

Figura 3. Percentual mensal das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel - região Nordeste.



Fonte: Autoria própria com dados do Boletim ANP, 2021.

Apesar da potencialidade do óleo de soja, novos estudos têm sido desenvolvidos a partir da utilização de oleaginosas nativas do Nordeste brasileiro. Muitas dessas espécies são de grande importância para a sociedade e para o meio ambiente no que diz respeito à produção de um biodiesel de qualidade. Na elaboração dos cenários de oferta de matéria-prima para síntese de biodiesel, a macaúba vem se destacando por produzir óleo de boa qualidade para a produção de energia (AMPESE et al., 2021). Outra alternativa também muito interessante para aumentar a cadeia produtiva do biodiesel sem comprometimento das áreas de manejo de outros cultivos é a utilização do óleo de fritura como matéria-prima (HAZRAT et al., 2019). Para este último, estudos difundidos na literatura especializada demonstram viabilidade na conversão de óleos residuais de fritura, como

da soja, milho, girassol e algodão, em biodiesel de boa qualidade por catálise heterogênea (DANTAS et al., 2021). Isto porque a catálise heterogênea é uma área versátil e ambientalmente benigna se comparada a homogênea, é de mais baixo custo para uma série de campos de aplicações (DANTAS, LEAL e COSTA, 2021). Ainda mais quando investigados parâmetros cinéticos que contribuem no entendimento reacional catalítico (MAPOSSA, DANTAS e COSTA, 2020).

3.2.1 Macaúba

A Macaúba é uma palmeira típica das florestas tropicais, do gênero *Acronomia*, da espécie *Acronomia aculeata*, pertencente à família *Arecaceae*, dentro da ordem *Arecales*, da classe *Liliopsida*, divisão *Magnoliophyta*, do reino *Plantae*. No Brasil, a macaúba é considerada como a palmeira de maior dispersão com aparecimento em praticamente todo território nacional com maior predominância nos estados de Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Goiás e na região Nordeste. As palmeiras são bastante resistentes, não sendo atacadas por pragas ou doenças e suportam grandes variações climáticas (SILVA et al., 2020).

A *acronomia aculeata* habita áreas de vegetação abertas com elevada incidência solar, é uma planta pioneira nas áreas de pastagens, pouco sensível ao fogo e resistentes à seca, podendo se desenvolver em diversos ambientes como em margens de rodovias, em conjunto com culturas anuais, tais como milho e feijão, em áreas degradadas ou em processo de recuperação. Ela se desenvolve muito bem em solos com fertilidade mais elevada, pois evita extremo de deficiências de nutrientes e de água, porém se adapta facilmente a solos arenosos. Essa espécie é nativa das savanas, cerrados e florestas tropicais. É uma palmeira conhecida por diversos nomes como bocaiúva, coco baboso, coco de catarro, coco de espinho, macacaúba, macaíba, macaibeira, macajuba, macaúva, macajá, mucaiá e mucajabá (SILVA et al., 2020; AMPESE et al., 2021).

De acordo com suas características morfológicas, a macaúba é uma palmeira robusta que pode atingir de 10 a 16 metros de altura. O estipe dessa planta geralmente apresenta uma variação de 20 a 30 centímetros de diâmetro, sendo revestido pelas bases dos pecíolos e responsável por conservar por um longo período de tempo os remanescentes da base das bainhas foliares. As regiões da bainha, do pecíolo e do raque são cobertas por espinhos escuros e pontiagudos medindo até 10 cm de comprimento (SILVA, CARDOSO e PASA, 2016; EMBRAPA, 2021).

As folhas da macaúba são do tipo composta, pois se divide em pinas de 3 a 5 m de comprimento e folíolos lanceolados de coloração verde-escura que partem da raque ou nervura central da folha. O aspecto plumoso e decorativo da *Acronomia aculeata* se deve ao fato de cada palmeira apresentar um número de 20 a 30 folhas pinadas e irregularmente dispostas com aproximadamente 130 folíolos em ambos os lados da sua região central, sendo distribuídos em diversos ângulos (RETTORE e MARTINS, 1983; SILVA, CARDOSO e PASA, 2016).

As inflorescências se agrupam em cachos com comprimentos que variam de 50 a 80 cm e são protegidas por uma espata de acúleos castanhos chegando a medir até 2 m de comprimento. As flores apresentam uma coloração amarelada, são geralmente pequenas, unissexuais, cujas flores femininas se encontram na base da inflorescência e as masculinas no topo. A polinização se dá principalmente pela ação de besouros, porém o vento também auxilia nesse processo. São classificados como principais polinizadores: *Andranthobius* sp. (*Curculionidae*), *Mystrops* cf. *mexicana* (*Nitidulidae*) e *Cyclocephala forsteri* (*Scarabaeidae*) (SCARIOT et al., 1991). Na Figura 4 encontra-se uma imagem capturada da inflorescência da macaúba.

Figura 4. Inflorescência da macaúba.



Fonte: Ciconini, 2012.

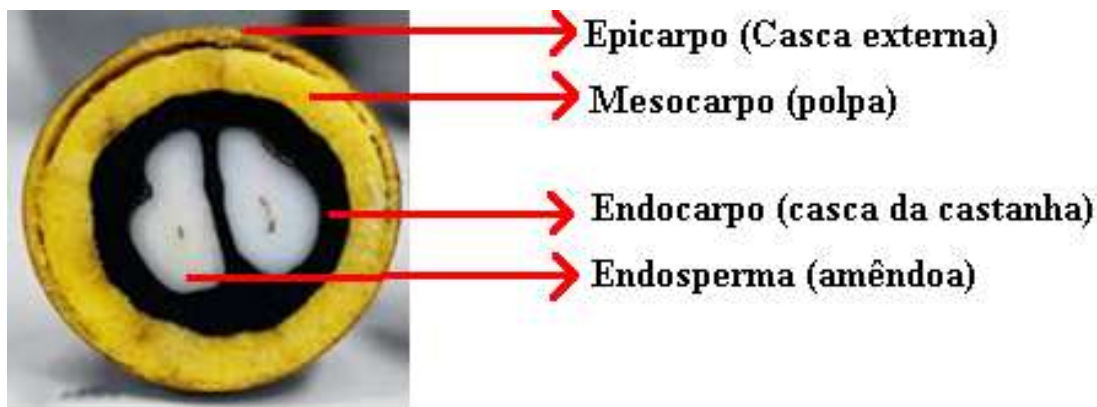
Segundo Scariot et al. (1991) a polinização pode ocorrer de diferentes formas, por meio da polinização cruzada entre flores vizinhas, de uma mesma planta (gitonogamia), bem como através da polinização cruzada entre indivíduos diferentes (xenogamia), sendo esta última a responsável por uma maior porcentagem da produção de frutos. Em áreas fragmentadas e isoladas é comum as plantas realizarem autofecundação e cruzamentos

entre indivíduos aparentados. Já em locais menos isolados prevalece a fecundação cruzada entre indivíduos diferentes, favorecendo o fluxo gênico e aumentando a variabilidade da população.

A frutificação da macaúba ocorre depois de passados 4 ou 5 anos, os seus frutos geralmente amadurecem de acordo com cada região, devido a fatores climáticos e o rendimento dos mesmos pode atingir até 90 kg por cacho, dependendo da fertilidade e/ou das condições de adubação do solo (EMBRAPA, 2021).

O fruto apresenta formato globular e o seu tamanho pode variar de 2 a 3,5 cm, composto por 4 (quatro) partes diferentes como demonstrado na Figura 5. A casca rígida (epicarpo) que protege a polpa (mesocarpo), a casca da castanha (endocarpo) e a amêndoa (endosperma). Os óleos podem ser obtidos tanto da polpa que proporciona um óleo mais insaturado quanto da amêndoa que apresenta um perfil graxo saturado (MOURA et al., 2019).

Figura 5. Subdivisão da macaúba.



Fonte: Adaptada de Silva, Cardoso e Pasa, 2016.

Cada palmeira contém cerca de quatro a nove cachos com até 800 frutos cada. Os frutos maduros no ponto de colheita pesam cerca de 50 g, eles são oleaginosos com teor de óleo na faixa de 20 a 25% em base úmida (frutos frescos) e 50 a 60% em base seca. Além disso, apresenta potência de produtividade de até 6000 Kg de óleo por hectare, 1200 Kg de carvão vegetal e 5300 Kg de farelo para rações (SILVA et al., 2015). Este é o maior índice entre as palmeiras brasileiras e é bastante vantajoso quando comparado com outros índices de outras oleaginosas como o dendê que apresenta 4000 Kg de óleo por hectare e a soja com 500 Kg/ha (EMBRAPA, 2021). Desse modo, a macaúba tem se destacado em diversos setores como o de energia, alimentos, cosméticos e fármacos por ser uma importante e promissora fonte de óleos vegetais.

3.2.1.1 *As potencialidades do fruto da macaúba*

A exploração da macaúba é realizada de forma extrativista, sua expansão vegetativa é rápida e seu desenvolvimento completo dura cerca de seis anos, porém sua frutificação ocorre antes. Para a exploração desse fruto em nível industrial é necessário que haja um cultivo mais racional e sustentável. Porém, para que isso aconteça com maior uniformidade é preciso viabilizar o cultivo da macaúba por meio da seleção de genótipos com características desejadas e com mudas padronizadas (SILVA et al., 2015).

No setor energético, a macaúba tem se mostrado como uma fonte promissora de óleos vegetais para a indústria de biodiesel, por apresentar características inerentes a esse tipo de biocombustível, tais como, elevado poder de combustão, diminuição da emissão de gases poluentes e alta produtividade (SANTIN et al., 2017). Além disso, os coprodutos gerados têm um alto valor agregado, a exemplo do endocarpo que devido ao seu alto poder calorífico pode ser utilizado na produção de carvão ativado para emprego na metalurgia e na siderurgia, assim como as tortas provenientes do processamento da polpa que podem ser aproveitadas na nutrição animal e/ou como adubo por apresentar elevado teor de proteínas (SILVA et al., 2015; SANTOS et al., 2020).

A importância da utilização do óleo proveniente da macaúba apresenta acima de tudo apelo ambiental devido a metas quantitativas pré-estabelecidas para a redução dos níveis dos gases de efeito estufa através dos países desenvolvidos que vem incentivando o uso de fontes alternativas e renováveis, tais como a macaúba que cumpre o papel de diminuir a dependência externa de petróleo e ainda tende a minimizar os efeitos das emissões dos gases poluentes. Moreira et al. (2020) estudaram o acúmulo de carbono na biomassa da palmeira de macaúba para avaliar a geração de créditos de carbono e constatou-se um potencial significativo para se comercializar os créditos de carbono e ajudar a mitigar problemas ambientais.

Para que a utilização da macaúba tenha efetiva potencialidade energética é necessário o desenvolvimento de tecnologias, tais como técnicas de colheita e de tratamento pós-colheita, além de técnicas de armazenamento dos frutos dessa oleaginosa. Sabe-se que a umidade elevada da polpa pode provocar reações de degradação bioquímicas e químicas capazes de comprometer a qualidade do óleo durante o armazenamento ou mesmo diante do processo de extração. Desse modo, para que os frutos sejam despulpados e prensados é preciso reduzir a umidade por meio do armazenamento, porém são justamente essas condições inadequadas de armazenagem que

podem influenciar no aumento da acidez do óleo e comprometer a finalidade do seu uso (COLOMBO et al., 2018).

Portanto, estes aspectos bioquímicos intrínsecos da macaúba resultam em desafios que podem ser superados com o estabelecimento de boas práticas de colheita e pós-colheita. Existem poucos estudos sobre a tecnologia de pós-colheita dos frutos e sobre a obtenção do óleo que geralmente é feita com base em tecnologia adaptada de outras oleaginosas. Então, essas prerrogativas acabam limitando a aplicação do óleo da macaúba, por isso é essencial estabelecer estratégias de processamento do fruto e de obtenção do óleo para que assim seu uso seja aplicado, inclusive em finalidades nobres (FERNÁNDEZ et al., 2018).

3.2.1.2 Extração do óleo por prensagem mecânica

Várias frutas e sementes possuem na estrutura de suas células óleos com elevado valor energético e econômico. A obtenção desses óleos contidos nas polpas e nas sementes das frutas pode ser realizada por diferentes processos de extração tais como: destilação por arraste, extração por fluidos supercríticos, extração por solvente e prensagem hidráulica mecânica. A escolha da melhor técnica de extração ou a combinação delas para melhorar a eficiência da extração depende das características dos frutos, do tipo e da qualidade da matéria-prima bem como do seu estado de conservação (WHITE, 1992).

O método de extração do óleo das oleaginosas por prensagem é a operação mais antiga e mais popular dentre as existentes. Nesse tipo de extração é possível retirar o óleo ao romper a estrutura celular das oleaginosas. As vantagens desse processo estão atreladas a simplicidade da técnica, pois não necessita de mão de obra qualificada para seu manuseio e nem de muitos instrumentos para sua manipulação, ao seu baixo custo inicial de implantação, a sua capacidade de processar grandes quantidades de grãos de qualquer material, bem como a qualidade do óleo bruto no qual não há presença de resíduos químicos devido a não adição de reagentes no processo (CHAÑI-PAUCAR et al., 2021).

A desvantagem da extração por prensagem está atrelada ao desperdício de óleo durante o processo, acarretando em um prejuízo que varia de 8 a 14% de óleo na torta (PIGHILLI, 2007). Porém, o rendimento desse processo pode ser aumentado ao se manipular algumas variáveis como temperatura, teor de umidade dos grãos, pressão utilizada e o tempo de prensagem. O aumento da temperatura consegue reduzir a viscosidade, fazendo com que as moléculas do óleo se unam e formem uma gota maior

capaz de ser facilmente retirada pelo processo de extração. O cuidado que se deve ter com a variável temperatura é que o seu aumento acentuado pode provocar o processo de desnaturação das proteínas inativando algumas enzimas e dessa forma degradando a qualidade tanto do óleo quanto da torta (grãos que sobram da prensagem). O fator de umidade é o que mais influencia na quantidade de óleo residual, pois existe um teor ideal de água para cada tipo de oleaginosa que garante um melhor rendimento. Já a pressão utilizada e o tempo de prensagem podem levar a um rendimento máximo quando investido financeiramente nos parâmetros operacionais (KARTIKA et al., 2010; NUNES 2013).

A prensagem pode ocorrer em um único estágio, quando a oleaginosa é colocada diretamente sobre a prensa e é submetida a uma elevada pressão capaz de romper suas células e assim retirar o seu óleo. Ou então em dois estágios, quando em um primeiro momento faz-se necessário reduzir o tamanho das partículas do fruto para que em um segundo momento seja extraído o óleo dessas partículas. A prensagem em 2 (dois) estágios é amplamente utilizada em materiais mais duros. Sua eficiência se deve ao fato de a prensa ter uma maior área de contato com o material particulado (CHAÑI-PAUCAR et al., 2021).

Os equipamentos utilizados para o processo de extração do óleo por prensagem são as prensas contínuas e as prensas em batelada. A prensa contínua do tipo *expeller* é a mais utilizada. Nesse equipamento os grãos são alimentados continuamente na prensa através de um alimentador e então são comprimidos a altas pressões (4 a 35 MPa) exercidas por um eixo que provoca a ruptura das paredes celulares do material, permitindo assim a saída do óleo. Enquanto o óleo é coletado em reservatório, a torta comprimida segue pelo eixo da prensa sendo descartada no final do processo (SINGH e BARGALE, 2000). As prensas em batelada mais comuns são as de gaiola e as prensas–tanque, sendo estas as mais utilizadas para extração de óleo. As prensas em batelada são do tipo hidráulica e possuem menor eficiência, por isso, geralmente são utilizadas em combinação com extração por solvente (CHAÑI-PAUCAR et al., 2021). Ademais, elas são constituídas basicamente de um pistão que é acionado hidraulicamente, pressionando o material que fica contido em um cesto cheio de orifícios para escoar o líquido. A pressão e os ciclos utilizados são definidos pelo operador da máquina (NUNES, 2013).

3.2.2 Óleo de Fritura

O processo de fritura por imersão é dos mais antigos e utilizados no preparo de alimentos, nesse procedimento o óleo é aquecido e transfere calor para a fritura do alimento, sendo o óleo de soja um dos mais utilizados nesse processo, em virtude de seu menor custo. Após a utilização muitos estabelecimentos comerciais (bares, restaurantes, pastelarias, lanchonetes e residências) não descartam esse resíduo da maneira correta, seja por falta de conhecimento ou de informação. Esses resíduos são geralmente descartados em pias causando entupimentos e indo parar diretamente na rede de esgoto. Ao chegar à rede de esgoto o óleo por ser mais leve que a água cria uma barreira em sua superfície dificultando a entrada de luz e a oxigenação da água, comprometendo dessa forma a cadeia alimentar aquática. Além de causar mau cheiro e problemas no funcionamento das estações de tratamento. Para conseguir mitigar esses problemas são usados produtos químicos fortemente ácidos ou básicos que são tóxicos, todas essas práticas geram danos irreparáveis ao meio ambiente (FONSECA et al., 2019).

A reutilização do óleo de fritura é de extrema importância, uma vez que estaria oferecendo um destino totalmente adequado para o mesmo, diminuindo a quantidade desses resíduos lançados indevidamente no meio ambiente. Cada litro de óleo de fritura despejado nos esgotos tem capacidade de poluir cerca de 25 mil litros de água, além de encarecer o sistema de tratamento de resíduos em até 45%. O óleo residual de cozinha pode ser transformado em diversos produtos como detergentes, sabão, amaciante de roupa, sabonete, além de lubrificantes para motor e produção de biocombustíveis (COELHO et al., 2020). Uma das alternativas é a utilização desse resíduo na produção de biodiesel o que diminuiria o problema de descarte, agregaria valor ao resíduo e possibilitaria a qualquer região, independentemente de seu desempenho na agricultura, se tornar produtora de biodiesel (SOUSA et al., 2021; DANTAS et al., 2021).

No processo de fritar os alimentos, as gorduras e os óleos ficam sujeitos a altas temperaturas das fritadeiras durante o uso prolongado, por isso sofrem alterações físicas e químicas. As principais alterações causadas nos óleos e gorduras afetam negativamente a viscosidade, a cor, o calor específico e a tensão superficial dos mesmos. Para utilizar o óleo de fritura na produção de biodiesel é necessário fazer um pré-tratamento desse resíduo para corrigir seu grau de acidez, teor de umidade e a presença de contaminantes. As correções geralmente feitas são a decantação, neutralização, lavagem e a purificação (filtração). Seu uso na produção de biocombustíveis não só ajuda na proteção do meio ambiente, como também gera uma fonte de energia limpa que contribui para a economia mundial (FONSECA et al., 2019; COELHO et al., 2020).

A produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais (OGR) saturados e oxidados pela ação das altas temperaturas da fritura, evita que esses resíduos sejam dispostos incorretamente no meio ambiente. Além disso, a empregabilidade de OGR promove a produção de biocombustíveis sem que ocorra a competição de matéria-prima de natureza alimentícia (ROY et al., 2021).

Vários trabalhos utilizam o óleo de fritura como matéria-prima na produção de biodiesel, por exemplo, cita-se os autores Fonseca et al. (2019) que relacionaram vantagens e desvantagens de se utilizar o óleo de fritura como matéria-prima na produção de biodiesel; Putra (2019) obteve conversão de ésteres de 87,8%; Dantas et al. (2020) sintetizaram nanocatalisadores magnéticos e os produtos obtidos foram testados com sucesso nas reações de transesterificação e esterificação de diversas oleaginosas e resíduos graxos de baixo valor agregado para produção de biodiesel, e, ainda, mostraram-se promissores para, a partir disto, obter-se bioquerosene de aviação e até outros combustíveis “verdes” pela desoxigenação catalítica (DANTAS et al., 2019); e, finalmente, os autores Dantas et al. (2021) utilizaram óleo residual de fritura originados de diferentes oleaginosas como a soja, algodão, girassol e milho, tendo comprovado a sua eficiência na catálise heterogênea para conversão em biodiesel dentro dos critérios de qualidade para promissora comercialização.

3.3 Metodologias para a produção de biodiesel

Os óleos vegetais e as gorduras animais utilizadas para a produção de biodiesel apresentam como principais componentes os triacilgliceróis, ácidos graxos livres, água, esteróis, fosfolipídios e outras impurezas que conferem restrições quanto ao uso direto como combustível em motores a ciclo diesel, a exemplo da combustão incompleta. Dentre essas limitações estão a alta viscosidade, baixa volatilidade, caráter poli-insaturado e predisposição à solidificação quando usados em regiões com baixas temperaturas, como no sul do Brasil. Porém, esses problemas podem ser sanados através de metodologias capazes de realizar modificações químicas nos óleos, gorduras ou ácidos graxos, transformando-os em espécies que possam ser usadas como biocombustíveis (TAN et al., 2022; DANTAS et al., 2020; MIRANDA et al., 2018).

Com intuito de melhorar as propriedades dessas matérias-primas, diferentes alternativas têm sido consideradas para o processo de produção de biodiesel, tais como microemulsões, pirólise (craqueamento térmico), esterificação e transesterificação

(alcoólise). Dentre as alternativas citadas os processos de esterificação e transesterificação têm se destacado, pela simplicidade da técnica, por serem menos dispendiosos quando comparado aos demais métodos, por promoverem uma rápida conversão do óleo em biodiesel e por minimizarem a formação de subprodutos indesejáveis. Já os demais métodos apresentam algumas limitações, a exemplo da microemulsão e craqueamento térmico que proporcionam um biodiesel com menor número de cetano, acarretando em combustões incompletas e mais poluentes (TAN et al., 2022).

3.3.1 Esterificação

O elevado teor de ácidos graxos livres (AGL) contidos em determinados óleos vegetais pode influenciar quantitativa e qualitativamente no processamento de biodiesel. Matérias-primas contendo acidez maior que 0,5% de AGL e umidade maior que 0,25% de água (H₂O) não são adequadas para a reação de transesterificação tradicional. Em geral, uma esterificação prévia é necessária, de forma a diminuir a concentração de ácidos graxos livres e permitir a posterior transesterificação da matéria-prima (ZHOU et al., 2021).

A reação de esterificação consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo e preferencialmente um álcool de cadeia curta (metanol, etanol ou propanol), com formação de água como subproduto. Essa reação acontece sem a necessidade de catalisadores, porém requer um elevado tempo reacional para que ocorra a conversão. Para melhorar a eficiência do processo, utilizam-se catalisadores que diminuem a energia de ativação da reação direta. A reação de esterificação é um processo reversível e segue o princípio de L^ê Chatelier, o catalisador acelera tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster) (SOMBOON et al., 2022).

3.3.2 Transesterificação

Na rota de transesterificação as moléculas de triacilgliceróis reagem com álcool (metanol ou etanol), na presença de um catalisador (homogêneo ou heterogêneo), formando ésteres metílicos ou etílicos dos respectivos ácidos graxos, liberando como subproduto o glicerol. Os materiais transesterificados apresentam massa molecular e propriedades físico-químicas semelhantes à do óleo diesel, porém conferindo àquele as vantagens de apresentar em sua estrutura molecular átomos de oxigênio capazes de

melhorar a combustão e diminuir as emissões de monóxido de carbono (CO) e de hidrocarbonetos (PROENÇA et al., 2021).

O processo global de obtenção do biodiesel corresponde a 3 (três) reações consecutivas e reversíveis, nas quais os diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos são formados como intermediários. Inicialmente triacilglicerídeos são convertidos em diacilglicerídeos que posteriormente se transformam em monoacilglicerídeos e estes por sua vez se convertem em glicerol e liberam uma molécula de éster (metílico ou etílico, dependendo do álcool utilizado) em cada etapa. O glicerol pode ser utilizado em diversas aplicações na indústria farmacêutica, cosmética ou na produção de energia através da sua combustão (DANTAS et al., 2020; MIRANDA et al., 2018).

Vale ressaltar que a reação de transesterificação de óleos vegetais é reversível e sua cinética é regida pelo princípio de L^ê Chatelier. Desse modo, a otimização de alguns parâmetros, tais como o tipo de catalisador (se ácido/básico em meio homogêneo/heterogêneo) e sua quantidade a ser utilizada, a temperatura da reação, o tipo de álcool (etanol ou metanol) bem como a razão molar entre óleo e álcool, afetarão diretamente o processo de conversão, deslocando o equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos (KIRUBAKARAN e ARUL, 2018; DANTAS et al., 2020).

Uma das mais importantes variáveis que afetam a conversão do óleo em biodiesel é a razão molar óleo:álcool, que geralmente é de 3 mols de álcool para 1 mol de óleo, porém, a nível industrial se utiliza excesso de álcool, a fim de deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos maximizando a produção de ésteres graxos. É importante o controle da razão molar, pois esta pode interferir na separação do glicerol devido ao aumento da solubilidade, caso o glicerol permaneça em solução, o equilíbrio é deslocado no sentido dos reagentes, diminuindo a conversão em biodiesel (DANTAS et al., 2020).

Com relação ao tipo de catalisador a ser utilizado quando o processo de transesterificação ocorre em meio alcalino, por exemplo, os ácidos graxos livres tendem a reagir com a base utilizada como catalisador, formando sabões que dificultam a alcoólise e diminuem o rendimento da reação, daí vem a importância de se estudar qual catalisador é mais eficiente para catalisar as reações de biodiesel (KIRUBAKARAN e ARUL, 2018).

Quanto ao efeito da variável temperatura o seu aumento diminui a energia de ativação, aumenta a velocidade da reação e conseqüentemente a sua conversão. A importância do controle desse parâmetro é para que não ocorram reações paralelas, como a hidrólise (DANTAS et al., 2021; CANAKCI, 2007).

O tipo de álcool a ser utilizado também é um parâmetro que favorece a transesterificação de óleos, o etanol e o metanol são os principais álcoois comumente utilizados nesse processo. O etanol quando derivado da biomassa, é consideravelmente menos tóxico e capaz de produzir um biodiesel com maior número de cetano e lubricidade. A maior oferta desse álcool é no Brasil e sua geração contribui para a integração social. A grande desvantagem de utilizar etanol é que para se obter um melhor rendimento do biodiesel é necessário um volume maior de álcool quando comparado ao uso do metanol (LOURENÇO et al., 2021). Já o metanol apesar de apresentar um caráter altamente tóxico e por ser proveniente, geralmente, de fontes não renováveis (gás natural ou petróleo) ele é o mais comumente utilizado na indústria, devido a sua elevada reatividade que implica em menor temperatura e tempo de reação, além de melhorar o processo de purificação dos ésteres metílicos por decantação ou lavagem e por recuperar de forma mais eficiente os excessos residuais do álcool por destilação (SOMBOON et al., 2022; LOURENÇO et al., 2021).

Apesar de existir diferentes métodos de obtenção do biodiesel, os processos de esterificação e transesterificação, quando controlados seus parâmetros reacionais, se sobressaem aos demais métodos no que diz respeito a maior taxa de conversão em um menor tempo de reação (SOMBOON et al., 2022).

3.4 Catalisadores para produção do biodiesel

O termo catálise é derivado do grego, *katálusis*, que tem como significado decomposição, dissolução. Ele foi utilizado na química pela primeira vez no ano de 1836, quando Jöns Jacob Berzilius observou mudanças em algumas substâncias ao serem colocadas em contato com certas espécies denominadas de “fermentos” percebendo que as mesmas eram decisivas na ocorrência de algumas reações (RINALDI et al., 2007). Apenas em 1895, Wilhem Ostwald conseguiu definir catalisadores como sendo substâncias que aumentam a velocidade com que uma reação alcança o equilíbrio, sem se consumir durante o processo (MOORE, 1976).

Os catalisadores são espécies químicas que participam da reação diminuindo a energia de ativação e conseqüentemente o tempo necessário para que essa reação ocorra além de conseguir melhores resultados reacionais em determinadas condições de trabalho, dependendo do tipo de processo empregado (RATTANAPHRA et al., 2021).

As metodologias para a obtenção do biodiesel podem ocorrer na ausência de catalisadores. Entretanto, o tempo e os custos energéticos envolvidos, para a finalização destas reações, as tornam inviáveis. Vários são os tipos de catalisadores que podem ser utilizados nessas reações, dentre eles estão os materiais alcalinos, os ácidos, os compostos de metais de transição e os silicatos (MAPOSSA et al., 2017; PROENÇA et al., 2021).

Os catalisadores homogêneos básicos (NaOH, KOH) são os mais utilizados nas reações de transesterificação por conseguirem um percentual elevado de conversão (ZHOU et al., 2021). No entanto, o seu uso apresenta desvantagens tais como a difícil remoção do catalisador do meio reacional, a sua impossibilidade de reutilização e a saponificação que cria sérios problemas de separação do produto e reduz o rendimento final (massa do óleo/massa do biodiesel) (SANTOS et al., 2015). Na transesterificação, as etapas de produção, quando são utilizados catalisadores homogêneos, se dividem em pré-tratamento do óleo, separação das fases do biodiesel do glicerol bruto, muitas etapas de lavagens e neutralização dos efluentes gerados (JOTHIRAMALINGAN e WANG, 2009).

Diante desse cenário, catalisadores heterogêneos vem se destacando por viabilizar a produção de biodiesel através de processos mais limpos e eficientes que os processos que empregam catalisadores homogêneos, uma vez que os produtos finais não precisam se submeter a complexos processos de purificação para remoção de resíduos de catalisador. Ademais, esses catalisadores promovem melhorias nos produtos finais sem gerar emulsões, facilitando sua remoção do meio reacional e diminuindo a geração de efluentes químicos (SEMWAL et al., 2011; DANTAS et al., 2013; DANTAS et al., 2017).

Segundo Vafakish e Barari (2017) e Dantas et al. (2021) para que um material seja utilizado como catalisador heterogêneo ele precisa apresentar determinadas características, tais como alta seletividade para síntese das moléculas de interesse; possibilidade de reutilização; capacidade de regeneração do catalisador mesmo após a desativação; reprodutibilidade dos procedimentos de síntese do catalisador e alta estabilidade térmica.

3.5 Uso de rejeitos minerais como catalisadores

3.5.1 Os argilominerais

Os argilominerais são usualmente definidos como materiais naturais, terrosos, de fina granulação, apresentando diâmetro de partícula inferior a 2 μm , capazes de adquirir plasticidade quando misturadas com água e de endurecer após secagem ou queima. Os pertencentes à família dos silicatos lamelares ou filossilicatos (unidades de tetraedros que compartilham três vértices) se destacam por suas propriedades particulares, como expansão por tratamento térmico e elevada área superficial. São essencialmente formados por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, mas também apresentam na sua composição geral outros tipos de minerais tais como quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica (NASREEN et al., 2017).

O grupo dos filossilicatos apresenta uma estrutura lamelar ou fibrosa que contém folhas tetraédricas contínuas (T) ocupadas geralmente pelos cátions Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} e folhas octaédricas (O) normalmente ocupadas pelos cátions Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ou Mg^{2+} . O cátion do tetraedro é coordenado por quatro átomos de oxigênio, sendo três oxigênios basais compartilhados com um tetraedro adjacente e um oxigênio apical compartilhado com a folha octaédrica. As folhas tetraédricas estão arranjadas em uma rede hexagonal ao longo do plano basal. Já os cátions das folhas octaédricas são coordenados pelo compartilhamento de seis oxigênios ou hidroxilas para que haja a ligação com um octaedro vizinho. As forças de ligação covalente internas dessas estruturas são fortes enquanto na direção perpendicular às camadas são forças mais fracas que unem os vértices dos tetraedros (NUNES, 2015; OLIVEIRA, 2017).

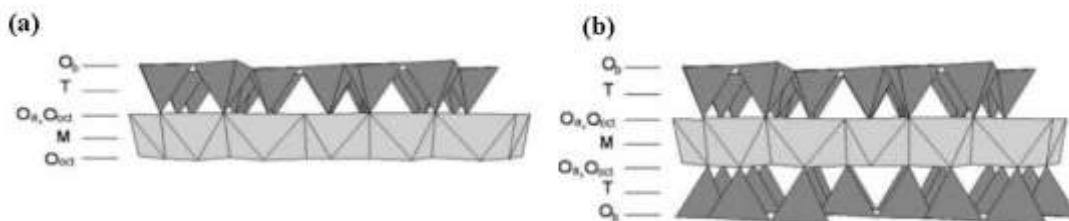
Os filossilicatos se diferenciam quanto ao modo com que as camadas de folhas tetraédricas se ligam a folhas octaédricas formando duas estruturas diferentes: tipo 1:1 ou do tipo 2:1 (NUNES, 2015; OLIVEIRA, 2017).

Na estrutura cristalina do tipo 1:1 (TO) uma folha tetraédrica se liga a uma octaédrica, respectivamente, pelo compartilhamento de oxigênios apicais, em que a célula unitária inclui quatro (4) octaedros cis e dois (2) trans orientados no octaedro, além de quatro (4) sítios tetraedros. O oxigênio na superfície é proveniente da folha tetraédrica e da hidroxila (OH) da folha octaédrica (Figura 6 (a)). As argilas do tipo caulinita e amesita apresentam esse tipo de estrutura (NUNES, 2015).

A estrutura cristalina do tipo 2:1 (TOT) apresenta duas folhas tetraédricas ligadas a uma folha octaédrica central (Figura 6 (b)). Nesse caso, a célula unitária contém seis sítios octaédricos e oito tetraédricos, em que dois terços dos grupos hidroxilas são substituídos por átomos de oxigênios apicais das folhas tetraédricas, e ambas as superfícies das camadas contêm oxigênios basais dos tetraedros. As argilas

Montmorilonitas, Vermiculitas e Atapulgitas são exemplos desse tipo de estrutura (NUNES, 2015; OLIVEIRA, 2017).

Figura 6. Representação estrutural das famílias de argilominerais lamelares (a) 1:1 e (b) 2:1. Ob são átomos de oxigênio basal; T são cátions do tetraedro; M são cátions do octaedro; Oa e Ooct são átomos de oxigênio apicais e hidroxilas respectivamente.



Fonte: Adaptado de Oliveira, 2017.

Na literatura é reportado um número significativo de pesquisas que buscam avaliar o desempenho dos argilominerais como catalisadores, por esses materiais apresentarem características importantes, como facilidade na recuperação, condições experimentais de operação brandas, ganhos em seletividade e conversão. Lima (2013) utilizou a argila vermiculita como suporte e como catalisador na reação de transesterificação do óleo de soja e algodão e obteve como resultado 51,51% e 51,75% respectivamente em suas conversões em ésteres metílicos. Munir et al. (2019) utilizaram a argila montmorilonita modificada com cádmio e manganês e o óleo da semente de *prunus cerasoide* na reação de transesterificação para obtenção de biodiesel e obtiveram conversão de 85% em ésteres. Khan et al. (2020) utilizaram a argila bentonita ativada com ácido tungstofosfórico na reação de transesterificação com o óleo de fritura e metanol obtendo 96% de conversão em ésteres e os catalisadores permaneceram ativos por seis (6) ciclos sem perder sua eficiência catalítica.

Desse modo, os argilominerais apresentam grande potencialidade para catalisar as reações de biodiesel e por possibilitar sua reutilização. Catalisadores provenientes de argilominerais apresentam alta versatilidade, baixo custo, alta seletividade e são facilmente manipuláveis (SAAED et al., 2020).

3.5.1.1 Vermiculita

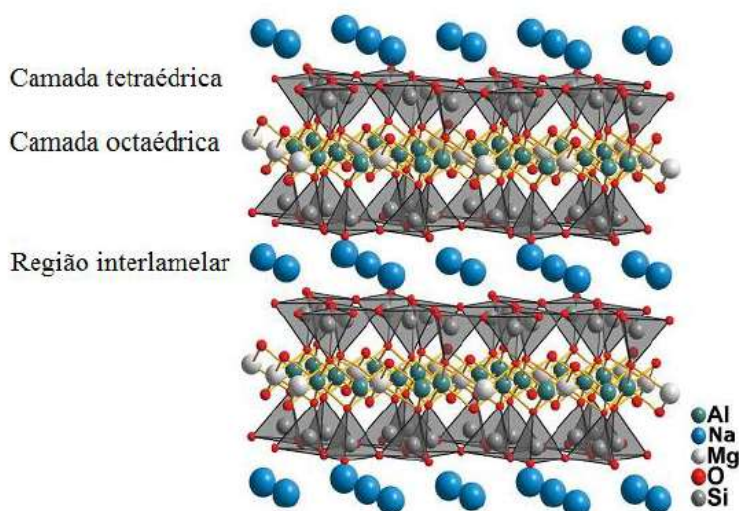
A Vermiculita é um argilomineral pertencente ao grupo dos filossilicatos. É, portanto, um alumino silicato hidratado de magnésio, ferro e alumínio com aparência micácea, estrutura lamelar e com diferentes composições químicas e propriedades físicas, cuja fórmula estrutural pode ser expressa, aproximadamente, por

$(\text{Mg,Ca})_{0.7}(\text{Mg,Fe,Al})_{6.0}[(\text{Al,Si})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4.8\text{H}_2\text{O}$, sendo o Mg^{2+} ou Ca^{2+} os cátions interlamelares trocáveis, por estarem cercados de moléculas de água, que variam dependendo do estado de hidratação (ONEM et al., 2021; LIU et al., 2017).

Esse mineral é produto resultante da alteração de micas, mais comumente da biotita e em sua estrutura cristalina pode surgir um grande número de minerais em camadas mistas interestratificadas de mica-vermiculita e clorita-vermiculita, bem como o aparecimento de frações ternárias e quaternárias de vermiculita como ilita, clorita, talco e/ou montmorilonitas na sua composição final. Ela surge pelo processo de intemperismo, em zonas de falhas ou por alteração hidrotermal em baixa temperatura (acima de 350 °C, a vermiculita é instável) de piroxenitos, peridotitos, dunitos, carbonatitos e anfibolitos (ONEM et al., 2021).

A estrutura da vermiculita compreende arranjos de uma folha octaédrica de magnésio ou alumínio, entre duas folhas tetraédricas de silicato, formando uma lamela do tipo 2:1, Figura 7, que se unem através de ligações covalentes pela interação entre os átomos de oxigênio da folha tetraédrica com as hidroxilas (OH) das folhas octaédricas. Esse material se caracteriza por apresentar uma elevada capacidade de troca catiônica, quando cátions de Si^{4+} são substituídos por cátions de menor valência, a exemplo do Al^{3+} e/ou Fe^{3+} nas folhas tetraédricas, e Mg^{2+} por Al^{3+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} nas folhas octaédricas. Devido a isso, são sólidos ácidos muito atraentes com elevada estabilidade térmica (PETERSEN et al., 2021).

Essas cargas negativas resultantes das substituições presentes na estrutura da vermiculita variam de 0,6 – 0,9 para metade da célula unitária e são contrabalanceadas por ligações relativamente fracas de cátions alcalinos e/ou alcalinos terrosos hidratados, como Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , presentes no espaço interlamelar desse mineral, permitindo sua remoção e substituição estequiométrica sem alteração da estrutura de tais camadas, resultando em uma elevada capacidade de troca catiônica (CTC), que varia de 100 a 150 meq/100 g (MA et al., 2021). Essa é uma propriedade importante dos argilominerais, pois, pela troca de cátions é possível modificar quimicamente a estrutura desses materiais influenciando diretamente sobre suas propriedades físico-químicas e tornando possível a sua aplicação em processos tecnológicos (CVEJN et al., 2021).

Figura 7. Estrutura da vermiculita.

Fonte: Adaptado de Tao et al., 2021.

O nome desse argilomineral deriva do latim *vermiculus*, que significa pequeno verme, e foi empregado devido ao fato das partículas da vermiculita se movimentarem de forma semelhante a vermes quando submetidas a elevadas temperaturas provocando sua expansão. É a liberação rápida das moléculas de água na forma de vapor que dá a esse mineral a capacidade de expansão, possibilitando o aumento do seu volume, a diminuição da sua densidade, o aumento da sua área superficial e a diminuição significativa de troca catiônica (FENG et al., 2021; CVEJN et al., 2021).

De acordo com os dados mundiais de reserva e produção de vermiculita que estão ilustrados na Tabela 1, os quatro maiores produtores concentraram 82% da produção mundial no ano de 2017. A maior produtora de vermiculita foi a África do Sul, com 38% da produção, seguida pelos Estados Unidos, com 22,4%, e Brasil, com 12,8%.

Houve um decréscimo na produção de vermiculita no Brasil nesse ano de 2017 (12,8%) quando comparado a participação de 17,1% da produção mundial do ano anterior, mas ainda assim continuou como o terceiro maior produtor mundial, com as reservas nacionais distribuídas em cinco Estados: Goiás com mais de 70% e o restante distribuídos entre a Paraíba, Bahia, Piauí e Pernambuco. Nesse mesmo ano os estados de Goiás (90,7%), Paraíba (4,9%) e Pernambuco (4,4%), foram responsáveis pela produção de 57 mil toneladas de vermiculita beneficiada (ANM, 2021).

Tabela 1. Reserva e produção mundial de vermiculita.

DISCRIMINAÇÃO				
Países	PRODUÇÃO (t)			RESERVAS (10³ t)
	2016	2017	(%)	2017
Brasil	72000	57000	12,80	6600
África do Sul	166000	170000	38,00	14000
Estados Unidos	100000	100000	22,30	25000
Zimbábue	35000	40000	8,90	-
Rússia	20000	20000	4,50	-
Uganda	-	20000	4,50	-
Bulgária	10000	10000	2,20	-
Índia	13000	10000	2,20	1700
Outros países	5000	20000	1,20	-
Total	421000	447000	100	46900

Fonte: ANM/AMB, 2021; USGS-Mineral Commodity Summaries 2018.

Segundo dados da Mineral Commodity Summaries de 2021 que se encontram ilustrados na Tabela 2, no ano de 2020 o Brasil continuou como a terceira maior potência no que diz respeito a produção de vermiculita com 13,16% da produção mundial. A África do Sul seguiu como líder mundial na produção de vermiculita, com 36,85%, e em segundo lugar os Estados Unidos, com 26,31% da produção mundial.

Apesar da pandemia global de COVID-19, no ano de 2020, uma empresa no Brasil continuou a expandir a capacidade de produção em sua mina de vermiculita no Estado de Goiás com o objetivo de aumentar a capacidade de produção total da empresa para 200.000 toneladas por ano (USGS, 2021).

Essa vasta produção de vermiculita se dá pelo seu enorme potencial em aplicações industriais e ambientais, podendo ser usada na construção civil, como isolante térmico e acústico; na indústria, para absorção de óleos e contaminantes orgânicos em casos de derramamentos; na agricultura sendo bastante utilizada na composição de fertilizantes aplicados como corretivo e condicionador de solos; bem como no ramo da Química, para ser aplicada em misturas com resinas e em suportes catalíticos (LIMA, 2013).

Tabela 2. Reserva e produção mundial de vermiculita.

DISCRIMINAÇÃO				
Países	PRODUÇÃO (t)		RESERVAS (10³ t)	
	2019	2020	(%)	2017
Estados Unidos	100000	100000	26,31	25000
Brasil	50000	50000	13,16	6600
Bulgária	11000	10000	2,63	-
Egito	8000	8000	2,10	-
Índia	2000	2000	0,53	1600
Rússia	25000	25000	6,57	-
África do Sul	158000	140000	36,84	14000
Uganda	7000	7000	1,84	-
Zimbábue	30000	30000	7,89	-
Outros países	3000	3000	0,79	-
Total	390000	380000	100	-

Fonte: ANM/AMB, 2021; USGS-Mineral Commodity Summaries, 2021.

Com relação ao processo de beneficiamento da vermiculita, ele tem início nas minas com o desmonte mecânico utilizando tratores de esteira para escarificar o minério, em seguida, o material é levado em caminhões para descarregar em um pátio a céu aberto em finas camadas para secar. Após a secagem o material é levado para a usina de concentração e passa por peneiras com aberturas de tela de 6,5 a 0,5 mm. O minério que fica retido na peneira de 6,5 mm passa pelo moinho de martelos e volta novamente pelas peneiras. A fração de pó fino menor que 0,5 mm é descartado e segue para a pilha de rejeitos. As frações que ficaram retidas na peneira de 0,5 mm são levadas para outras peneiras vibratórias que tem como objetivo separar essas frações em diferentes granulometrias para serem armazenadas em silos intermediários que passarão pelo classificador pneumático, para posteriormente serem comercializadas (SOUSA, 2012).

A exploração da vermiculita tem causado impactos ambientais consideráveis devido ao grande acúmulo de rejeitos gerados desse processo, alterando intensamente as regiões de mineração e as áreas vizinhas, onde são depositadas as pilhas desses rejeitos a céu aberto, promovendo a degradação da vegetação local, causando irregularidades topográficas e conseqüentemente poluição visual. Os rejeitos da vermiculita são constituídos de solos com altos teores de nutrientes e minerais, tais como silício,

magnésio, ferro e alumínio. Porém, esses materiais não possuem estudos de viabilidade econômica para o tratamento na própria indústria (ALENCAR et al., 2015; DIAS et al., 2018).

Diante desse cenário, várias pesquisas estão sendo desenvolvidas visando práticas que possibilitem a mitigação dos impactos causados pela mineração local, dentre elas tem-se a reutilização ou reciclagem desses rejeitos, capaz de promover o desenvolvimento sustentável mediante a criação de produtos constituídos a partir de materiais considerados alternativos.

O rejeito da vermiculita vem sendo estudado para utilização na agricultura, devido a sua quantidade de potássio (MELO, 2019) e na construção civil com foco no estudo em argamassas devido a sua composição química (rico em magnésio, ferro e alumínio) e granulométrica (DIAS et al., 2018; ROJAS-RAMÍREZ et al., 2019). As maiores vantagens da utilização de resíduos minerais na produção de materiais de construção estão atreladas a sua abundância resultante do processo de beneficiamento mineral, bem como a possível redução dos custos de produção (ROJAS-RAMÍREZ et al., 2019). Esses rejeitos têm sido pouco estudados na área de catálise, porém, possuem características morfológicas e estruturais com potencialidades para serem utilizados nesta referida área de pesquisa (LIMA, 2013).

A vermiculita ou os seus rejeitos quando modificados por tratamentos físicos ou químicos adquirem propriedades catalíticas interessantes podendo ser aplicado em diversas reações, como nas de produção de biocombustíveis. Dentre os principais tipos de tratamentos químicos realizados nesses materiais, destaca-se a ativação ácida por ser um processo simples, eficaz e de baixo custo (LI et al., 2021).

3.5.1.2 Ativação ácida da vermiculita

O método da ativação ácida consiste em modificar as características estruturais, físico-químicas e texturais dos argilominerais, através da reação entre o silicato e um ácido inorgânico, como o ácido clorídrico, sulfúrico ou nítrico, promovendo a retirada seletiva de elementos estruturais, tais como magnésio e alumínio, com intuito de formar grupos silanóis livres reativos na superfície, capazes de influenciar na interação da vermiculita com outras espécies em solução. Além de proporcionar um aumento na sua área superficial, na sua acidez, na sua porosidade, em seu volume de poro e até mesmo na sua estabilidade térmica (MAROSZ et al., 2020).

A reação da vermiculita com ácido vai provocar a destruição parcial ou total da folha octaédrica, caracterizada por uma substituição inicial de cátions interlamelares por H^+ , causando a dissolução dos íons dessas folhas e conseqüentemente a desagregação das partículas, a eliminação de impurezas minerais adsorvidas naturalmente nos cristais e a dissolução das camadas externas. Na ativação ácida, grande parte dos íons Al^{3+} e Mg^{2+} são deslocados das camadas octaédricas da argila e transferidos para o espaço interlamelar, onde passam a atuar como sítios ácidos. Logo, pode-se perceber um decaimento no espaçamento interlamelar da fase vermiculita devido ao ataque ácido, este poderá provocar alterações na composição química e na estrutura cristalina do argilomineral (CHAARI et al., 2021).

A escolha das condições reacionais, quanto à concentração do ácido, a temperatura e o tempo de tratamento, deve ser realizada de acordo com a aplicação do material em análise. Como por exemplo, na catálise pode ser indispensável o uso de materiais com elevada acidez de Brønsted. Na literatura, relata-se que as melhores condições de acidez e de atividade catalítica são comumente obtidas quando os argilominerais são submetidos a tratamentos ácidos brandos. No entanto, é necessário considerar que o tratamento ácido moderado aumenta o número de sítios ácidos na superfície, mas um tratamento mais longo pode levar à diminuição desses sítios, devido à destruição parcial da estrutura cristalina (STAWIŃSKI et al., 2018).

Segundo Chmielarz et al. (2012) o tratamento com ácido clorídrico (HCl) é mais eficaz do que com ácido sulfúrico (H_2SO_4), pois consegue uma maior destruição das folhas octaédricas. As amostras lixiviadas de vermiculita com HCl aumentam significativamente a concentração de dióxido de silício (SiO_2) devido à grande dissolução dos componentes metálicos, tais como Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} .

As alterações estruturais, físico-químicas e texturais ocasionadas pela ativação ácida na vermiculita têm sido motivo de estudo para diversos autores. A exemplo, pode-se destacar os trabalhos de Marosz, Kowalczyk e Chmielarz (2019) que aplicaram uma ativação ácida à vermiculita, utilizando solução de ácido nítrico a 0,8 M, com razão massa:volume de 1:10, temperatura de 95 °C por 2 horas, para testá-la como catalisador na desidratação do metanol e etanol. A caracterização do material ativado resultou em aumento da área superficial específica das amostras de vermiculita, de 8 $m^2.g^{-1}$ para 116 $m^2.g^{-1}$, ocasionada pela ativação parcial dos cátions Al^{3+} e Fe^{3+} . Os melhores resultados de atividade catalítica foram obtidos para vermiculitas tratadas com solução de ácido nítrico por 2 e 8 horas. Yang et al. (2020) realizaram um tratamento ácido na vermiculita,

utilizando solução de HCl a 0,05 M, em um banho de água a 65 °C para aquecimento e agitação por 2 horas com intuito de avaliar os efeitos da lixiviação ácida nas propriedades termofísicas de materiais compostos de parafina/vermiculita expandida. Os resultados desse estudo indicaram um aumento significativo da capacidade de armazenamento de calor e que ao melhorar a afinidade orgânica e fornecer locais de nucleação abundantes foi possível reduzir o efeito de inibição da matriz no comportamento de mudança de fase da parafina durante o processo de solidificação.

Além desse tipo de rejeito, um outro que merece importante destaque é aquele originado da atividade de mineração da scheelita, cujas quantidades são expressivas e a necessidade de destinação correta é imprescindível.

3.5.2 Os tungstatos

A classe dos tungstatos é composta pelo grupo aniônico $(\text{WO}_4)^{2+}$ ligado a um metal. Os minerais desta classe química ocorrem principalmente em 2 (dois) grupos isoestruturais, a saber, o grupo da volframita $[(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4]$, que contém compostos com cátions relativamente pequenos como Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg , Ni e Co em coordenação 6 com $(\text{MoO}_4)^{2-}$ e o grupo da scheelita (CaWO_4) o qual apresenta compostos de íons maiores, como Ca^{2+} e Pb^{2+} em coordenação 8 com grupos $(\text{WO}_4)^{2-}$ e $(\text{MoO}_4)^{2-}$ (KLEIN e DUTROW, 2012).

3.5.2.1 Scheelita

A scheelita é um tungstato de cálcio de fórmula CaWO_4 ($\text{CaO} = 19,4\%$ e $\text{WO}_3 = 80,6\%$), sendo esta uma das várias formas que o tungstênio se apresenta na natureza. O nome Scheelita é dado em homenagem ao descobridor do tungstênio, Honors Karl Wilhelm Scheele. Pode ser encontrado nas cores branca, amarela, verde, marrom, translúcida ou transparente com brilho vítreo de clivagem alta para um mineral, apresentando densidade $5,9 \text{ g.cm}^{-3}$ a $6,3 \text{ g.cm}^{-3}$ e dureza 4,5 a 5,0 na escala de Mohs. Normalmente possui estrutura cristalina tetragonal. Uma característica marcante desse grupo é que a maioria fluoresce quando submetido à radiação ultravioleta (SOUZA et al., 2021).

Segundo dados da Agência Nacional de Produção Mineral (ANM, 2019) a produção de scheelita no Brasil corresponde a 0,56% da produção mundial. No nordeste brasileiro, mais especificamente nos estados do Rio Grande do Norte e da Paraíba, estão

localizados os principais depósitos de scheelita. A província scheelitífera do Seridó apresenta cerca de 700 localidades, distribuídas numa área de 20.000 km² (MINERAÇÃO TOMAZ SALUSTINO, 2021).

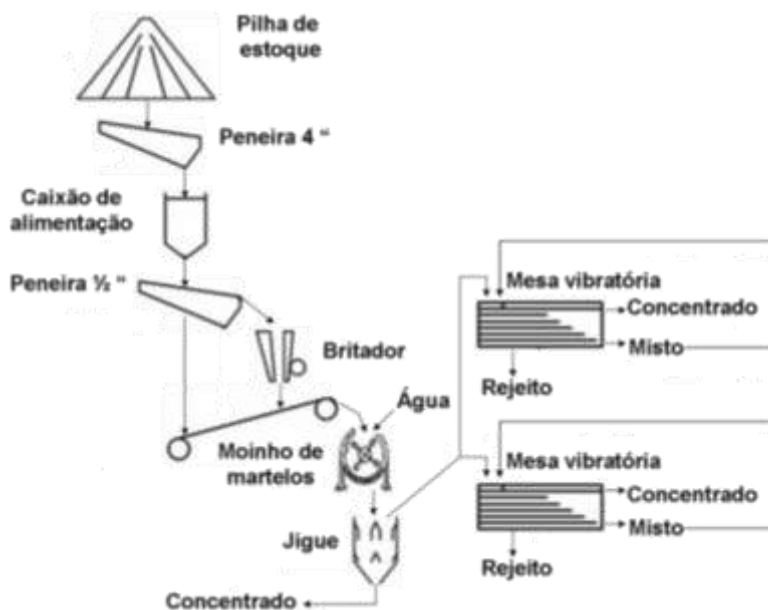
A mina de Brejuí, localizada na cidade de Currais Novos no estado do Rio Grande do Norte é considerada a maior mina subterrânea de scheelita da América do Sul, suas atividades de exploração tiveram início em 1943 quando o desembargador Tomaz Salustino Gomes de Melo dono da propriedade examinou uma amostra e descobriu ser um mineral de elevado valor econômico. Durante a segunda guerra mundial, os Estados Unidos da América necessitavam de alta demanda de tungstênio para suprir sua indústria bélica. Nesse período a mina brejuí obteve sua maior produção e comercialização (ARAÚJO et al., 2021; MINERAÇÃO TOMAZ SALUSTINO, 2021).

A scheelita é explorada a fim de se obter o tungstênio, elemento metálico que apresenta alta resistência ao calor, alto ponto de fusão (3419° C), dureza elevada, boa condutibilidade elétrica, elevada resistência à corrosão e baixo coeficiente de expansão. Seu uso é destinado para a produção de lâmpadas, canetas, nas indústrias metalúrgicas como ferramentas de alta velocidade, tais como válvulas e molas, nas indústrias bélicas, nas petrolíferas, dentre outras (MINERAÇÃO TOMAZ SALUSTINO, 2021; MACEDO, 2021).

O processo do beneficiamento da scheelita se inicia com a cominuição das rochas por meio da detonação no interior da mina através do uso de explosivos, gerando fragmentos que serão depositados em um tipo de grelha onde passará apenas rochas com tamanhos que não danifiquem o britador. Os fragmentos maiores serão quebrados manualmente com o uso de marteletes para retornarem ao processo de moagem e de gravimetria, passando novamente pelas mesas vibratórias onde será feita a separação por densidade entre a scheelita (concentrado de tungstênio) e os resíduos (MACEDO, 2021). O processo de beneficiamento da scheelita da mina Brejuí está ilustrado na Figura 8.

Observa-se a formação de 3 (três) produtos, são estes, o concentrado que é a scheelita, o misto formado pela junção do resíduo do beneficiamento e da scheelita, que ainda será reaproveitada, e por fim o rejeito que é composto de partículas de granulometria arenosa que será descartado, chamado de rejeito grosso (MACEDO, 2021).

Figura 8. Processo de beneficiamento da scheelita, mina Brejuí/RN.



Fonte: Adaptado de Macedo, 2021.

O rejeito grosso formado é então colocado em uma pilha a céu aberto. O misto é recolhido e transportado a um equipamento chamado helicóndea (um tipo de depósito em formato de cone), o qual é levado para outras mesas de concentração (mesas de retorno) com intuito de retirar a scheelita. Quando não é mais possível retirar as partículas de scheelita da mistura, o misto é então levado ao classificador que irá separar as partículas finas e a água das partículas mais grossas presente no misto formando duas espécies de lama. A lama mais úmida é conduzida a um reservatório, melhorando sua turbidez para ser reutilizada junto com água e a lama mais seca é, então, levada por tubulações e depositada a céu aberto. Ao secar, a lama forma o que é denominado de resíduo fino do beneficiamento da scheelita. Os constituintes finais do beneficiamento da scheelita estão ilustrados na Figura 9 (MACEDO, 2021).

Figura 9. Constituintes finais do beneficiamento da scheelita.



Fonte: Adaptado de Macedo, 2021.

O outro produto formado é o concentrado que se refere a scheelita pura. Ela é colocada ao sol para secar, posteriormente é queimada em fornos para eliminar impurezas, depois é transportada para um eletroímã, a fim de separar elementos magnéticos como o ferro para ser ensacada, pesada e armazenada para comercialização. O processo de beneficiamento da scheelita utiliza o princípio da gravidade, uma vez que a densidade da scheelita é bem maior que os demais minérios associados nas rochas. Dessa forma, não há reagentes envolvidos em separações químicas para beneficiar o tungstênio que se concentra na scheelita retirada, sendo uma etapa mais onerosa (MINERAÇÃO TOMAZ SALUSTINO, 2021).

Ao final do processo de beneficiamento da scheelita é gerado um grande volume de rejeito que é depositado em locais inapropriados e conseqüentemente, proporciona preocupantes formas de degradação ambiental, podendo ser facilmente perceptível nas regiões exploradoras, pois gera montanhas de rejeitos que ficam expostas ao ar livre ao longo do seu período de exploração (GERAB, 2014). Desde o início de sua produção a mina Brejuí vem depositando seus rejeitos a céu aberto como os ilustrados na Figura 10. É importante destacar que a mina Brejuí vem tentando mitigar tais problemas ambientais buscando parcerias e incentivando pesquisas que visem a viabilidade desses rejeitos (MINERAÇÃO TOMAZ SALUSTINO, 2021).

Existem 2 (duas) divisões de rejeitos, a saber, os finos, que apresentam cerca de 5 milhões de toneladas e que ainda podem vir a ser aproveitados caso haja viabilidade técnica, pois possui quantidades consideráveis de scheelita. E os rejeitos grossos que

contém cerca de 6 milhões de toneladas, e representam a parte na qual já foi retirado o mineral. Estima-se que menos de 1% de todo o material extraído nas minas de scheelita é realmente convertido em tungstênio. A maior parte (cerca de 99%) é perda de produção, que se acumula a céu aberto, formando as pilhas volumétricas de resíduos (GERAB, 2014; RAMOS, 2021). Sendo este fato um desafio que pode ser convertido em alternativas potenciais em diferentes aplicações, especialmente catalíticas.

Figura 10. Pilha de rejeitos da mina Brejuí.



Fonte: Adaptado de Gerab, 2014.

A scheelita é um material friável, ou seja, é passível de sofrer fragmentações e a falta de controle em etapas como britagem e martelos acarreta em um excesso de geração de rejeitos finos, prejudicando o processo de produção. Pois, os jigues e as mesas não são eficientes para tratar os finos, desse modo os finos não concentrados compõem parte do rejeito final mesmo contendo ainda fragmentos da scheelita (GERAB, 2014).

Vale salientar que, além da geração de resíduos que causa alterações estéticas da paisagem, a exploração da scheelita, assim como ocorre em toda mineração, acarreta em alguns impactos ambientais, tais como acidificação terrestre, eutrofização de água doce e elevado consumo de água e energia (SOUZA et al., 2021). Ademais, ainda afeta a saúde das pessoas envolvidas, direta ou indiretamente, na atividade mineradora.

Os principais depósitos mundiais de minério de tungstênio estão ilustrados na Tabela 3, assim como suas produções nos anos de 2019 e 2020.

Tabela 3. Reserva e produção mundial de tungstênio.

DISCRIMINAÇÃO				
Países	PRODUÇÃO (t)			RESERVAS (10³ t)
	2019	2020	(%)	2020
Áustria	892	890	1,05	10000
Bolívia	1060	1400	1,66	-
China	69000	69000	82,14	1900000
Coreia do Norte	1130	500	0,59	29000
Mongólia	1900	1900	2,26	4300
Portugal	518	680	0,81	3100
Rússia	2200	2200	2,62	400000
Ruanda	900	1000	1,19	-
Espanha	603	800	0,95	54000
Vietnã	4500	4300	5,12	95000
Outros países	1070	1000	1,19	880000
Total	83800	84000	100	3400000

Fonte: ANM/AMB, 2021; USGS-Mineral Commodity Summaries, 2021.

Os recursos mundiais de tungstênio estão geograficamente espalhados pelo mundo. A China detém 82% da produção mundial e 56% das reservas. Seu governo se utiliza deste considerável poder sobre o mercado para interferir no preço internacional limitando a produção interna através de exigências ambientais e cotas, tanto de produção quanto de exportação. Consequentemente, os Estados Unidos da América e a União Europeia classificam o tungstênio como recurso crítico devido às implicações negativas causadas para suas respectivas áreas de defesa militar e indústrias de ponta (ANM, 2021).

Várias áreas de estudos utilizam a scheelita ou os seus resíduos como matéria-prima. Na construção civil vem despertando muito interesse, a exemplo dos trabalhos de Medeiros (2016) e Macedo (2021) os quais utilizaram o resíduo da mineração de scheelita como agregado na confecção de concretos, argamassas, pavimentos e na produção de blocos cerâmicos. Araújo et al. (2021) substituiu o agregado natural das argamassas pelo resíduo de scheelita e utilizou a cinza da casca de arroz calcinada a 800 °C em substituição

parcial ao cimento para analisar as reduções dos ataques químicos por sulfato de sódio. O uso desses minerais ou dos seus rejeitos na área de catálise ainda é pouco explorado.

O aumento progressivo do esgotamento dos depósitos minerais tem forçado o setor mineral a recuperar minérios mais complexos, de mais baixos teores e rejeitos, com a finalidade de reutilizar esses materiais para diversas aplicações e reduzir os impactos ambientais ocasionados pela exploração desses minérios. O reprocessamento dos rejeitos de scheelita é feito comumente pelo processo de lixiviação (ANDRADE 2017; PEREIRA, 2019).

3.5.2.2 *Ativação ácida da scheelita*

No processo de lixiviação geralmente são utilizadas soluções ácidas, básicas ou sais, podendo ser feitas combinações com agentes oxidantes (peróxido de hidrogênio, clorato de sódio, nitrato de sódio) ou agentes redutores (dióxido de enxofre, íons de ferrosos). Na escolha de qual agente lixiviante utilizar são levados em consideração diversos fatores para se obter o objetivo almejado. Deve apresentar boa solubilidade e a reação acontecer rapidamente, o agente tem que ser bem seletivo para se ter uma otimização do processo. Além disso, é desejável que o reagente seja de baixo custo e que consiga se regenerar facilmente (FERNANDES, 2011; SHEN et al., 2019).

A extração tradicional de tungstênio pelo método de decomposição de hidróxido de sódio (NaOH) é o processo de lixiviação mais comum. Existem muitas vantagens em utilizar esse método, por ser um processo rápido, por utilizar equipamentos simples, apresentar alta taxa de lixiviação e forte adaptabilidade da matéria-prima (LIU et al., 2021; ZHU et al., 2020). Porém, não é adequado para o tratamento de scheelita de baixo grau com um teor de WO_3 inferior a 20%, o que geralmente requer até 5 vezes a quantidade teórica de NaOH para atingir um rendimento satisfatório (ZHAO et al., 2013). A lixiviação de álcali convencional deve ser realizada em autoclave, mantendo alta temperatura e pressão, o que consome quantidades significativas de energia. Ao mesmo tempo, o Ministério de Proteção Ambiental da China, maior produtor mundial de scheelita, incluiu o resíduo alcalino formado pela decomposição alcalina na lista nacional de resíduos perigosos em 2016. Portanto, o consumo significativo de álcalis e o resíduo básico lixiviado restringem o desenvolvimento da indústria de tungstênio, o que levou os pesquisadores a investigar os processos de decomposição ácida (LIU et al., 2021).

A utilização da técnica de lixiviação da scheelita ocorre de duas maneiras: utilizando agentes alcalinos ou agentes ácidos. Na ativação alcalina ocorre a solubilização direta do tungstênio através do óxido ácido (WO_3). Ao se utilizar o tratamento ácido a dissolução é feita com o óxido básico (CaO). Por esse método o tungstênio é precipitado sob a forma de ácido tungstíco (H_2WO_4). Vários ácidos podem ser testados, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) tem vantagem de ser mais barato, ser pouco volátil e menos corrosivo que alguns ácidos usados. Porém, esse tratamento tem a desvantagem de o seu coproduto formado precipitar junto com o ácido tungstíco dificultando a separação. A reação entre a scheelita e o ácido sulfúrico está demonstrada na Equação 1 (SOUZA 1983; SHEN et al., 2019).



Outro ácido utilizado é o ácido clorídrico (HCl) que possui bons indicadores e tem como principal vantagem que seu coproduto formado fica em solução já separado do ácido tungstíco (SOUZA, 1983). A reação entre a scheelita e o HCl está demonstrada na Equação 2.



Nesta reação o ácido clorídrico precipita e o cloreto de cálcio fica em solução podendo ser separado por um processo de filtração.

Fernandes (2011) estudou a cinética química da scheelita no tratamento com ácido clorídrico em diferentes concentrações e mostrou que é possível atingir uma decomposição de até 90,18% de WO_3 quando o tamanho de partícula se encontra abaixo de 177 μm . Li e Zhao (2016) estudaram a cinética da reação utilizando ácido sulfúrico e ácido fosfórico como agentes de decomposição na lixiviação da scheelita e perceberam que o efeito do tamanho de partícula foi o parâmetro que mais influenciou na taxa de dissolução mais rápida da scheelita, segundo esses autores 98% do tungstênio foi extraído quando o tamanho de partícula era de aproximadamente 45 μm .

4. MATERIAL E MÉTODOS

Neste tópico serão abordados a metodologia do tratamento químico das matérias-primas, as caracterizações dos materiais, as análises físico-químicas e os parâmetros dos testes catalíticos realizados.

A pesquisa foi desenvolvida no anexo de biocombustíveis do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LaBSMaC), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) na Paraíba.

4.1 Materiais

Neste tópico serão apresentados os reagentes utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa, a aquisição dos rejeitos minerais e o tratamento químico realizado no processo de ativação desses sólidos.

4.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nas caracterizações físico-químicas e nos testes catalíticos estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4. Reagentes utilizados nas caracterizações físico-químicas e nos testes catalíticos para síntese do biodiesel.

Reagente	Fórmula química	Fabricante	Massa molar (g.mol ⁻¹)	Pureza (%)
Ácido Clorídrico	HCl	Vetec	36,46	37
Metanol	CH ₃ OH	Dinâmica	32,04	99,90
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Dinâmica	46,07	99,50
Biftalato de potássio	C ₈ H ₅ KO ₄	Neon	204,22	99,95
Hidróxido de Potássio	KOH	Dinâmica	56,10	97
Tolueno	C ₇ H ₈	Vetec	92,14	99
Solução de wjjs	ClI	Dinâmica	162,36	-
Fenolftaleína	C ₂₀ K ₁₄ O ₄	Vetec	126,90	-
Iodeto de potássio	KI	Dinâmica	166,00	99,50
Tiosulfato de sódio	Na ₂ S ₂ O ₃	Dinâmica	158,11	99,50

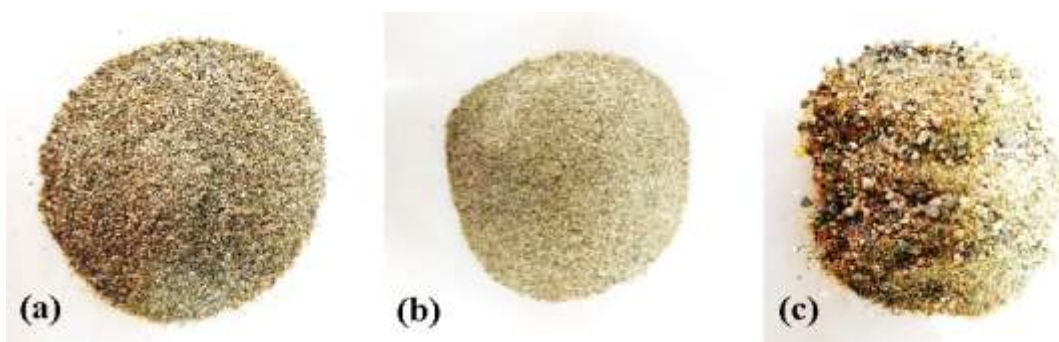
Fonte: Autoria própria, 2021.

4.1.2 Rejeitos minerais

4.1.2.1 Aquisição dos rejeitos de vermiculita e de scheelita

Foram utilizados 2 (dois) tipos de rejeitos de vermiculita os quais são gerados a partir de algumas etapas de sua exploração; estes foram oriundos do município de Santa Luzia, localizado no estado da Paraíba, onde se encontra uma das maiores jazidas de vermiculita do Brasil. O rejeito de scheelita, por sua vez, foi proveniente da Mina Brejuí, localizada no município de Currais Novos, no estado do Rio Grande do Norte. Ambos os rejeitos foram cedidos por pesquisadores do Curso Técnico Integrado em Edificações do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba (IFPB). Na Figura 11 estão ilustradas as capturas fotográficas dos rejeitos da vermiculita e da scheelita como coletados, ou seja, sem qualquer tipo de tratamento.

Figura 11. Rejeitos minerais como coletados: (a) Rejeito de vermiculita resíduo, (b) Rejeito de vermiculita poeira e (c) Rejeito de scheelita.



Fonte: A autoria própria, 2021.

As caracterizações morfológicas, estruturais e térmicas, bem como os testes catalíticos foram realizados utilizando os rejeitos de vermiculita e scheelita, antes e após modificação química mediante um tratamento com ácido clorídrico (HCl).

4.1.2.2 Pré-tratamento dos rejeitos da vermiculita e da scheelita

Para a realização dos testes catalíticos utilizando os rejeitos puros de vermiculita e de scheelita como catalisadores, procedeu-se antes com etapas visando redução do tamanho das partículas, para tanto, fez-se uso de um moinho de bolas modelo SL-34/T da marca Solab, operado em rotação fixa. Após a moagem, os rejeitos sofreram maceração com o auxílio de pistilo e almofariz, e posteriormente foram peneirados em malha padrão

de 200 *mesh*. Finalmente passaram por estufa a 70 °C para retirada de umidade, obtendo os catalisadores denominados de RVR (rejeito de vermiculita resíduo), RVP (rejeito de vermiculita poeira) e RSC (rejeito de scheelita), sendo nestas condições submetidos a testes catalíticos.

4.1.2.3 Ativação ácida dos rejeitos da vermiculita e da scheelita

Para a realização dos testes catalíticos utilizando os rejeitos ativados como catalisador procedeu-se antes com etapa de tratamento químico por meio da reação de 50 g de cada material, a saber, RVR, RVP e RSC adicionados a 500 mL de solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) a 2 mol.L⁻¹, sendo mantidos em agitação contínua por 1 hora sob temperatura de 80 °C. Os sólidos obtidos foram então filtrados, lavados exaustivamente com água destilada até que o pH do filtrado ficasse igual ao pH da água utilizada para a lavagem (cerca de 2 litros) e secos por 24 horas em estufa sob temperatura de 60 °C. Posteriormente, os catalisadores obtidos, denominados RVRA (rejeito de vermiculita resíduo ativado), RVPA (rejeito de vermiculita poeira ativado) e RSCA (rejeito de scheelita ativado) foram macerados e encaminhados para as devidas caracterizações e testes catalíticos. Na Figura 12 estão ilustradas as capturas fotográficas dos rejeitos de vermiculita e scheelita, antes e após o tratamento com ácido clorídrico.

Figura 12. Rejeitos de vermiculita e de scheelita antes e após ativação ácida: (a) RVR, (b) RVRA, (c) RVP, (d) RVPA, (e) RSC e (f) RSCA.



Fonte: Autoria própria, 2021.

4.2 Caracterização dos rejeitos

Os rejeitos antes (RVR, RVP, RSC) e após o tratamento ácido (RVRA, RVPA e RSCA) foram caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET/BJH), Densidade Experimental por Picnometria a Gás Hélio (DE), Potencial Zeta (ζ), Distribuição Granulométrica (DG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Análise Termogravimétrica (TGA/DrTGA).

Todas as técnicas de caracterização foram realizadas no LabsMaC, exceto MEV que foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LEM) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM), EDX e TGA/DrTGA, as quais foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da UAEMa/UFCG.

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A determinação das fases presentes, a cristalinidade e o tamanho de cristalito dos rejeitos, antes e após ativação ácida, foram determinados utilizando um difratômetro de raios X Bruker, modelo D2 Phaser. A varredura foi realizada na região de $10 \leq 2\theta \leq 90^\circ$, a uma taxa de varredura de $0,016^\circ/\text{min}$ e radiação CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) aplicando tensão e corrente anódica de 40 kV e 30 mA, respectivamente. O *software* Diffrac.EVA foi utilizado para analisar as fases cristalinas usando o banco de dados do Powder Diffraction File (PDF-2), e na determinação do tamanho de cristalito e cristalinidade.

4.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para atestar a identidade dos rejeitos, dando informações estruturais sobre as bandas dos agrupamentos das moléculas em análise. As bandas localizadas na região do comprimento de onda indicam o tipo de ligação presente na estrutura da molécula.

Os espectros FTIR de reflexão total atenuada (ATR) foram obtidos em um espectrômetro VERTEX 70FT-IR-BRUKER. A taxa de varredura empregada foi de $4000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ com uma resolução de 4 cm^{-1} em 32 varreduras. Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características dos rejeitos antes e após ativação ácida.

4.2.3 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio/Hélio (BET/BJH)

As medidas de área superficial específica dos rejeitos estudados foram realizadas pelo método de adsorção de N₂/He desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). Foi utilizado um equipamento modelo Autosorb iQ, marca Quantachrome Instruments. Por meio dessa mesma técnica também foi possível determinar o tamanho médio de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da Equação 3 (Reed, 1996):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (3)$$

onde: D_{BET} = diâmetro médio equivalente (nm);

S_{BET} = área superficial determinada pelo método BET (m².g⁻¹);

ρ = densidade teórica (g.cm⁻³);

6 = fator teórico adotado para partículas de formato consideradas esféricas e sem rugosidade.

As densidades teóricas (ρ) utilizadas para os rejeitos foram obtidas de acordo com as fichas cristalográficas do pacote de dados do Powder Diffraction File (PDF-2). O volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH).

4.2.4 Densidade Experimental por Pícnometria a Hélio (DE)

As análises das densidades dos rejeitos foram realizadas em um equipamento Upyc 1200e v5.04 Pycnometer, da marca Quantachrome Corporation, operando com gás hélio (He). Para a realização dessa análise foi feita a pesagem de 2 g de cada amostra, respectivamente, e em seguida colocadas em estufa sob temperatura de 100 °C por 12 horas, com intuito de retirar a umidade das amostras para não ocorrer o risco de danificar o equipamento. Após a secagem, as amostras foram pesadas novamente e colocadas em um porta-amostra e finalmente analisadas. Durante essa análise, o pícnômetro realiza 10 varreduras, de forma que se tenha a média da leitura das densidades próximas entre as 10 varreduras; resultando em uma ficha com o valor da densidade (*average density*) experimental.

4.2.5 Potencial Zeta (ζ)

A estabilidade referente à capacidade de dispersão dos rejeitos estudados no meio foi avaliada pela medida do potencial zeta, utilizando um analisador de nanopartículas HORIBA SCIENTIFIC (modelo SZ-100 series). Foi avaliado o potencial zeta (ζ) dos rejeitos para o pH 7. A faixa de estabilidade de partículas compreende regiões maiores do que 30 mV, sendo a faixa de instabilidade entre $-30 \text{ mV} \leq \text{Potencial Zeta} \leq 30 \text{ mV}$.

4.2.6 Distribuição Granulométrica (DG)

As análises granulométricas dos rejeitos RVR, RVRA, RVP, RVPA, RSC e RSCA foram realizadas na faixa de 0,3 nm a 8 μm em um analisador de nanopartículas HORIBA Scientific, modelo SZ-100 series, operando na faixa de 10 a 10.000 nm. O SZ-100 utiliza a técnica de dispersão dinâmica da luz para determinar o tamanho das partículas. O espalhamento de luz dinâmica é a medição de flutuações na intensidade de luz dispersa com o tempo. A leitura ocorre através do movimento *browniano* das partículas em um dispersante adequado. Para realização da análise foi utilizada 0,1 g da amostra diluída com 50% de sílica em solução como defloculante.

4.2.7 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A determinação semiquantitativa dos elementos presentes nos rejeitos foi analisada por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, utilizando um equipamento modelo EDX-720, da marca SHIMADZU.

4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos dos rejeitos foram analisados por meio de um microscópio eletrônico de varredura da marca SHIMADZU, modelo SSX-550. As amostras na forma de pó foram depositadas em uma fina camada sobre um porta-amostra de alumínio e em seguida foram recobertas com uma fina camada de ouro, sendo obtidas imagens com ampliações de 1000 e 5000x.

4.2.9 Análise Termogravimétrica (TGA/DrTGA)

As análises termogravimétricas (TGA/DrTGA) dos rejeitos foram realizadas em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo DTG 60H. A análise foi realizada utilizando $5 \pm 0,5$ mg da amostra, sendo acondicionada em um suporte de alumina com razão de aquecimento de $12,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, numa faixa de temperatura variando da ambiente ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, sob uma atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de 50

mL.min⁻¹, buscando identificar a temperatura de eliminação da parte orgânica dos rejeitos e as possíveis transformações de fase.

4.3 Aquisição dos óleos da amêndoa de macaúba e residual de fritura

4.3.1 Coleta e extração do óleo da amêndoa da macaúba

Os frutos da macaúba ilustrados na Figura 13 (a) foram coletados na cidade de João Pessoa-PB entre os meses de fevereiro e abril do ano de 2021, foram acondicionados em local arejado e com temperatura adequada para preservação de suas propriedades físico-químicas. A extração do óleo da amêndoa da macaúba foi realizada em 2 etapas no Laboratório de Medidas Físicas (LMF) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Alimentos (UAEALI) do Campus I da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Na primeira etapa procedeu-se com a extração das amêndoas mediante prensagem a frio, na qual foi utilizada uma prensa em batelada do tipo hidráulica manual, 30 toneladas P30 ST da marca BOVENAU, apenas para quebrar o endocarpo. As amêndoas ilustradas na Figura 13 (b) foram separadas manualmente e colocadas em estufa a uma temperatura de 70 °C com a finalidade de reduzir a viscosidade do óleo pela união de moléculas para formação de gota maior, e assim facilitar o processo de extração.

Figura 13. Macaúba: (a) frutos como colhidos e (b) amêndoa extraída.



Fonte: Autoria própria, 2021.

A segunda etapa procedeu-se com a extração do óleo da amêndoa, realizada com auxílio da mesma prensa hidráulica onde as amêndoas foram colocadas sob pressão de 15 Kgf por um tempo de 10 minutos. Posteriormente, com auxílio de uma pipeta, o óleo foi recolhido e transferido para um recipiente (Figura 14 (a)). Em seguida, para retirada de

impurezas presentes no óleo, foi realizado um processo de centrifugação utilizando centrífuga modelo NT-810 da marca Nova técnica com rotação de 3000 rpm. Então calculou-se o rendimento do teor de óleo através da razão entre a massa do óleo e a massa da amêndoa (MORETTO e FETT, 1998). Finalmente o óleo centrifugado (Figura 14 (b)) foi submetido às análises físico-químicas e aos testes catalíticos.

Figura 14. Óleo extraído da amêndoa da macaúba: (a) antes da centrifugação e (b) após centrifugação.



Fonte: A autoria própria, 2021.

4.3.2 Obtenção do óleo de fritura

O óleo residual do processo de fritura, utilizado como matéria-prima nas reações simultâneas de esterificação/transesterificação, foi adquirido de pastelarias situadas na cidade de Campina Grande-PB.

4.4 Caracterizações físico-químicas do óleo da amêndoa da macaúba (OAM) e do óleo de fritura residual (OFR)

As análises físico-químicas índice de acidez, índice de iodo e densidade, executadas tanto para o óleo da amêndoa da macaúba (OAM) como para o óleo de fritura residual (OFR) foram realizadas no LabSMaC/UAEMa/UFCG.

4.4.1 Análise do índice de acidez

A análise do índice de acidez do óleo da amêndoa da macaúba (OAM) e do óleo de fritura residual (OFR) foi executada de acordo com as normas do Instituto Adolfo Lutz

(1985). Para esta análise, pesou-se cerca de 1,0 g da amostra em *erlenmeyer*. Em seguida, adicionou-se 10 mL de solução entre álcool etílico (95%) e tolueno, preparada na proporção 1:1 em volume, previamente neutralizada com solução de hidróxido de potássio (KOH) de concentração 0,1 N. Então adicionou-se 2 gotas de fenolftaleína como indicador e titulou-se com solução de KOH até atingir a coloração rósea. O resultado foi calculado pela relação entre a massa em miligramas de hidróxido de potássio consumidos por grama de amostra analisada, de acordo com a Equação 4:

$$I.A = \frac{(V-Pb)*F*M*MM_{KOH}}{P} \quad (4)$$

onde, *I.A* corresponde ao índice de acidez, *V* representa o volume gasto da solução de hidróxido de potássio padronizado, *Pb* representa o volume gasto da prova em branco, sendo esta uma amostra que contém todos os constituintes exceto o óleo, *F* é o fator de correção que expressa a relação entre a concentração verdadeira e a concentração esperada, comumente utilizado para corrigir eventuais erros durante o preparo da solução, *M* é a molaridade da solução real de hidróxido de potássio, *MM_{KOH}* é a massa molar de hidróxido de potássio e o *P* é a massa real da amostra pesada em gramas.

4.4.2 Análise do índice de iodo

A análise do índice de iodo foi executada de acordo com as normas do Instituto Adolfo Lutz (1985). Para esta determinação, 0,05 g da amostra foi transferido para um *erlenmeyer* de 250 mL e adicionados 3 mL de clorofórmio com intuito de solubilizar a amostra. Adicionou-se 10 mL de solução de Wijs (solução que contém concentração conhecida de iodo, que ataca as insaturações dos óleos) e agitou-se cuidadosamente com movimento de rotação para homogeneizar. A solução foi colocada em repouso ao abrigo da luz e à temperatura entre 20 e 30 °C por 1 hora. Decorrido o tempo, adicionou-se 8 mL de iodeto de potássio (KI) a 10% e 60 mL de água destilada recentemente fervida. Titulou-se com tiosulfato de sódio 0,1 N até o aparecimento de uma coloração amarela. Adicionou-se 1 mL de solução indicadora de amido a 1% e continuou-se a titulação até o completo desaparecimento da coloração amarela. O índice de iodo foi calculado a partir da Equação 5:

$$I.I = \frac{(Pb-A)*N*F*12,69}{P} \quad (5)$$

onde, P_b representa o volume do titulante gasto na prova em branco, A corresponde ao volume do titulante gasto pela amostra, M é a molaridade [0,1 mol/L de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)], F é o fator de correção e P a massa da amostra de óleo em gramas.

4.4.3 Medidas de densidade

A análise da densidade do óleo da amêndoa da macaúba (OAM) e do óleo de fritura residual (OFR) foi realizada com auxílio de densímetro portátil da marca DMA 35, com temperatura controlada a 20 °C, conforme norma Resolução ANP n° 45 do ano de 2014.

4.5 Testes catalíticos

Os rejeitos minerais de vermiculita e scheelita antes e após ativação ácida foram testados como catalisadores em condições exploratórias e investigativas visando mapear a sinergia que favoreça o melhor desempenho catalítico em reações químicas de esterificação/transesterificação simultâneas do óleo da amêndoa da macaúba e do óleo de fritura residual na presença de metanol (como agente de alcoólise), para produzir biodiesel (ésteres metílicos). Para tanto, inicialmente as condições reacionais foram praticadas com base no estudo de Dantas et al. (2021) e posteriormente em condições mais severas com base no estudo de Leal (2013). Previamente às reações, os óleos utilizados como matérias-primas para produzir biodiesel foram secos em estufa sob temperatura de 75 °C por 30 minutos. A quantidade em gramas dos rejeitos testados como catalisadores foi calculada em relação à massa dos óleos.

As condições reacionais iniciais para síntese do biodiesel estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Condições reacionais iniciais utilizadas na esterificação/transesterificação do OAM e do OFR na presença de metanol.

Temperatura reacional (°C)	Porcentagem de catalisador (%)	Razão molar óleo/álcool	Tempo de reação (h)
180	2	1:15	1

Fonte: Autoria própria, 2021.

Os testes catalíticos foram realizados em triplicata no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMA/UFCEG, e foram conduzidos em um reator de aço inox, o qual comporta um copo de borosilicato de volume útil de 100 mL,

pressurizado, composto de um duto para entrada de termopar e acoplado a um manômetro glicerinado. A agitação do tipo magnética e o aquecimento do sistema foram promovidos por uma placa modelo IKA C-MAG HS 7.

Ao término do tempo reacional, o reator foi resfriado bruscamente. Em seguida, o produto reacional obtido da reação de esterificação/transesterificação simultâneas foi centrifugado por 30 minutos, após a centrifugação foi reservado em um funil de decantação para separação de fase e lavagem com água destilada aquecida a 75 °C. Finalizada a lavagem, o produto reacional foi encaminhado novamente à centrifugação por mais 30 minutos com finalidade de separar resíduos de água e/ou catalisador remanescentes. Após essa etapa, o produto foi acondicionado em vidro âmbar e refrigerado à temperatura entre 6 e 10°C, até ser submetido às devidas caracterizações.

Posteriormente, tendo-se adotado o rejeito mineral que melhor se apresentou como um catalisador, ou seja, àquele que apresentou maior atividade catalítica nas condições supracitadas, então, procedeu-se com novos testes, sendo impostas sobre as variáveis independentes condições reacionais consideradas mais severas, cujos parâmetros adotados estão descritos na Tabela 6, se comparadas as anteriores.

Tabela 6. Condições reacionais severas utilizadas na esterificação/transesterificação do OAM e do OFR na presença de metanol.

Temperatura reacional (°C)	Porcentagem de catalisador (%)	Razão molar óleo/álcool	Tempo de reação (h)
200	2	1:27	3

Fonte: Autoria própria, 2021.

4.4.1 Cromatografia gasosa dos produtos reacionais

Os produtos resultantes das reações simultâneas de esterificação/transesterificação metílica foram analisados quanto ao percentual de conversão em éster metílico, conforme metodologia descrita por Marchetti e Errazu (2008). Estas análises foram conduzidas em cromatógrafo a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas FID (*Flame Ionization Detection*), em uma coluna capilar curta, de fase estacionária Varian Ultimetal “*Select Biodiesel Glycerides + RG*” (15 m x 0,32 mm x 0,45 µm). A temperatura do detector foi de 250 °C e a do injetor de 240 °C. A temperatura do forno foi programada de 150 até 260 °C a uma taxa de aquecimento (rampa) de 10 °C/min. O gás de arraste empregado foi o H₂ (gás hidrogênio) de alta

pureza. Foram diluídos 50 mg das amostras em 5 mL de n-hexano padrão UV/HPLC (Vetec P.A./A.C.S.) e posteriormente foi injetada 1 μ L dessa solução no equipamento. O padrão utilizado foi o padrão interno fornecido pela Varian Inc. Em relação as análises índice de acidez, índice de iodo e densidade, estas seguiram os mesmos procedimentos metodológicos realizados para os óleos. As análises foram desenvolvidas no LabSMaC da UAEMa/UFCG.

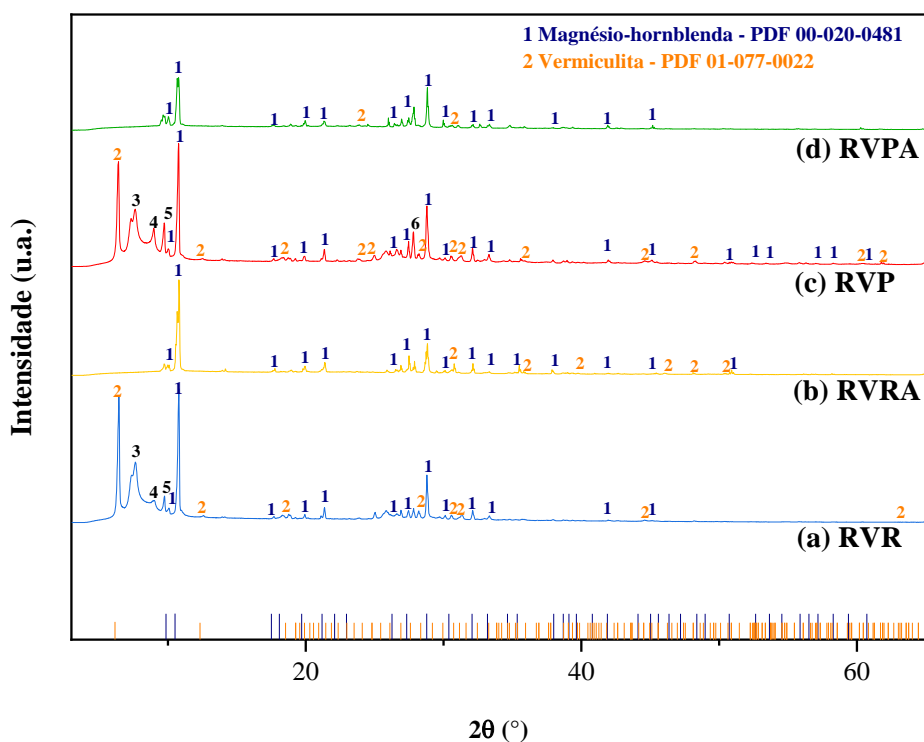
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos rejeitos minerais da vermiculita e scheelita

5.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos rejeitos de vermiculita resíduo (RVR), vermiculita resíduo ativado (RVA), vermiculita poeira (RVP) e vermiculita poeira ativado (RVPA) estão apresentados nas Figuras 15 (a), (b), (c) e (d), respectivamente. A composição mineralógica de caráter qualitativo identificou os minerais: Magnésio-hornblenda, Vermiculita, Sepiolita, Flogopita, Talco, Chabazita, Albita e Anortita.

Figura 15. Difratogramas de raios X dos rejeitos de vermiculita antes e após ativação ácida: (a) RVR, (b) RVRA, (c) RVP e (d) RVPA.



¹Magnésio-hornblenda- $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_4\text{Al}[\text{Si}_7\text{AlO}_{22}](\text{OH})_2$; ²Vermiculita- $(\text{Mg,Fe})_3[(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; ³Sepiolita- $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$; ⁴Flogopita- $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$; ⁵Talco- $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}$; ⁶Anortita- $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Fonte: Autoria própria, 2021.

Os difratogramas de raios X de todos os rejeitos de vermiculita exibiram a presença dos picos principais característicos da estrutura do magnésio-hornblenda, evidenciados pelo aparecimento do pico principal $2\theta = 10,52^\circ$, conforme ficha cristalográfica PDF 00-020-0481 (ANEXO II), atribuído ao plano ($d_{hkl} = 110$), mostrando o espaçamento característico basal “d” de 8,4 Å. Este valor está de acordo com aquele encontrado por Silva et al. (2021) quando estudaram a influência do enxofre elementar

adicionado ao rejeito de vermiculita visando à liberação de nutrientes no solo, característico das hornblendas, minerais comumente encontrados nos rejeitos de vermiculita do estado da Paraíba.

Para RVR (Figura 15 (a)) e RVP (Figura 15 (c)) é possível observar a presença de picos secundários em $2\theta = 6,15^\circ$, correspondentes ao empilhamento das lamelas e característicos de um argilomineral do tipo 2:1 (OLIVEIRA et al., 2021), sugerindo um espaçamento basal de $14,34 \text{ \AA}$ ($d_{hkl} = 002$) de acordo com a Lei de Bragg, atribuídos a estrutura da vermiculita ao se comparar com a ficha do padrão cristalográfico PDF 01-077-002, apresentada no ANEXO II. Os mesmos resultados também foram encontrados por Oliveira et al. (2021) quando estudaram óxido de zinco suportado por vermiculita para ser utilizado como catalisador na pirólise e desoxigenação do óleo de licuri.

Além disso, para estes rejeitos antes da ativação ácida, também se observa nos respectivos difratogramas a presença dos minerais sepiolita ($2\theta = 7,35^\circ$ ($d_{hkl} = 110$), padrão cristalográfico PDF 01-080-5019), flogopita ($2\theta = 8,79^\circ$ ($d_{hkl} = 001$) padrão cristalográfico PDF 00-042-1437), talco ($2\theta = 9,49^\circ$ ($d_{hkl} = 002$) padrão cristalográfico PDF 00-029-1493) e anortita ($2\theta = 27,90^\circ$ ($d_{hkl} = -204$) padrão cristalográfico PDF 01-089-1462), sendo que todas as fichas padrão podem ser visualizadas no ANEXO II. Segundo CETEM (2008), a vermiculita pode resultar da alteração de uma mica, mais comumente a biotita, bem como da flogopita, diopsídio, hornblenda ou serpentito, por intemperismo ao longo da zona de falha até a profundidade de 100 m ou por alteração hidrotermal (a baixa temperatura - menos que $350 \text{ }^\circ\text{C}$) de piroxenito, carbonatitos e anfíbolitos, por exemplo, além de outros minerais argilosos. Estudos de caracterização mineralógica realizados por Oliveira et al. (2021) mostraram que as vermiculitas de Santa Luzia (PB) apresentam camadas mistas interestratificadas de vermiculita com outras fases mineralógicas, tais como talco, hidrobiotita, biotita e flogopita, estando o rejeito de vermiculita do presente estudo de acordo com os dados relatados na literatura.

Outrossim, para os rejeitos de vermiculita acidificados, RVRA e RVPA (Figuras 15 (b) e (d)), percebe-se nos respectivos difratogramas uma redução expressiva na intensidade do pico secundário, onde praticamente não se observa mais a presença da fase vermiculita, indicando uma perda significativa da cristalinidade. Este efeito pode ser explicado pela troca de cátions, como Al^{3+} e Mg^{2+} intercalados por íons hidrônio (H_3O^+) do ácido clorídrico durante a ativação ácida, levando a destruição parcial ou total da estrutura cristalina da vermiculita. Segundo Marosz et al. (2020) e Stawinski et al. (2018), a ativação ácida provoca esfoliação das lamelas e uma menor organização estrutural,

devido grande parte dos íons Al^{3+} e Mg^{2+} serem deslocados das camadas octaédricas e transferidos para o espaço interlamelar, onde passam a atuar como sítios ácidos. Desse modo, é possível perceber um decaimento no espaçamento interlamelar da fase vermiculita devido ao ataque ácido, podendo este comprometer a sua estrutura. Em função disso, espera-se possivelmente uma boa contribuição que pode favorecer a atividade catalítica em condições apropriadas.

A ativação ácida também provocou o desaparecimento dos picos sepiolita, flogopita e talco, antes presentes nos rejeitos de vermiculita. Segundo Marosz et al. (2020) a ativação ácida também promove a eliminação de diversas impurezas minerais aumentando o número de sítios ácidos na superfície. Portanto, espera-se um aumento na área superficial desses materiais, logo, possivelmente isto culminará em maiores atividades catalíticas em função do aumento dos sítios químicos, os quais favorecem a ocorrência da catálise heterogênea.

Na Tabela 7 estão descritos os resultados da cristalinidade e do tamanho de cristalito para a reflexão de primeira ordem (intensidade 110) dos rejeitos de vermiculita RVR, RVRA, RVP e RVPA, referentes ao magnésio-hornblenda ($Ca_2(Mg,Fe)_4Al[Si_7AlO_{22}](OH)_2$).

Tabela 7. Dados cristalográficos obtidos a partir dos difratogramas de raios X dos rejeitos de vermiculita antes e após ativação ácida.

Rejeitos	Cristalinidade (%)	Tamanho de cristalito (nm)
RVR	61,2	67,62
RVRA	41,6	41,17
RVP	48,1	61,81
RVPA	37,8	38,71

Fonte: A autoria própria, 2021.

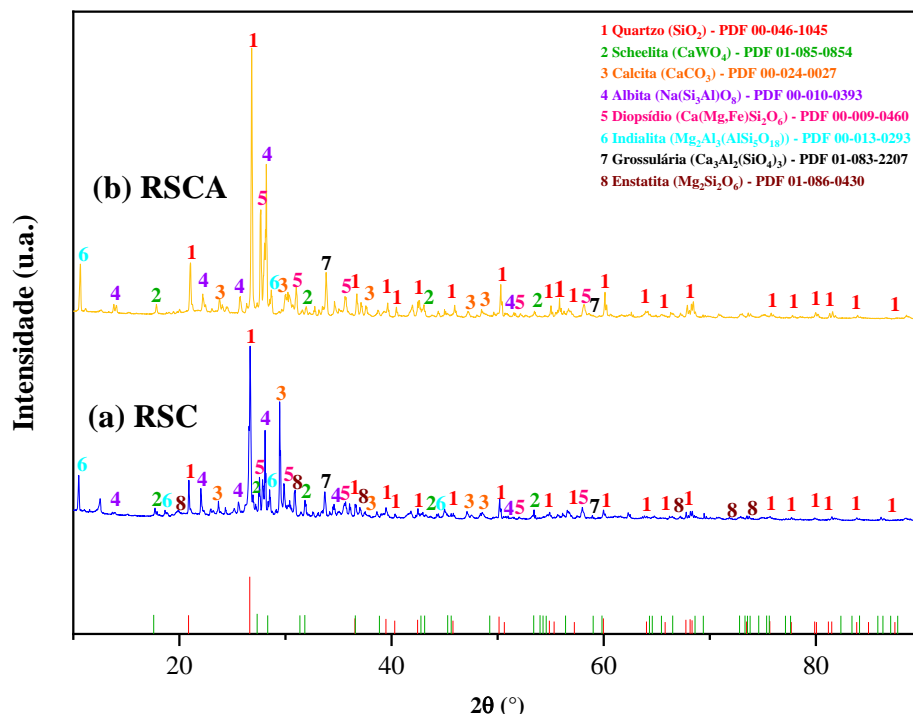
De maneira geral, observa-se que o tratamento ácido propiciou aos rejeitos estudados um comportamento semelhante, no qual ocorreu uma redução tanto em relação a cristalinidade como ao tamanho de cristalito. Assim, estes dados cristalográficos quando comparados entre si, indicam que os valores para os rejeitos que passaram por processo de ativação, RVRA e RVPA, sofreram redução em relação a cristalinidade de $26,71 \pm 5,31\%$ e em relação ao tamanho de cristalito uma redução de $38,24 \pm 0,87\%$, respectivamente. Comportamento semelhante foi encontrado no trabalho de Wegrzyn et al. (2018) quando estudaram a ativação ácida da vermiculita para aplicação na área de

adsorção e identificaram uma redução de aproximadamente 52% no tamanho de cristalito após tratamento ácido.

Diz-se que, o comportamento da redução de cristalinidade em função do tratamento ácido, possivelmente pode ser atribuído ao aumento da quantidade de metais lixiviados da estrutura inorgânica e esfoliação das lamelas, que podem ser acompanhados pela drástica diminuição da intensidade do pico (002) referente à fase vermiculita. Ademais, baseando-se nos estudos de Silva et al. (2021) a redução dos tamanhos de cristalitos pode ser justificada devido ao fato desses rejeitos possuírem variadas frações de materiais argilosos em sua composição, logo, pode-se inferir que, quanto maior for a quantidade de impurezas presentes nos rejeitos de vermiculita, maior tendência ao crescimento das partículas e mais forte será a força de ligação, o que leva a formação de aglomerados densos (sem porosidade interpartícula), o que pode influenciar no tamanho do cristalito.

Os difratogramas de raios X para os rejeitos RSC e RSCA estão ilustrados na Figura 16 (a) e (b), respectivamente.

Figura 16. Difratogramas de raios X dos rejeitos de scheelita antes e após ativação ácida: (a) RSC e (b) RSCA.



¹Quartzo (SiO₂); ²Scheelita (CaWO₄); ³Calcita (CaCO₃); ⁴Albita (Na (Si₃Al)O₆); ⁵Diopsídio (Ca(Mg,Fe)Si₂O₆); ⁶Indialita (Mg₂Al₃(AlSi₅O₁₈)); ⁷Grossulária (Ca₃Al₂(SiO₄)₃) e ⁸Enstatita (Mg₂Si₂O₆).

Fonte: Autoria própria, 2021.

Em ambas as amostras a análise de DRX determinou a formação de quartzo (SiO_2) como fase majoritária, evidenciada pelo aparecimento do pico principal em $2\theta = 26,64^\circ$ ($d_{hkl} = 101$) estando de acordo com a ficha do padrão cristalográfico PDF 00-046-1045, apresentada no ANEXO II. Também é possível observar a presença de picos secundários como o da calcita em $2\theta = 29,45^\circ$ ($d_{hkl} = 104$, padrão cristalográfico PDF 00-024-0027) e albita em $2\theta = 28,07^\circ$ ($d_{hkl} = 002$, padrão cristalográfico PDF 00-010-0393) decorrentes das rochas de origem calcissilicáticas. Além disso, apresentando também algumas fases com presença de magnésio e alumínio, tais como o diopsídio $2\theta = 29,84^\circ$ ($d_{hkl} = -221$, padrão cristalográfico PDF 00-009-0460). E, ainda, a presença de picos menos intensos referentes a traços das fases indialita (padrão cristalográfico PDF 00-013-0293), grossulária (padrão cristalográfico PDF 01-083-2207), enstatite (padrão cristalográfico PDF 01-086-0430) e a própria scheelita em $2\theta = 27,33^\circ$ ($d_{hkl} = 112$) a qual foi identificada a partir do padrão cristalográfico PDF 01-085-0854. As fichas padrões de todas as fases secundárias também constam no ANEXO II.

Segundo a Agência Nacional de Mineração (ANM, 2021) os depósitos naturais de scheelita do Nordeste brasileiro são formados por rochas metamórficas. Desse modo, a presença de composições mineralógicas diferentes no rejeito da scheelita em estudo pode ser atribuída pelo fato de que, durante a sua exploração, no momento do desmonte, uma grande variedade de rochas de diferentes composições foi retirada. Nos trabalhos dos autores Souza et al. (2021) quando estudaram o resíduo de scheelita para fabricação de agregados leves para serem utilizados na construção civil e Guimarães (2019) quando estudou resíduos de scheelita para o desenvolvimento de resina epóxi, semelhantemente reportaram reportado mediante análise por DRX a presença de quartzo e calcita e de outras fases como biotita, anorthita e grossulária.

Na Tabela 8 estão descritos os resultados da cristalinidade e do tamanho de cristalito para a reflexão de primeira ordem (intensidade 101) dos rejeitos RSC e RSCA, referentes a fase principal quartzo (SiO_2).

Tabela 8. Dados cristalográficos obtidos a partir dos difratogramas de raios X dos rejeitos de scheelita antes e após ativação ácida.

Rejeitos	Cristalinidade (%)	Tamanho de cristalito (nm)
RSC	81,8	77,60
RSCA	85,8	76,86

Fonte: Autoria própria, 2021.

De maneira geral, pode-se observar por meio dos valores dos dados cristalográficos, que a ativação ácida procedida no rejeito de scheelita não provocou consideradas mudanças estruturais. Contudo, observa-se que provocou uma leve diminuição, de apenas 0,95%, no tamanho de cristalito e que causou um suave aumento, de apenas 4,89%, na cristalinidade do rejeito. De acordo com as análises de DRX os rejeitos de scheelita em estudo apresentaram diferentes composições mineralógicas, tanto antes quanto depois da ativação ácida.

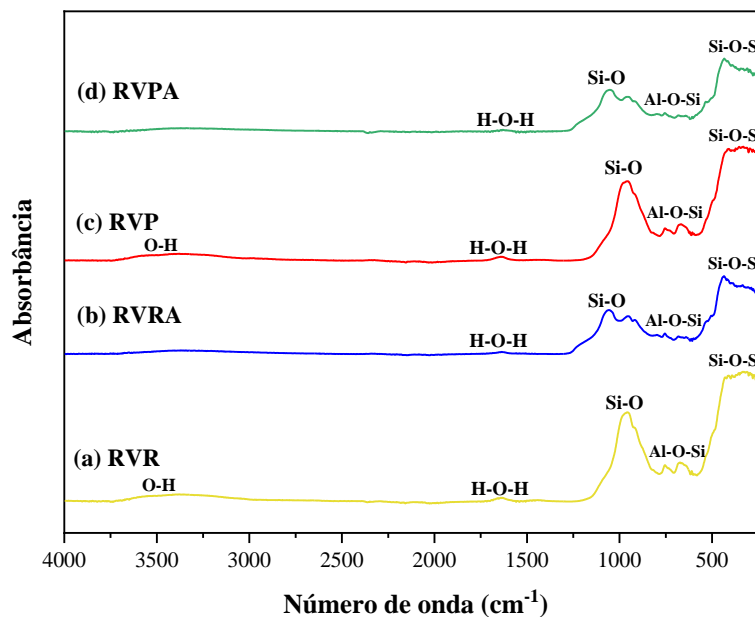
Dessa forma, provavelmente mesmo com o tratamento ácido as impurezas minerais presentes na amostra não conseguiram desaglomerar influenciando tanto no tamanho de cristalito quanto na cristalinidade do material, confirmando sua resistência ao ácido clorídrico nas condições utilizadas. Segundo Lima (2013), em catálise, por exemplo, pode haver a necessidade de um material com alta acidez de Brønsted. O tratamento ácido moderado aumenta o número de sítios ácidos na superfície, mas um tratamento mais longo pode levar à diminuição desses sítios, devido à destruição parcial da estrutura cristalina. Portanto, a intensidade do tratamento ácido deve ser escolhida de acordo com a aplicação do material para que as propriedades mais importantes, tais como concentração do ácido e tempo de aplicação, sejam ajustadas da melhor maneira.

5.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier dos rejeitos RVR, RVRA, RVP e RVPA estão ilustrados na Figura 17 (a), (b), (c) e (d), respectivamente.

Analisando as bandas espectroscópicas dos rejeitos minerais para uso como catalisadores, verifica-se certa similaridade em todas as amostras antes e após o tratamento com ácido. Os espectros dos rejeitos RVR (Figura 17 (a)) e RVP (Figura 17 (c)) apresentaram bandas de absorção largas entre 3150 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento de hidroxilas (O-H) e da água adsorvida na região interlamelar. Na sequência, todos os espectros apresentaram bandas de absorção referentes à deformação vibracional de ligações OH da água, podendo ser observadas de 1560 cm^{-1} a 1710 cm^{-1} .

Figura 17. FTIR dos rejeitos de vermiculita antes e após ativação ácida: (a) RVR, (b) RVRA, (c) RVP e (d) RVPA.



Fonte: Autoria própria, 2021.

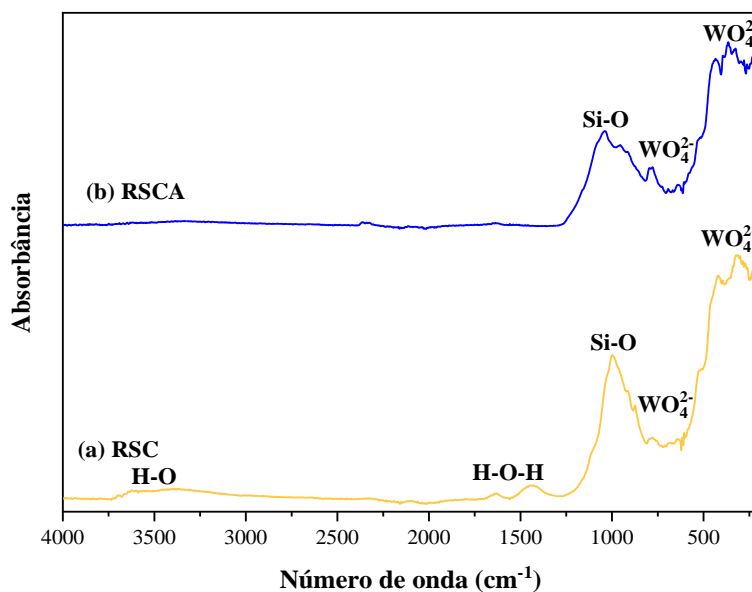
Outra absorção foi observada para todos os espectros entre 590 cm^{-1} e 800 cm^{-1} , atribuída às deformações angulares de grupos Al-O-Si. Além de uma banda intensa referente a deformações angulares do grupo Si-O-Si em torno de 340 e 440 cm^{-1} . Ambas referentes à fase do magnésio-hornblenda.

As bandas espectroscópicas por transformada de Fourier na região do infravermelho do rejeito de scheelita antes e após ativação ácida podem ser observadas na Figura 18 (a) e (b), respectivamente.

A banda intensa presente em torno de 960 cm^{-1} para os rejeitos antes da ativação (RVR e RVP) provavelmente relaciona-se ao modo vibracional do grupo Si-O associada as fases do magnésio-hornblenda e da vermiculita. Para os rejeitos após ativação ácida (RVRA e RVPA) a presença da banda larga em 1060 cm^{-1} se relaciona também a vibrações Si-O, porém, neste caso deve estar associada apenas a fase do magnésio-hornblenda. Pois, apesar dos espectros de todos os rejeitos se mostrarem muito similares, foi possível observar uma mudança nos espectros após a ativação ácida, ocorrendo uma diminuição gradativa na intensidade dessas bandas referentes às vibrações de estiramento assimétricas e simétricas de Si-O, muito provavelmente isso aconteceu porque esses materiais deixaram de ser compósitos e se tornaram monofásicos. Segundo Marosz et al. (2020), as absorções resultantes da ativação ácida, podem estar associadas à presença de sílica amorfa, visto que o tratamento ácido transforma parcialmente o argilomineral em

uma estrutura tridimensional de sílica amorfa, o que é indicativo da diminuição da cristalinidade e do tamanho de cristalito do pico principal, fato observado pelo resultado reportado na análise de difração de raios X.

Figura 18. FTIR dos rejeitos de scheelita antes e após ativação ácida: (a) RSC e (b) RSCA.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Os espectros do rejeito RSC e RSCA foram muito similares. Segundo observações dos resultados do FTIR o aparecimento da banda larga entre 3000 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} e entre 1300 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} para o rejeito RSC pode ser atribuída às vibrações de estiramento da ligação O-H da água, por outro lado, o desaparecimento dessas bandas no rejeito RSCA pode estar atrelado à secagem eficiente após a ativação ácida.

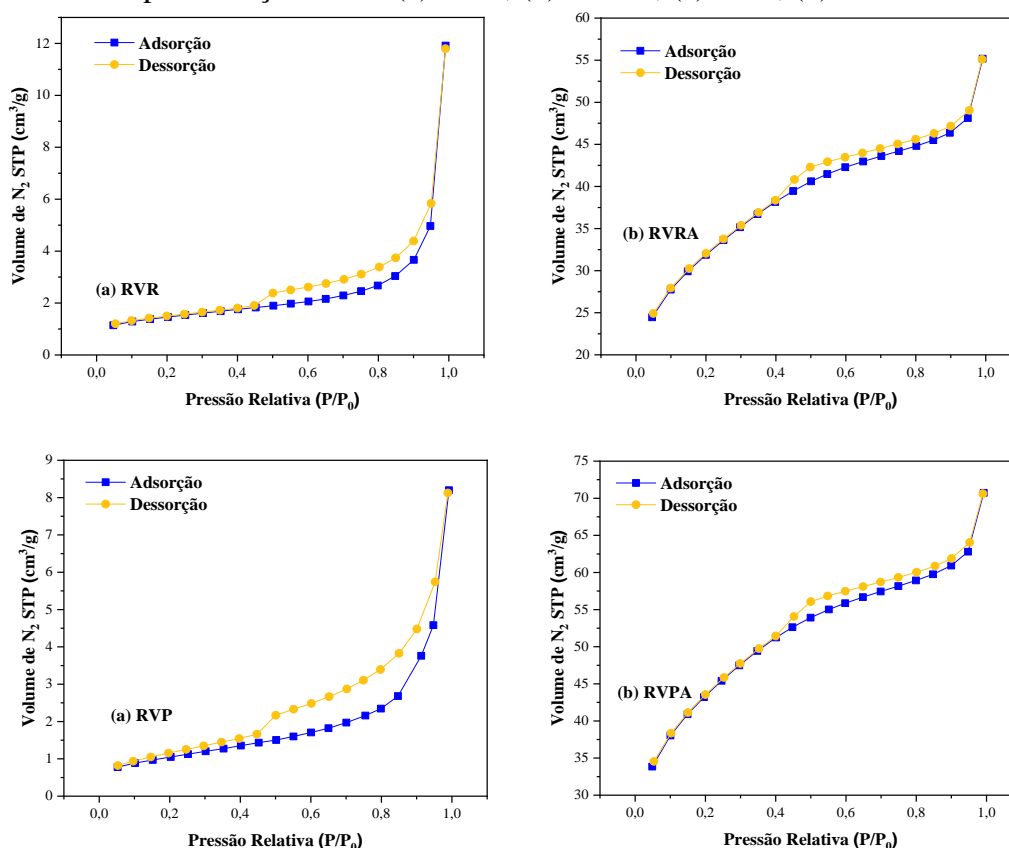
As bandas intensas em 990 cm^{-1} para RSC e 1000 cm^{-1} para RSCA estão relacionadas ao modo vibracional de estiramento do grupo Si-O presente na estrutura desse material, associadas ao quartzo. Por sua vez, as bandas de absorção em, aproximadamente, 320 cm^{-1} e em 870 cm^{-1} para RSC e as bandas em 360 cm^{-1} e 770 cm^{-1} para RSCA, são característicos das vibrações de alongamento e flexão da ligação W-O, presentes no rejeito de scheelita. Resultados semelhantes foram encontrados por Dong et al. (2019) quando estudaram a adsorção de carboximetilcelulose em scheelita e calcita e por Liu et (2021) quando estudaram o surfactante de hidroxipropilamina como novo coletor de flotação para eficiência na separação de scheelita de calcita.

5.1.3 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET/BJH)

O método de adsorção gasosa de nitrogênio (N_2) a 77 K é muito utilizado para se estudar as propriedades texturais na área da catálise heterogênea. Pois, se baseia na determinação da quantidade de um gás inerte, com a finalidade de formar uma camada monomolecular sobre a superfície do catalisador, a uma temperatura constante. Desse modo, a área superficial do catalisador é considerada como sendo igual à área a ser ocupada por cada molécula de gás em condições pré-estabelecidas.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para os rejeitos de vermiculita antes e após ativação ácida estão ilustradas na Figura 19. A adsorção (condensação de líquido nos poros) está representada pela linha tracejada na cor azul e a dessorção (evaporação de líquidos nos poros) pela linha tracejada na cor amarela.

Figura 19. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos rejeitos de vermiculita antes e após ativação ácida: (a) RVR, (b) RVRA, (c) RVP, (d) RVPA.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Os rejeitos de vermiculita antes da ativação ácida, RVR (Figura 19 (a)) e RVP (Figura 19 (c)) apresentaram característica de isoterma do tipo V, que de acordo com a classificação da IUPAC (IUPAC, 1976), sugere uma fraca interação adsorvato-

adsorvente e ausência da inflexão na pressão relativa $P/P_0 \sim 0,2$, típicos de materiais com característica mesoporosa ou microporosa do material. Perfis de curvas semelhantes foram encontrados por Feng et al. (2021) quando estudaram o efeito da temperatura de aquecimento na higroscopicidade da vermiculita expandida.

Nos rejeitos ativados RVRA (Figura 19 (b)) e RVPA (Figura 19 (d)) houve uma mudança no perfil da isoterma, que passou a apresentar característica de uma isoterma do tipo IV. Esse fato pode ser relacionado à criação de poros resultantes do ataque ácido nesses materiais, o que ocasiona a lixiviação de cátions presentes na sua estrutura (OLIVEIRA, 2017). Segundo a IUPAC (1976), esse tipo de isoterma é característica de adsorventes porosos com raio variando de 15 a 1000 Å, e presença de inflexão em torno da pressão relativa $P/P_0 \sim 0,2$ referente ao preenchimento da primeira monocamada. Resultados similares foram obtidos por Węgrzyn et al. (2018) os quais também realizaram o tratamento ácido nos rejeitos de vermiculita.

Analisando também as formas de histereses que correspondem a diferentes geometrias de poros, pode-se observar que esses rejeitos antes e após ativação ácida apresentaram *loop* de histerese do tipo 3 (H3), de acordo com a classificação da IUPAC, indicando a presença de mesoporos em formato de cunha, cones ou placas paralelas. Foi reportado por Dantas (2016) que o fenômeno de histerese resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido, estando associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas.

Na Tabela 9 encontram-se os valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume do poro (V_p), raio do poro (R_p) e a relação entre o tamanho de partícula e o tamanho de cristalito (T_c), referente aos rejeitos de vermiculita antes e após ativação ácida.

Os dados indicam que quanto menor a área superficial das amostras maior é o seu tamanho de partículas. Sendo assim, os menores valores de área superficial específica variaram de 3,745 a 4,948 $m^2.g^{-1}$, valores estes pertencentes as amostras RVP e RVR, nesta ordem. Consequentemente, ambas as amostras apresentaram os maiores valores para o tamanho de partículas, respectivamente 506,84 e 383,61 nm.

A área superficial para os rejeitos ativados (Tabela 9) aumentou significativamente, chegando à marca de 39 vezes para RVPA e 22 vezes para RVRA. Logo, ambas as amostras apresentaram os menores valores para o tamanho de partículas, sendo 17,38 nm para RVRA e 12,87 nm para RVPA. Em outras palavras, pode-se afirmar a eficiência do tratamento ácido em tornar as partículas nanométricas.

Tabela 9. Valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume de poro (V_p), raio de poro (R_p) e tamanho de cristalito (T_c) dos rejeitos de vermiculita RVR, RVRA, RVP e RVPA.

Rejeitos	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	D_{BET} (nm)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	R_p (Å)	T_c^* (nm)	D_{BET}/T_c^*
RVR	4,948	383,61	0,018	19,093	67,62	5,67
RVRA	109,166	17,38	0,040	17,104	41,17	0,42
RVP	3,745	506,84	0,012	19,076	61,81	8,20
RVPA	147,417	12,87	0,046	17,107	38,71	0,33

* T_c = Tamanho de cristalito a partir da Ficha Padrão do DRX.

Fonte: Autoria própria, 2021.

Com a ativação ácida, observou-se ainda que o volume de poros aumentou 2,2 vezes para RVRA e 3,8 vezes para RVPA quando comparados aos das suas respectivas amostras antes da ativação. Como o tamanho da partícula reduziu, conseqüentemente, o raio do poro também diminuiu em 1,1 vezes tanto para RVRA quanto para RVPA. Segundo Wang et al. (2016) esse evento pode ser atribuído à destruição dos mesoporos e a formação de microporos a partir do ataque ácido. Com a diminuição do tamanho de partícula em torno de 22 vezes para RVRA e 39 vezes para RVPA, o tamanho de cristalito também diminuiu em torno 1,6 vezes para ambos os rejeitos, aumentando com isto suas áreas superficiais específicas.

Ainda, procurou-se correlacionar o volume de poros (Tabela 9) com os seus respectivos volumes adsorvidos de N_2 (Figura 19). Foi observado que quanto maior o volume de poros presente na amostra, maior o volume de nitrogênio adsorvido pela superfície da mesma, logo, as amostras ativadas, RVRA e RVPA, que apresentaram os maiores volumes de poros, apresentaram os maiores volumes de nitrogênio adsorvido, cujos valores foram de aproximadamente $57,5 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$ (Figura 19 (b)) e $72,5 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$ (Figura 19 (d)), respectivamente. Isto provavelmente está relacionado com a porosidade de cada catalisador, ou seja, quanto maior a porosidade maior é o volume de N_2 adsorvido, confirmando assim os valores de volumes de poros obtidos para as amostras ativadas.

Observou-se ainda, uma redução de 13,5 vezes para RVRA e 24,8 vezes para RVPA dos valores da relação tamanhos de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/T_c) com a ativação ácida indicando desta forma que essas amostras apresentaram menos cristais por partícula, ou seja, ficaram menos policristalinas. Sabe-se que quanto mais próximo de 1 for esta relação, provavelmente o tamanho da partícula será mais próximo do tamanho do cristal, indicando desta maneira que a partícula tende a ser monocristalina

(nanométrica). Esse fato também pode ser justificado ao analisar o tamanho de cristalito, que por sua vez é determinado pela largura basal dos picos de difração a meia altura, conforme equação de Scherrier (KLUNG e ALEXANDER, 1962). Segundo Dantas (2016) quando se tem amostras muito nanométricas a linha de base correspondente não fica bem definida e um erro pode ser introduzido no cálculo do tamanho do cristalito. No entanto, essa situação não indica que os respectivos tamanhos de cristalitos das amostras estão errados, mas que existe alguma fase amorfa que não foi considerada nos cálculos.

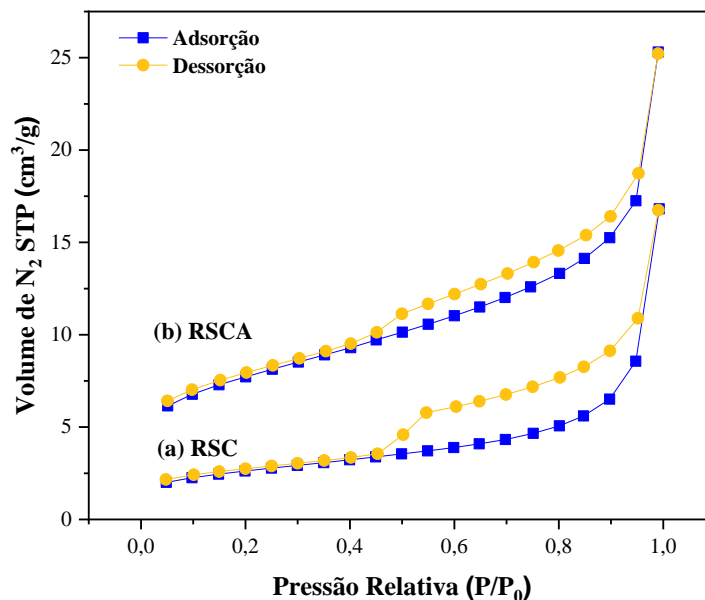
Marosz, Kowalczyk e Chmielarz (2020) realizaram um estudo sobre vermiculitas modificadas com ácido nítrico e após submissão das amostras a uma análise textural semelhantemente ao presente estudo observaram que a vermiculita em sua forma natural apresentou baixa área superficial, cujo valor foi de $8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e volume de poros de $0,015 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Após ativação a área superficial específica e o volume de poros aumentaram significativamente para $116 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $0,105 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, respectivamente. Além disso, os autores correlacionaram o volume de poros com os seus respectivos volumes adsorvidos de N_2 e também perceberam um aumento muito acentuado da adsorção de nitrogênio após ativação ácida ($\sim 55 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) quando comparado a amostra sem qualquer tratamento ($\sim 17 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) indicando o caráter microporoso das amostras.

Wang et al. (2021) em seu estudo de ativação da vermiculita com ácido clorídrico (HCl) submeteram suas amostras antes e após ativação ácida a uma análise textural, onde observaram em conformidade com o presente estudo um material de característica mesoporosa, com baixa área superficial específica de $4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e baixo volume de poro de $0,03 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ para a amostra antes da ativação ácida e após ativação um aumento substancial de ambos os parâmetros, apresentando $38 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $0,13 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, respectivamente. Com relação a adsorção de N_2 os autores também perceberam um aumento muito acentuado no valor desse parâmetro após ativação ácida ($\sim 78 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) quando comparado a amostra sem qualquer tratamento ($\sim 15 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) e também sugeriram a presença de microporos na superfície da amostra.

Na Figura 20 estão representados pelas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 os resultados da caracterização textural dos rejeitos de scheelita antes e após ativação ácida. De acordo com os perfis das isotermas, observou-se que apesar da ativação ácida realizada no rejeito de scheelita, o mesmo comportamento foi observado nas curvas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras antes e após ativação ácida, apresentando perfis de isotermas do tipo V, assim como nos rejeitos de vermiculita antes da ativação, sugerindo também uma característica típica de materiais mesoporosos ou microporosos.

Sobre o perfil das histereses, os rejeitos RSC e RSCA também apresentaram *loop* do tipo H3, que normalmente está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda.

Figura 20. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do rejeito de scheelita antes e após ativação ácida: (a) RSC e (b) RSCA.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Resultados semelhantes foram encontrados nos trabalhos de Foucaud et al. (2021) quando investigaram o método de hidratação da scheelita utilizando simulação de dinâmica molecular *ab initio* e Kim et al. (2018) quando estudaram o comportamento da scheelita no processo de adsorção/dessorção utilizando gás sulfeto de carbonila.

Na Tabela 10 se encontram os dados relativos à análise textural realizada com base nas teorias BET e BJH dos rejeitos de scheelita antes e após ativação ácida. Pode-se afirmar que embora se tenha procedido com a ativação ácida, o aumento da área superficial não foi tão expressivo, atingindo a marca de 2,9 vezes. Desse modo, não houve, relativamente, uma diminuição tão expressiva dos tamanhos das partículas, e, conseqüentemente, a área superficial da amostra não aumentou consideravelmente. Entretanto, pode-se observar a eficiência do tratamento ácido em tornar as partículas nanométricas.

Tabela 10. Valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume (V_p), raio de poro (R_p), tamanho de cristalito (T_c) dos rejeitos de scheelita RSC e RSCA.

Rejeitos	S_{BET} (m^2g^{-1})	D_{BET} (nm)	V_p (cm^3/g)	R_p (Å)	T_c^* (nm)	D_{BET}/T_c^*
RSC	9,071	204,40	0,026	21,500	77,60	2,63
RSCA	26,171	70,81	0,031	19,144	76,86	0,92

* T_c = Tamanho de cristalito a partir da Ficha Padrão do DRX.

Fonte: Autoria própria, 2021.

O volume de poro apresentado pelas amostras antes e após ativação ácida mostrou uma pequena variação de apenas 1,2 vezes, com mínimo pertencente a amostra RSC ($0,026 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$) e máximo a amostra RSCA ($0,031 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$). Foi observado que quanto maior o volume de poros presente na amostra, maior o volume de nitrogênio adsorvido pela superfície da mesma, logo, a amostra RSCA, que apresentou o maior volume de poro, apresentou o maior volume de nitrogênio adsorvido, cujo valor foi de aproximadamente $26 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$ (Figura 20 (b)), e a amostra RSC, responsável pelo menor volume de poro, apresentou também o menor volume de nitrogênio adsorvido, cujo valor foi de aproximadamente $17 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$ (Figura 20 (a)).

Com relação ao raio do poro, este quase não sofreu variação após ativação, reduzindo em apenas 1,1 vezes (11%), apresentando valores dentro da faixa mesoporosa (poros com raios variando de 10 a 250 Å).

Observou-se ainda, uma redução de 2,9 vezes do valor da relação tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/T_c) com a ativação ácida indicando desta forma que a amostra RSCA ficou menos policristalina.

5.1.4 Densidade Experimental por Picnometria a Hélio (DE)

A densidade é um importante parâmetro físico-químico usado na caracterização de materiais e é definida como sendo a razão entre a massa e o volume ocupado por um corpo ou substância. Para materiais homogêneos ela é constante, no entanto, para materiais heterogêneos ou porosos ela se classifica em densidade aparente ou real. A densidade é denominada aparente, quando inclui no cálculo do volume, os espaços vazios que podem existir no interior da amostra; e, é denominada absoluta, verdadeira, real ou de partícula quando no cálculo do volume se considera apenas a parte sólida da amostra, livre dos espaços vazios (OLIVEIRA et al., 2010).

Desse modo, para medir a densidade real no caso de um material poroso, convém utilizar picnômetro de gás hélio, porque este gás, além de inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, assim, determinar o volume do sólido com mais rigor. A principal vantagem deste método está na capacidade de descontar do volume total da amostra todos os poros, exceto aqueles que se encontram fechados ou bloqueados. Além de medir volumes de sólidos com qualquer teor de umidade (BARRICHELLO e FARO, 1995).

Na Tabela 11 encontram-se os valores das densidades experimental (DE - identificada a partir do ensaio de picnométrico do produto sintetizado), teórica (DT - identificada a partir da Ficha Padrão do DRX) e relativa (DR – relação entre a densidade teórica e experimental), dos rejeitos de vermiculita e scheelita antes e após ativação ácida.

Tabela 11. Densidade teórica, experimental e relativa dos rejeitos RVR, RVRA, RVP, RVPA, RSC e RSCA.

Rejeitos	DE (g.cm ⁻³)	(*) DT (g.cm ⁻³)	DR (%)
RVR	3,3211	3,1610	105,06
RVRA	3,1965	3,1610	101,12
RVP	3,0605	3,1610	96,82
RVPA	2,8859	3,1610	91,30
RSC	3,1822	3,2352	98,36
RSCA	3,0279	3,2352	93,60

(*) Obtida a partir da Ficha Padrão do DRX.

Fonte: Autoria própria, 2021.

Observa-se que as densidades experimentais obtidas por picnometria a hélio foram de 3,3211; 3,1965; 3,0605; 2,8859; 3,1822 e 3,0279 g.cm⁻³ para RVR, RVRA, RVP, RVPA, RSC e RSCA, respectivamente, ou seja, valores muito próximos da densidade teórica obtida mediante as fichas padrões de DRX, cujos valores são de 3,161 para os rejeitos de vermiculita e 3,2352 para os rejeitos de scheelita, antes e após ativação ácida.

Vale ressaltar que só foi possível obter os valores das densidades relativas para os rejeitos RVP, RVPA, RSC e RSCA, correspondendo a 96,82; 91,30; 98,36 e 93,60%, respectivamente, de forma que se pode garantir a sua reprodutibilidade. O motivo de dos valores de densidade relativa para as amostras RVR e RVRA pode estar atrelado ao fato de que durante a realização da análise o gás Hélio não acessou determinados poros dessas amostras, provavelmente reduzindo o volume do sólido e conseqüentemente aumentando a sua densidade experimental quando comparada a densidade teórica.

Também é possível inferir por essa análise que a ativação ácida propiciou uma limpeza de matéria orgânica nos resíduos como coletados, favorecendo a geração de novos poros e conseqüentemente deixando as amostras menos densas, tornando-as mais porosas e mais favoráveis às aplicações catalíticas. Desse modo, tais resultados corroboram com as análises texturais por BET/BJH, pois a presença de novos poros aumentou a área superficial das amostras após a ativação ácida.

5.1.5 Potencial Zeta (ζ)

O teste de potencial Zeta (ζ) é uma prática comum utilizada para avaliar as mudanças de propriedades eletrocinéticas em superfícies de minerais, para explicar e analisar os fenômenos e os mecanismos de adsorção. Caracteriza-se por ser um potencial elétrico que existe no plano de cisalhamento das partículas, causando um efeito importante nas propriedades de superfície. O potencial zeta (no limite de ± 30 mV) é um parâmetro extremamente importante na determinação da estabilidade de nanopartículas em meios complexos. Quando o seu valor tende a zero os fenômenos de aglomeração/agregação ocorrem com mais facilidade, tornando a dispersão menos instável (MIKOLAJCZYK et al., 2015). Os valores de ζ dos rejeitos de vermiculita e scheelita em função do pH 7 estão ilustrados na Tabela 12.

Tabela 12. Potencial zeta dos rejeitos RVR, RVRA, RVP, RVPA, RSC e RSCA.

Rejeitos	Potencial zeta (ζ) (mV)
RVR	-37,6
RVRA	-47,2
RVP	-41,1
RVPA	-41,0
RSC	-20,6
RSCA	-48,5

Fonte: Autoria própria, 2021.

Sabendo-se que a faixa de estabilidade das partículas compreende regiões maiores do que 30 mV, e que a faixa de instabilidade compreende regiões entre $-30 \text{ mV} \leq \zeta \leq 30 \text{ mV}$, e que todas as amostras apresentaram valores entre -20,6 mV e -47,2 mV, observa-se que apenas o rejeito de scheelita antes da ativação ácida (RSC) encontra-se dentro da faixa de instabilidade sugerida por Mikolajczyk et al. (2015).

Pode-se observar mediante estes resultados, que a carga superficial dos rejeitos RVRA e RSCA é bem mais negativa do que a dos seus respectivos pares RVR e RSC, pois os íons determinadores de potencial, nesse caso, é o H^+ e o OH^- . Portanto, pode-se afirmar que com o procedimento aplicado de ativação ácida, o ζ do material se alterou em uma direção negativa, sugerindo que ocorreu diminuição da carga positiva e aumento da carga negativa do material. Segundo Doostmohammadi et al. (2011) as partículas mais negativas têm menos probabilidade de se aglomerarem.

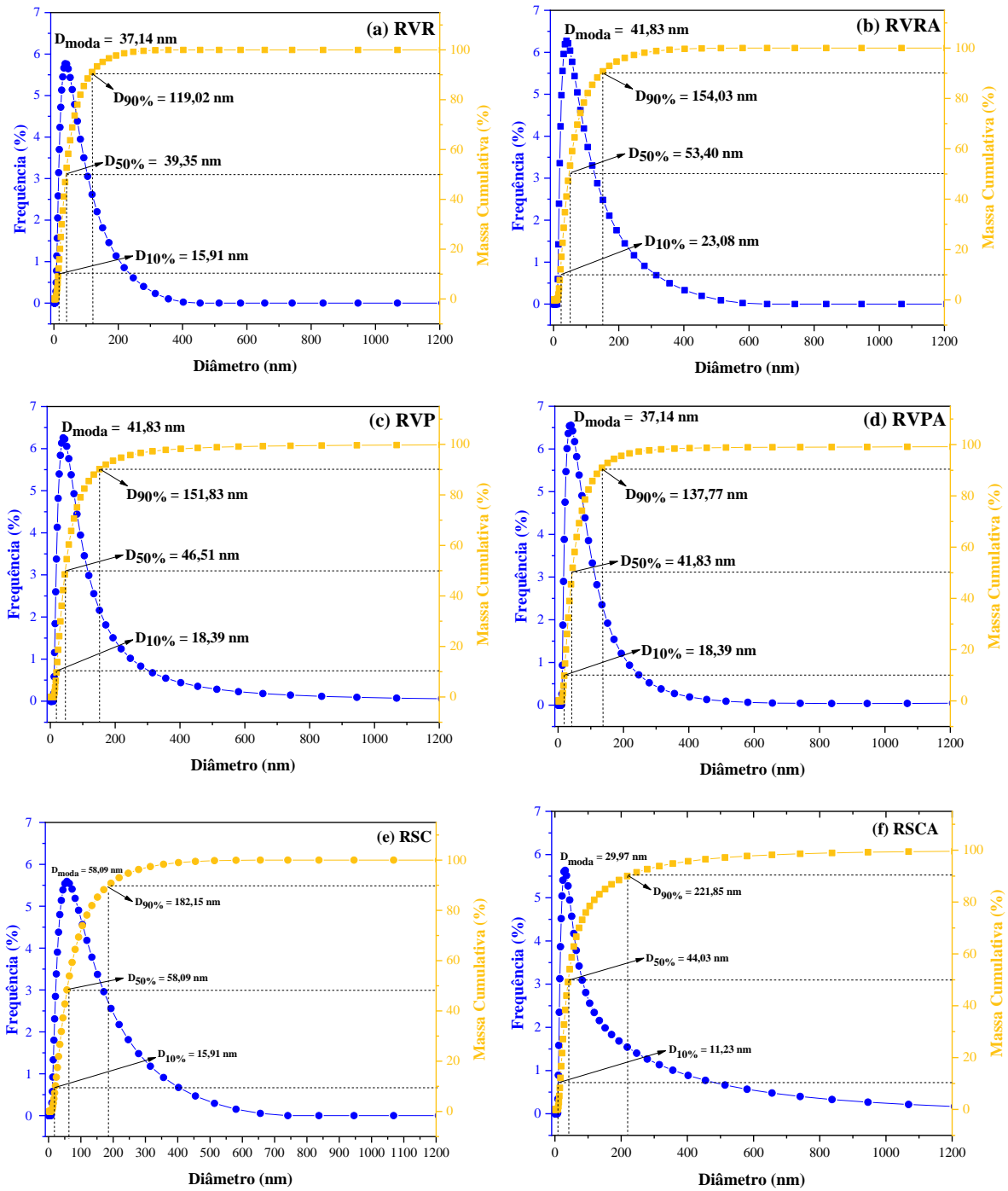
Observa-se, também que o ζ do rejeito RVP tornou-se ligeiramente menos negativo após ativação ácida (RVPA). Segundo Silva et al. (2017) esta característica se deve provavelmente a uma atração eletrostática entre a superfície do mineral carregada negativamente e o cátion da solução ácida.

5.1.6 Distribuição Granulométrica (DG)

As análises granulométricas estão ilustradas graficamente na Figura 21 que expressam os valores de distribuição dos diâmetros esféricos das partículas equivalentes em função do volume cumulativo proveniente dos rejeitos RVR, RVP, RSC, RVRA, RVPA e RSCA. De forma geral, observa-se uma distribuição relativamente larga, monomodal, exibindo um comportamento assimétrico à direita para maiores valores de tamanho de partícula. Além de curvas que exibem praticamente a mesma largura, sem grandes variações na distribuição e nos diâmetros médios de partículas.

Na Tabela 13 estão ilustrados o tamanho dos diâmetros das partículas dos rejeitos RVR, RVRA, RVP, RVPA, RSC e RSCA, em consonância com os índices de distribuição de tamanho de partícula $D(10\%)$, $D(50\%)$ e $D(90\%)$, respectivamente. Os parâmetros $D(10\%)$ e $D(90\%)$ estão correlacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10% e 90%, respectivamente, enquanto que, a mediana $D(50\%)$ está correlacionada aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 50%, $D_{médio}$ se refere ao diâmetro das partículas e o D_{moda} ao tamanho médio das partículas que mais se repetem.

Figura 21. Distribuição granulométrica dos rejeitos: (a) RVR, (b) RVRA, (c) RVP, (d) RVPA, (e) RSC e (f) RSCA.



Fonte: Autoria própria. 2021.

Tabela 13. Diâmetros das partículas dos rejeitos RVR, RVRA, RVP, RVPA, RSC e RSCA, de acordo com os índices de distribuição.

Rejeitos	D (10%) (nm)	D (50%) (nm)	D (90%) (nm)	(*)D _{médio} (nm)	D _{moda} (nm)
RVR	15,91	39,35	119,02	53,4	37,14
RVRA	23,08	53,40	154,03	49,2	41,83
RVP	18,39	46,51	151,83	47,5	41,83
RVPA	18,39	41,83	137,77	47,1	37,14
RSC	15,91	58,09	182,15	59,9	58,09
RSCA	11,23	44,03	221,85	57,9	29,97

(*) D_{médio} obtido das fichas de distribuição granulométrica (ANEXO III).

Fonte: Autoria própria, 2021.

A mediana D (50%) de todos os rejeitos apresentaram valores próximos estando na faixa de 39,35 a 58,09 nm de forma que se obtiveram curvas de distribuição praticamente da mesma largura, indicando boa semelhança na distância média de separação entre as partículas. Porém, vale salientar que, apenas os rejeitos RSC e RSCA descreveram o mesmo comportamento observado para os tamanhos de cristalito (Tabela 10) dessas amostras, podendo-se inferir que não houve uma grande variação no crescimento das partículas, tendo assim comportamentos muito próximos. A mesma analogia não pode ser feita para os tamanhos de cristalito dos rejeitos RVR, RVRA, RVP e RVPA (Tabela 9), pois, após ativação ácida houve diminuição do tamanho de cristalito, provavelmente, devido à desaglomeração de impurezas.

De maneira geral, observou-se para o diâmetro médio das partículas (D_{médio}) que o processo de ativação ácida provocou uma pequena redução no crescimento das partículas (7,86% da RVR para RVRA, 0,84% da RVP para RVPA e 3,33% da RSC para RSCA), embora os valores obtidos sejam próximos antes e após o processo de ativação ácida, não é possível comparar com os resultados reportados para tamanhos de partículas na análise textural (Tabela 9 e 10), que por sua vez apresentaram valores de 383,61; 17,38; 506,84; 12,87; 204,40 e 70,81 nm para os rejeitos RVR, RVRA, RVP, RVPA, RSC e RSCA, respectivamente, devido à eliminação de impurezas através do tratamento ácido, o qual ocasionou a redução do tamanho de partícula.

Ainda na Tabela 13, também foi possível observar que os valores dos tamanhos médios das partículas que mais se repetiram (D_{moda}) para todos os rejeitos foram similares,

apresentando valores de 37,14; 41,83; 41,83; 37,14; 58,09 e 29,97 nm para os rejeitos RVR, RVRA, RVP, RVPA, RSC e RSCA, respectivamente.

5.1.7 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva é uma análise química que permite detectar os diferentes elementos químicos presentes no material e em determinadas circunstâncias permite quantificá-los. Além de detectar elementos químicos presentes em concentrações muito reduzidas.

A representatividade em termos percentuais dos elementos presentes nos rejeitos de vermiculita, antes e após ativação ácida, está mostrada na Tabela 14.

Tabela 14. Percentuais dos elementos presentes nos rejeitos RVR, RVRA, RVP e RVPA, determinados por fluorescência de raios X (EDX).

Elementos	RVR (%)	RVRA (%)	RVP (%)	RVPA (%)
Si	29,371	39,388	32,005	49,076
Fe	23,649	22,247	20,989	16,703
Ca	20,827	25,254	15,687	16,071
Mg	7,817	2,935	10,251	3,540
K	6,808	3,240	8,202	4,761
Al	5,721	2,254	7,442	3,433
Ba	1,779	-	1,066	1,538
Ti	1,353	2,832	1,497	2,760
P	0,962	0,729	1,194	1,101
Mn	0,421	0,586	0,391	0,460
Ni	0,390	-	0,328	-
Cr	0,362	0,227	0,033	0,154
Sr	0,308	0,308	0,287	0,307
Rb	0,086	-	0,081	-
S	0,073	-	0,072	-
Zr	0,071	-	0,078	-
Cu	-	-	0,086	0,095
Y	-	-	0,014	-

Fonte: Autoria própria, 2021.

Nos rejeitos RVR, RVRA, RVP e RVPA foram identificados em maior porcentagem os elementos silício (Si), ferro (Fe) e cálcio (Ca), característicos dos rejeitos de vermiculita. A presença de cromo (Cr) e ferro (Fe) é responsável pela coloração marrom da vermiculita. Já o potássio (P) e o magnésio (Mg) são os cátions trocáveis (K^+ e Mg^{2+}) em posições interlamelares. Os resultados encontrados estão de acordo com os reportados na literatura por Rabello e Ribeiro (2021) quando utilizaram vermiculita na produção de uma resina de poliuretano para confeccionar tijolos ecológicos de isolamento térmico e Rojas-Ramírez et al. (2019) quando estudaram o impacto do uso de resíduo de vermiculita no estado endurecido de argamassas, ambos os trabalhos obtiveram como elementos mais abundantes o Si, Fe e Ca.

Nas amostras ativadas com ácido HCl (RVRA e RVPA), observa-se um decréscimo considerável na quantidade dos elementos: alumínio (Al^+) e magnésio (Mg^{2+}), atribuído ao ataque ácido que resultou na lixiviação dos óxidos desses elementos, substituindo os mesmos pelo íon H_3O^+ .

A composição química do rejeito de scheelita, antes e após ativação ácida, está identificada em percentuais dos elementos na Tabela 15, de acordo com sua energia dispersiva por Fluorescência de raios X.

Tabela 15. Percentuais dos elementos presentes nos rejeitos RSC e RSCA, determinados por fluorescência de raios X (EDX).

Elementos	RSC (%)	RSCA (%)
Ca	36,756	31,803
Si	28,898	33,463
Fe	19,751	21,974
Al	7,025	5,677
K	3,451	4,121
Mg	1,146	-
Ti	0,959	1,501
Mn	0,785	0,793
Ba	0,568	-
W	0,403	0,246
Sr	0,151	0,205
Rb	0,054	0,062
Zn	0,053	0,060
V	-	0,094

Fonte: Autoria própria, 2021.

Como principais elementos presentes nas alíquotas dos rejeitos de scheelita têm-se o Cálcio (Ca), Silício (Si), Ferro (Fe) e Alumínio (Al), os quais juntos representam quase 90% do total da amostra coletada. Nota-se elevados teores de Si (28,898 % para RSC e 33,463 % para RSCA) e de Ca (36,756 % para RSC e 31,903 % para RSCA), este último característico das rochas calcárias, comumente presentes na região da Mineração Tomaz Salustino (Mina Brejuí). Apesar de o resíduo ser do mineral scheelita (CaWO_4) o teor de tungstênio encontrado foi de apenas 0,403% (e 0,246% após ativação ácida), resultado esse que era esperado, visto que o material é oriundo de rejeito do processo de beneficiamento da scheelita.

Os resultados do EDX se assemelham aos encontrados por Ramos (2021) quando estudou a combinação de resíduos de scheelita, pó de pedra e manipueira, como aglomerantes para a produção de tijolos ecológicos e Medeiros et al. (2019) quando estudaram a substituição de areia natural por resíduo de scheelita nas propriedades mecânicas da argamassa, os quais também encontraram como elementos mais abundantes nesses rejeitos o Ca, Al, Fe e Si, indicando que não houve variação significativa nas rochas extraídas da mina nem no processo de beneficiamento da scheelita.

5.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

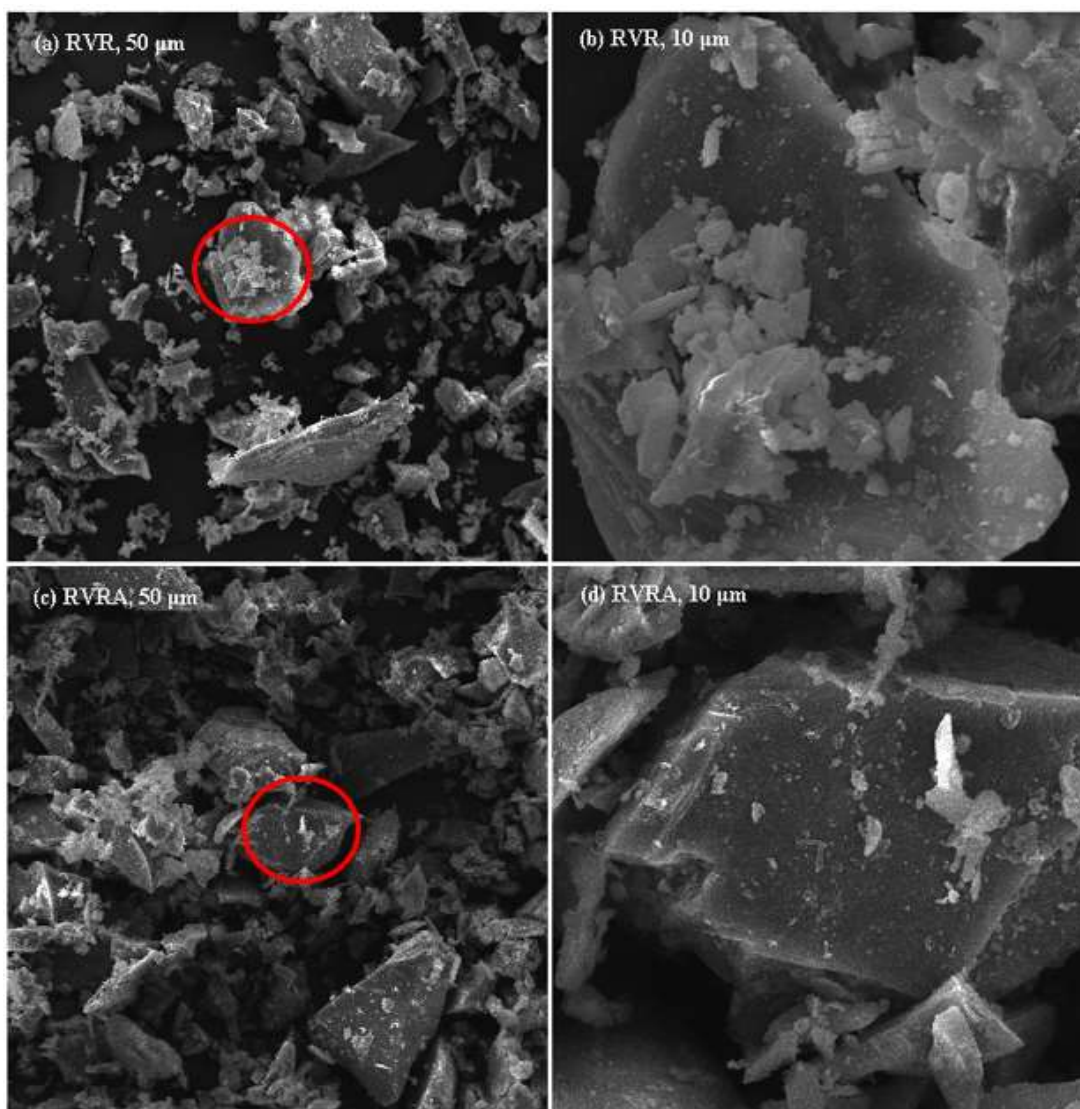
Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura nos rejeitos de vermiculita na sua forma natural e tratada quimicamente. Os resultados obtidos estão ilustrados nas Figuras 22 e 23, respectivamente.

Analisando a Figura 22 (a) e (b), e 23 (a) e (b), referentes aos rejeitos de vermiculita antes do tratamento ácido, é possível observar uma estrutura lamelar típica do mineral vermiculita, em forma de placas, possibilitando a difusão e a incorporação de outras moléculas para o interior da sua estrutura. Observa-se, ainda, que a superfície das placas desses rejeitos apresenta alto grau de alteração, mostrando-se em alguns momentos mais lisas e em outros compondo estruturas semelhantes a agregados, além de exibir pouca uniformidade mineralógica.

Conforme analisadas as Figuras 22 (c) e (d), e 23 (c) e (d), constata-se que após o tratamento ácido a distribuição heterogênea das partículas se manteve. No entanto, foram observadas algumas mudanças significativas na morfologia dos rejeitos da vermiculita, a exemplo da esfoliação das lamelas, caracterizada pelo aumento da quantidade de metais lixiviados da estrutura inorgânica e pela remoção de água do espaço interlamelar, bem como uma deformação da superfície da amostra provavelmente devido à desidratação,

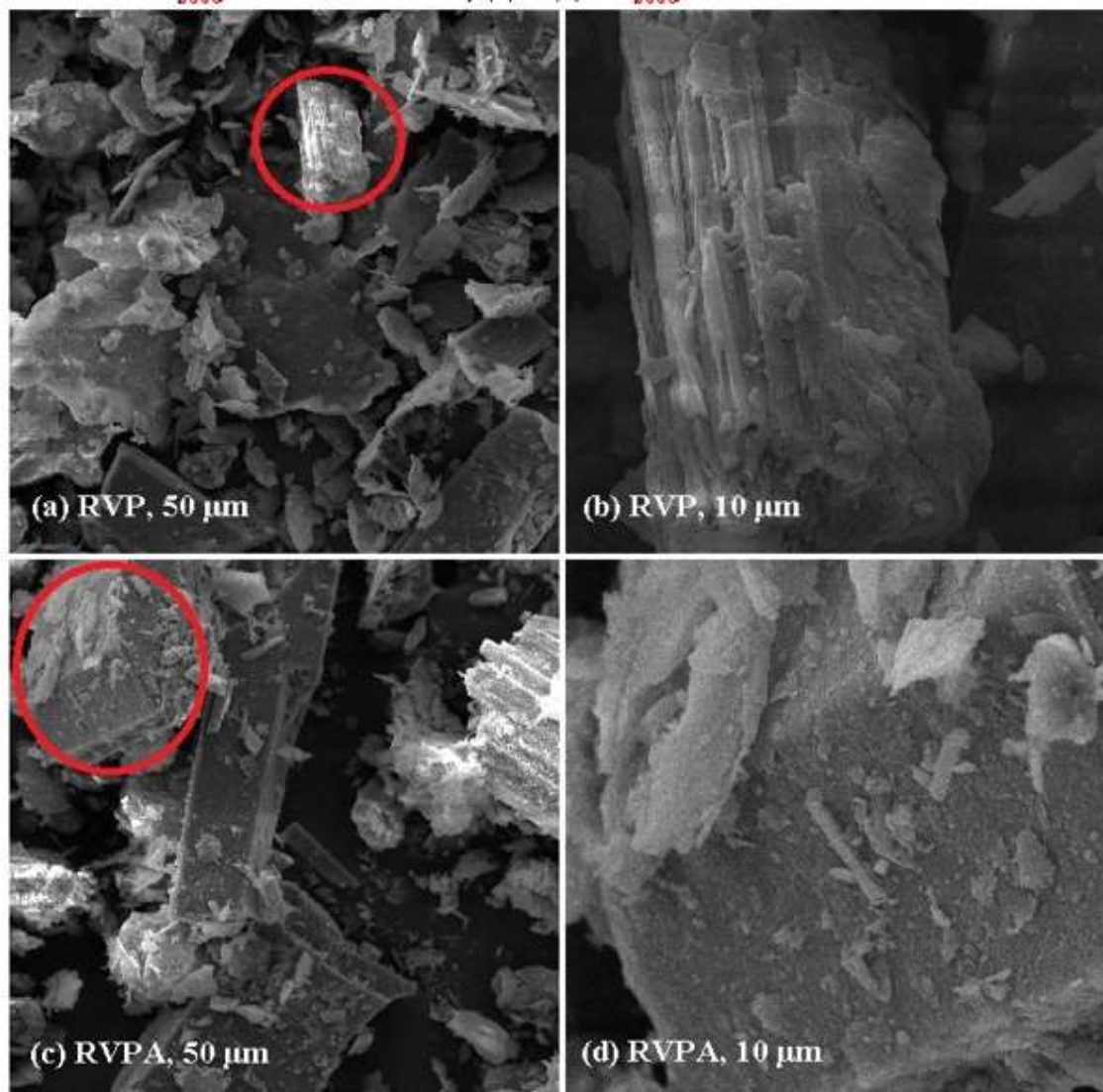
corroborando com os resultados encontrados na análise de DRX, além de apresentar uma característica mais esponjosa, e, portanto, menos densa, estando de acordo com os resultados obtidos na análise de densidade experimental. Características equivalentes foram encontradas por Huang et al. (2021) quando desenvolveram um fotocatalisador híbrido C_3N_4 /Vermiculita para degradar a tetraciclina.

Figura 22. Morfologias obtidas por MEV para os rejeitos RVR e RVRA: (a) e (c) 50 μm aumento de 1000x; (b) e (d) 10 μm , aumento de 5000x.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Figura 23. Morfologias obtidas por MEV para os rejeitos RVP e RVPA: (a) e (c) 50 μm , aumento de 1000x; (b) e (d) 10 μm , aumento de 5000x.

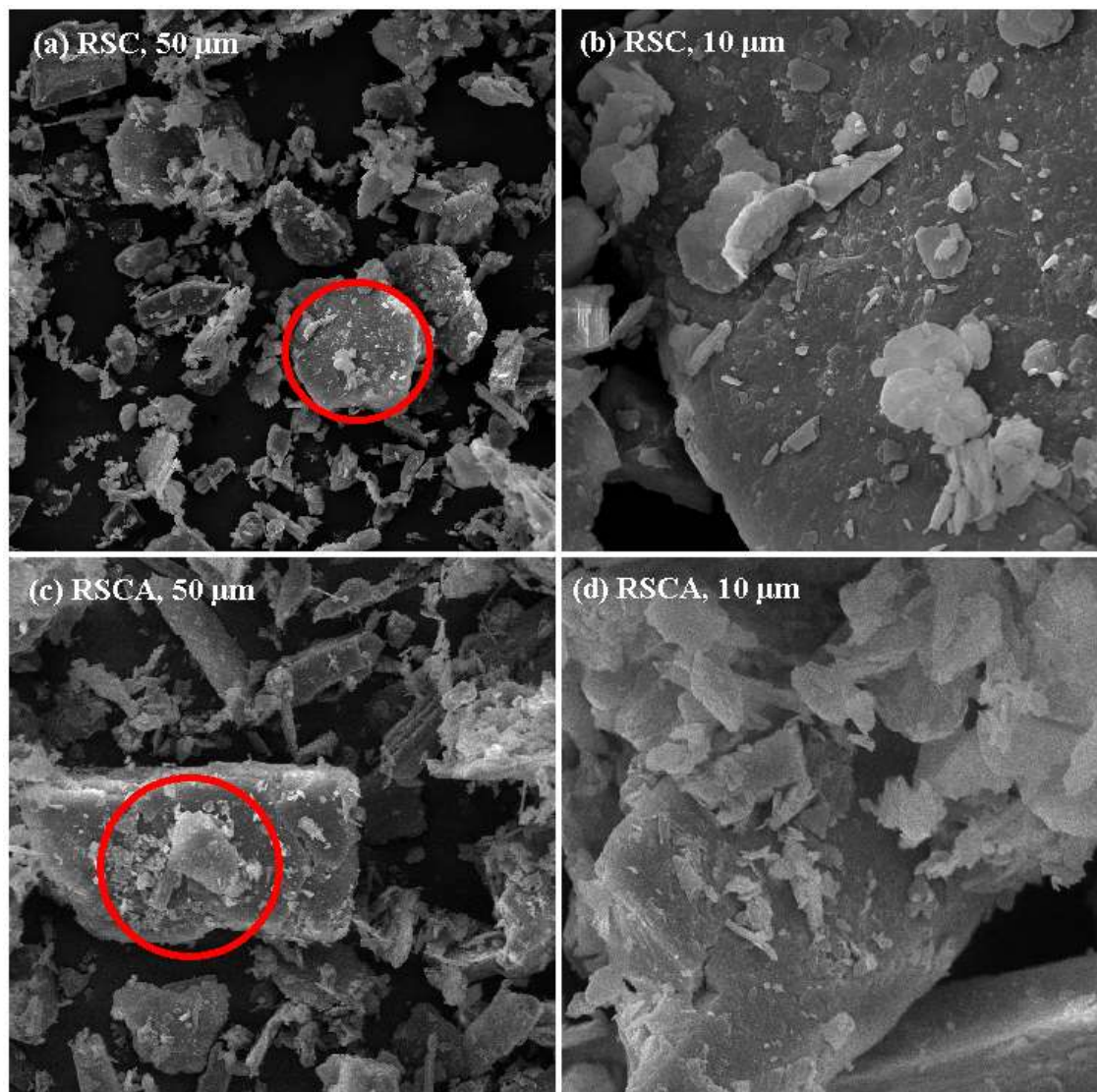


Fonte: Autoria própria, 2021.

Na Figura 24 está ilustrada a morfologia das partículas do resíduo de scheelita antes e após ativação ácida por meio de MEV. Observa-se nas micrografias que não houve mudança significativa na estrutura morfológica dos rejeitos de scheelita antes e após ativação ácida. Ambos os rejeitos (RSC e RSCA) apresentaram partículas esféricas de menor diâmetro, mais irregulares e angulares, bem como aglomerados de partículas maiores com dimensões variáveis e formato mais arredondado, com arestas e vértices mais regulares. Geralmente, essas partículas maiores são formadas por aglomeração com a umidade presente devido à reatividade com o óxido de cálcio (CaO) proveniente da calcita. As partículas, em sua maioria, estão em formatos de cristais prismáticos, destacando alguns aglomerados esféricos de menor diâmetro, provavelmente precipitados

de calcita. As mesmas características também foram encontradas por Ramos (2021) e por Macedo (2021) quando estudaram a morfologia de amostras de resíduos de scheelita e pó de pedra visando entender suas características para aplicações em argamassas de revestimento.

Figura 24. Morfologias obtidas por MEV para os rejeitos RSC e RSCA: (a) e (c) 50 μm , aumento de 1000x; (b) e (d) 10 μm , aumento de 5000x.



Fonte: Autoria própria, 2021.

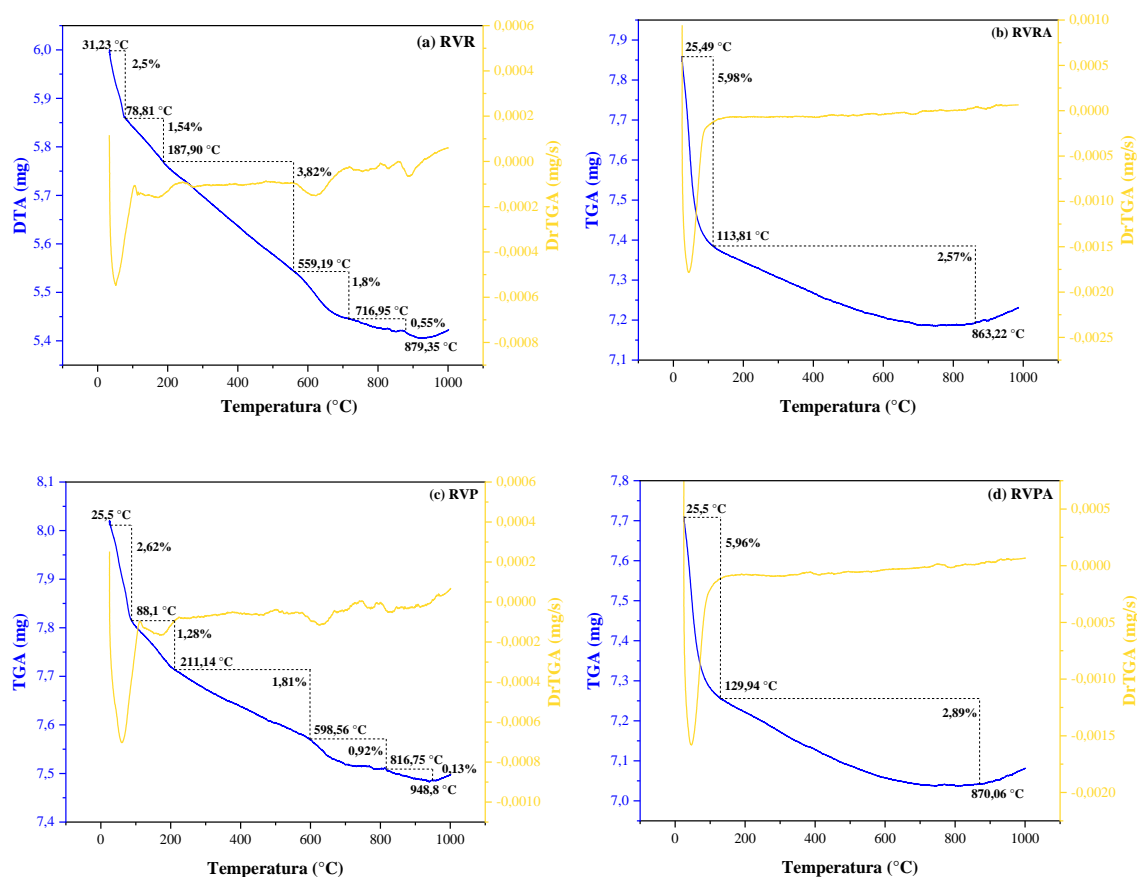
5.1.9 Análise termogravimétrica (TGA/DrTGA)

O estudo termogravimétrico (TGA e DrTGA) consiste em avaliar a resistência térmica de um catalisador e registrar continuamente a sua massa numa atmosfera

controlada à medida que a temperatura da amostra aumenta linearmente com o tempo. Além disso, é capaz de medir a quantidade e a decomposição de matéria orgânica presentes nos sólidos, investigar a influência da lixiviação ácida na estabilidade térmica dos mesmos e determinar as etapas de desidratação.

Na Figura 25 estão ilustrados os eventos observados a partir das curvas sobrepostas de TGA/DrTGA para os rejeitos de vermiculita, antes e após ativação ácida (RVR, RVRA, RVP e RVPA), a partir dos quais foi possível determinar as temperaturas (°C) de decomposição e as perdas de massa (mg.s⁻¹).

Figura 25. Curvas sobrepostas de TGA/DrTGA dos rejeitos: (a) RVR, (b) RVRA, (c) RVP e (d) RVPA.



Fonte: Autoria própria, 2021.

As curvas termogravimétricas dos rejeitos RVR (Figura 25 (a)) e RVP (Figura 25 (c)) indicam a ocorrência de 5 (cinco) eventos de perda de massa, sendo o primeiro de 2,50% para RVR e 2,62% para RVP referente à desidratação de água fisicamente adsorvida na superfície desse material através de ligações de hidrogênio na faixa de temperatura entre 25-90 °C. No segundo evento, a perda de massa de 1,54% para RVR e 1,28% para RVP, na faixa de temperatura de 75-215 °C está relacionado às pequenas

quantidades de água que ainda permanecem fisissorvidas entre as lamelas. Os 2 (dois) eventos levam a picos endotérmicos na curva DrTGA. No terceiro evento, observa-se 3,82% para RVR e 1,81% para RVP de perda de massa, na faixa de 180-600 °C, relacionada à presença de matéria orgânica residual. No quarto e quinto evento, a perda de massa de 1,80 e 0,55% para RVR e 0,92 e 0,13% para RVP, respectivamente, se atribui a desidroxilação da vermiculita, ou seja, a perda de grupos silanóis (Si-O) que estão covalentemente incorporados na sua rede cristalina, alterando a estrutura da rede inorgânica.

Na literatura, há alguns trabalhos reportando a estabilidade térmica de argilominerais, mais especificamente a vermiculita, como por exemplo, o estudo feito por Feng et al. (2021) reportaram que a vermiculita natural utilizada em seu estudo possui 4 (quatro) regiões de perdas de massa em faixas de temperaturas distintas, a saber, a perda que ocorreu até 112 °C foi atribuída à desidratação da água fisicamente adsorvida na superfície, a qual não está em contato com os cátions interlamelares. Entre 112 a 193 °C, a perda foi atribuída à desidratação de água coordenada aos cátions na região interlamelar. Já no estágio de 193 a 794 °C a água passou a se desprender dos hidratos iônicos interlaminares de vermiculita. No último estágio, acima de 794 °C ocorreu a desidroxilação da água de hidroxila.

As curvas dos rejeitos RVRA (Figura 25 (b)) e RVPA (Figura 25 (d)), apresentaram similaridade em seus patamares, possuindo somente 2 (dois) eventos de perda de massa. O primeiro evento de 5,98% para RVRA e 5,96% para RVPA, entre 25-130 °C indica um aumento de moléculas de água fisissorvidas na superfície e no espaço interlamelar desses sólidos, estando o aumento de perda de massa associado ao processo de lixiviação que proporcionou um aumento na área superficial e conseqüentemente a formação de novos sítios ácidos de Bronsted. No segundo evento, a perda de massa de 2,57% para RVRA e 2,89% para RVPA, na faixa de temperatura entre 130-870°C é atribuída à condensação dos grupos silanóis livres em decorrência da liberação de moléculas de água anteriormente fisissorvidas e da formação de novos grupos siloxano (Si-O-Si) na estrutura final desses rejeitos, ambos os eventos formaram picos endotérmicos na curva DrTGA.

Wegrzyn et al. (2018), em seu estudo com a vermiculita ativada com ácido nítrico (HNO₃) em diferentes concentrações, reportaram que há somente 2 (duas) regiões de perda de massa nesses materiais após a ativação ácida, na faixa de até 200 °C, atribuída à desidratação de água fisicamente adsorvida e na faixa de temperatura em torno de 500 a

700 °C relacionada à perda de água nas intercamadas e a sinterização de sílica amorfa. Segundo esses autores, não se evidencia perda de água ligada aos cátions intercamadas, pois suas espécies intercalares foram em sua maioria removidas.

Com a finalidade de uma melhor visualização concernente às perdas de massa apresentadas pelos 4 (quatro) rejeitos analisados, procurou-se compilar na Tabela 16 os valores de perda de massa e o intervalo em que ocorreram, além da perda total obtida. Uma vez que o comportamento térmico destes, quando submetidos a uma rampa de aquecimento, apresentou perdas evidentes, como demonstram as curvas de TGA e DrTGA sobrepostas apresentadas.

Tabela 16. Dados de perdas de massa obtidas de termogravimetria (TGA/DrTGA) para os rejeitos de vermiculita.

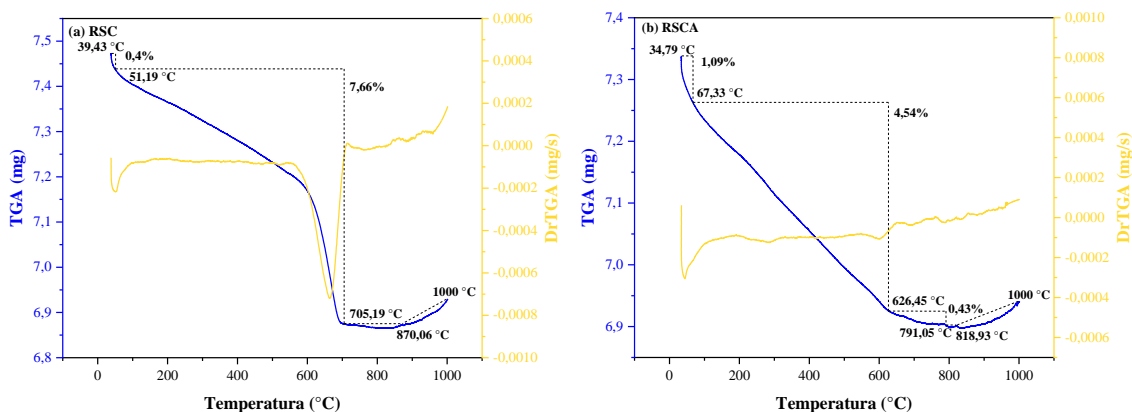
Rejeitos	Eventos	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Perda de massa total (%)
RVR	I	2,50	31,23 - 78,81	10,21
	II	1,54	78,81 - 187,90	
	III	3,82	187,90 - 559,19	
	IV	1,80	559,19 - 716,95	
	V	0,55	716,95 - 879,35	
RVRA	I	5,98	25,49 - 113,81	8,55
	II	2,57	113,81 - 863,22	
RVP	I	2,62	25,50 - 88,10	6,76
	II	1,28	88,10 - 211,14	
	III	1,81	211,14 - 598,56	
	IV	0,92	598,56 - 816,75	
	V	0,13	816,75 - 948,80	
RVPA	I	5,96	25,50 - 129,94	8,85
	II	2,89	129,94 - 870,06	

Fonte: Autoria própria, 2021.

Conforme as análises das curvas TGA/DrTGA, observou-se através dos dados ilustrados na Tabela 16 que todos os rejeitos analisados apresentaram uma pequena variação em suas respectivas massas em função do tempo e temperatura programados. Sendo as maiores perda de massa de 5,98% e 5,96%, referente aos rejeitos ativados (RVRA e RVPA), reafirmando sua relação com a desidratação da água adsorvida fisicamente na superfície desses rejeitos decorrente do processo de lixiviação ácida.

O comportamento térmico dos rejeitos de scheelita, antes e após o tratamento ácido, pode ser avaliado a partir da análise termogravimétrica (TGA) e de sua derivada (DrTGA). Na Figura 26 (a) e (b), encontram-se ilustradas as curvas TGA/DrTGA referentes a RSC e RSCA, respectivamente.

Figura 26. Curvas sobrepostas de TGA/DrTGA dos rejeitos: (a) RSC e (b) RSCA.



Fonte: Autoria própria, 2021.

De maneira geral, para ambos os rejeitos (RSC e RSCA) foi observado o mesmo perfil das curvas sobrepostas de TGA/DrTGA. Além de 2 (dois) eventos térmicos similares. O primeiro evento (endotérmico) ocorreu na faixa de 34 a 68 °C, correspondendo à eliminação de água livre que se encontra adsorvida na superfície desses resíduos através de ligações de hidrogênio, apresentando uma perda de massa de 0,40% para RSC e 1,09% para RSCA. O segundo evento, também endotérmico, ocorreu para ambos os rejeitos na faixa de 50 a 705 °C, observando-se uma perda de massa de 7,66% e 4,54% para RSC e RSCA, respectivamente, referindo-se a perda de água associada com as reações de desidroxilação, ou seja, eliminação dos radicais OH^- dos hidróxidos presentes. Para o RSCA ocorreu, ainda, um terceiro evento na faixa de 620 a 791 °C, provavelmente associado à perda de grupos silanóis incorporados na estrutura desse rejeito.

Observa-se ainda a presença de 2 (dois) picos exotérmicos em ambos os rejeitos, o primeiro na faixa de 800 °C correspondendo à decomposição de óxidos e o segundo na faixa de 1000 °C associado à cristalização de fase amorfa ou formação de fases vítreas.

Esses resultados foram semelhantes aos encontrados por Souza et al. (2021) em seu estudo com resíduo de scheelita e cinza da casca de arroz para fabricação de agregados leves utilizados na construção civil. Eles relataram a maior perda de massa no resíduo da scheelita na região entre 440 e 680 °C, estando associado à desidroxilação de minerais.

Na Tabela 17 estão descritos os valores de perda de massa, a quantidade de eventos, bem como o intervalo de temperatura em que ocorreram.

Tabela 17. Dados de perdas de massa obtidas de termogravimetria (TGA/DrTGA) para os rejeitos de scheelita.

Rejeitos	Eventos	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Perda de massa total (%)
RSC	I	0,40	39,43 - 51,19	8,06
	II	7,66	51,19 - 705,19	
RSCA	I	1,09	34,79 - 67,33	6,06
	II	4,54	67,33 - 626,45	
	III	0,43	626,45 - 791,05	

Fonte: Autoria própria, 2021.

Observou-se na Tabela 17 que os rejeitos estudados apresentaram uma pequena variação em suas respectivas massas entre os eventos, visto que não foi verificado elevados valores de perda de massa, sendo a maior referente à amostra RSC de apenas 8,06%. Assim, ambas os rejeitos avaliados podem ser caracterizados como estáveis, ou seja, não apresentaram variação significativa em suas respectivas massas em função do tempo e temperatura programados.

5.2 Rendimento do Óleo da Amêndoa da Macaúba (OAM)

Após o processo de extração e centrifugação do óleo da amêndoa da macaúba, calculou-se o rendimento do teor de óleo através da razão entre a massa do óleo e a massa da amêndoa. O rendimento obtido para o OAM foi de 46,50%. Este valor está dentro do limite de 46 a 58% relatado por Rettore e Martins (1983). Uma forma de se aumentar o rendimento obtido seria utilizar uma prensa específica que possibilitasse menos desperdício durante o procedimento de prensagem da amêndoa.

5.3 Resultados das Análises Físico-Químicas do Óleo da Amêndoa da Macaúba (OAM) e do Óleo de Fritura Residual (OFR)

As caracterizações físico-químicas do óleo da amêndoa da macaúba (OAM) extraído por prensagem e do óleo de fritura residual (OFR) coletado são fatores muito importantes para atestar a qualidade dessas matérias-primas. Na Tabela 18 encontram-se os valores experimentais dos parâmetros do índice de acidez, índice de iodo e densidade desses óleos estudados para conversão em biodiesel por catálise heterogênea.

Tabela 18. Análises físico-químicas do OAM extraído por prensagem e do OFR coletado.

Óleos	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Índice de iodo (g de I ₂ /g)	Densidade (Kg.m ⁻³)
OAM	1,11	40,40	913
OFR	6,39	48,22	916

Fonte: Autoria própria, 2021.

O cálculo do índice de acidez é fundamental para o controle de qualidade da matéria-prima que será utilizada para a síntese de biodiesel, ele revela o estado de conservação do óleo. De acordo com os dados da Tabela 18 o valor do índice de acidez foi de 1,11 mg de KOH/g para o OAM, o qual, assim, corresponde a um óleo de baixo teor de acidez, o que era esperado devido a proteção proporcionada pelo endocarpo da amêndoa, garantindo a não exposição deste óleo ao solo e ao ar atmosférico rico em umidade e microrganismos, além da radiação solar, fatores que aceleram os processos de degradação. Portanto, adequado para catálise das reações de biodiesel, estando próximo ao valor encontrado nos trabalhos de Batista et al. (2019) quando estudaram o monitoramento da composição do óleo da amêndoa da macaúba por prensagem visando aplicação em biodiesel e Silva, Cardoso e Pasa (2016) quando estudaram o óleo da amêndoa da macaúba visando a síntese e caracterização de biodiesel com diferentes álcoois, os quais obtiveram em seus estudos para o índice de acidez 4,05 e 1,16 mg de KOH/g, respectivamente.

Para o OFR o valor do índice de acidez foi de 6,39 mg de KOH/g, a explicação para tal valor está associada a procedência desta matéria-prima. De acordo com Moretto e Fett (1998) a decomposição de glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz e a rancificação é quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. Desse modo, por ter sido adquirido de pastelarias (e isto engloba outros setores, como restaurantes e lanchonetes, entre outros) onde existe uma alta rotatividade das preparações e o atendimento é intermitente, segundo Camilo et al. (2010) o sistema de fritura se torna descontínuo e, portanto, mais destrutivo, causando a formação de peróxidos e sua decomposição durante ciclos de resfriamento e reaquecimento, em consequência da maior absorção de oxigênio durante o resfriamento do óleo, favorecendo as reações oxidativas. Resultados semelhantes para o índice de acidez do óleo de fritura foram encontrados por Camilo et al. (2010) quando utilizaram o óleo de fritura residual proveniente de bares, restaurantes e lanchonetes para avaliar sua qualidade, obtendo 9,10 mg de KOH/g.

Em relação ao índice de iodo, tem-se que, por seu intermédio, se determina o grau de insaturação de óleos. O valor encontrado para o OAM foi de 40,40 g I₂/100g de amostra, estando de acordo com o valor 36,43 g I₂/100g encontrado por Silva, Cardoso e Pasa (2016). Para o OFR o valor do índice de iodo foi de 48,22 g I₂/100g de amostra, estando próximo ao valor de 82,43 g I₂/100g encontrado por Marins e Santos (2017) quando realizaram o pré-tratamento do óleo de fritura residual para produção de biodiesel. O grau de insaturação não tem seu valor estipulado por legislações. O valor deve ser apenas anotado e utilizado para comparações futuras em análises com outras amostras. Segundo Farias (2011) valores discrepantes podem indicar algum tipo de alteração no processo.

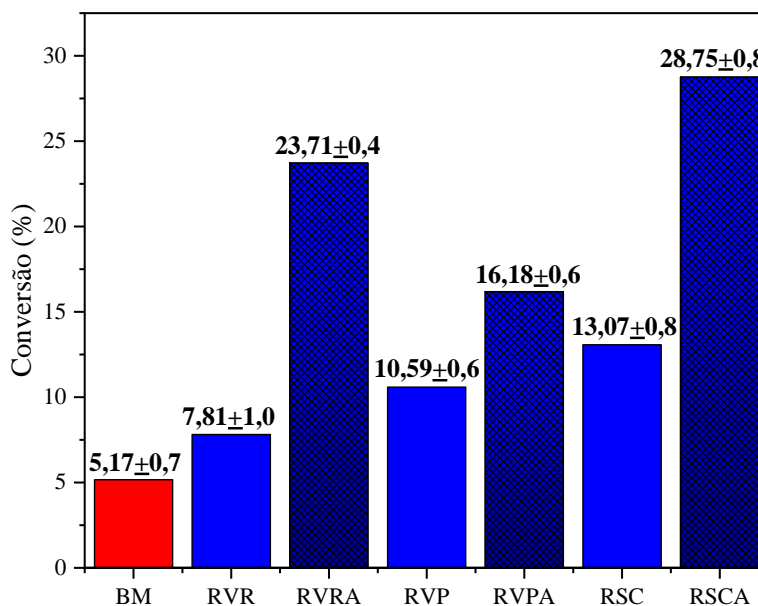
Em relação à densidade, tem-se que, por seu intermédio é possível medir o grau de concentração de massa em um determinado volume. O valor para o OAM foi de 913 Kg.m⁻³, estando de acordo com o valor de 920 Kg.m⁻³ encontrado por Silva, Cardoso e Pasa (2016). Para o OFR o valor da densidade foi de 916 Kg.m⁻³, valor semelhante foi encontrado por Froehner, Leithold e Lima (2007) quando estudaram a transesterificação de óleos vegetais, obtendo para densidade do óleo de fritura 880 Kg.m⁻³.

5.4 Testes catalíticos

Nas Figuras 27 e 28 estão ilustrados os resultados dos testes catalíticos obtidos nas reações de esterificação/transesterificação por intermédio da rota metálica do óleo extraído da amêndoa da macaúba (OAM) e do óleo de fritura residual (OFR), respectivamente, para obtenção de biodiesel, por catálise heterogênea, em que se fez uso dos rejeitos de vermiculita e scheelita, com e sem ativação ácida, como catalisadores alternativos.

As reações foram executadas a 180 °C com razão molar de 1:15 na presença de 2% de catalisador e tempo reacional de 1 hora, consideradas condições otimizadas quando do uso em outros estudos que testaram outras matérias-primas (Dantas et al., 2021), com a finalidade de selecionar o catalisador que se apresentou mais ativo e desse modo utilizá-lo em condições mais apropriadas.

Figura 27. Conversão do OAM em éster metílico alcançada com o uso dos rejeitos RVR, RVRA, RVP, RVPA, RSC e RSCA como catalisadores.



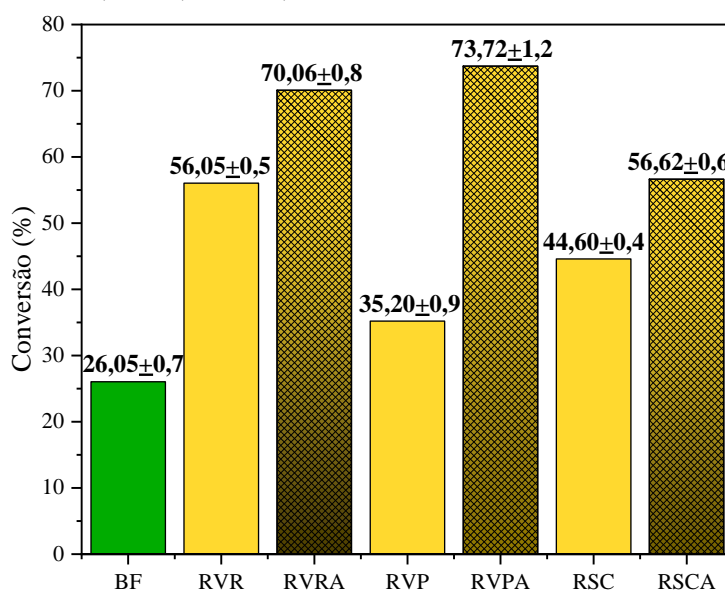
Fonte: Autoria própria, 2021.

De maneira geral, analisando os resultados referentes aos testes com o OAM (Figura 27) e com o OFR (Figura 28), percebe-se que todos os catalisadores apresentaram conversões significativas quando comparadas ao teste em branco, BM e BF (reação conduzida sem a presença de catalisador).

As conversões em ésteres das reações do OAM catalisadas por RVR, RVP e RSC aumentaram em 1,5; 2 e 2,5 vezes, respectivamente, quando comparadas ao teste BM. Para as reações catalisadas com RVRA, RVPA e RSCA o aumento na conversão em ésteres se mostrou mais expressivo quando comparado ao BM, apresentando 4,6; 3,2 e 5,6 vezes, nesta ordem.

O mesmo comportamento foi observado para as conversões em ésteres das reações com OFR. Ao utilizar os catalisadores RVR, RVP e RSC foi observado um aumento de 2,1; 1,3 e 1,7 vezes, respectivamente, na conversão quando comparada ao BF. Para as reações catalisadas com RVRA, RVPA e RSCA o aumento foi mais significativo, com conversões 2,7; 2,8 e 2,2 vezes, nesta devida ordem, superiores ao teste BF.

Figura 28. Conversão do OFR em éster metílico alcançada com o uso dos rejeitos RVR, RVRA, RVP, RVPA, RSC e RSCA como catalisadores.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Percebe-se também que, nas reações com OAM e OFR, os catalisadores RVRA, RVPA e RSCA apresentaram um melhor desempenho em conversão de 3; 1,5 e 2,2 vezes para OAM e 1,2; 2,1 e 1,3 vezes para o OFR, respectivamente, quando comparados aos seus pares RVR, RVP e RSC.

Lima (2013) relata que geralmente minerais naturais utilizados na catálise não apresentam propriedades catalíticas significativas. Porém, quando são tratados quimicamente produzem catalisadores com maior acidez e maior área superficial, dependendo do tipo de tratamento empregado.

Portanto, os melhores resultados para as reações com OAM e OFR foram obtidos quando se utilizaram os catalisadores ativados (RVRA, RVPA e RSCA), revelando que, muito embora os resultados em ésteres não estejam dentro dos limites mínimos regulados, os tratamentos com ácido clorídrico (HCl) elevaram a atividade desses catalisadores, melhorando seu desempenho na reação.

O rejeito testado como catalisador que demonstrou melhor desempenho na reação com OAM foi o rejeito RSCA, apresentando uma conversão de 28,75±0,8% (Figura 29). Quando comparada ao padrão brasileiro de qualidade do biodiesel, cujo teor mínimo de conversão em ésteres é de 96,5% estabelecido pela ANP o valor de tal conversão não é considerado significativo. No entanto, pode-se dizer que, para as condições empregadas nas reações, consideradas moderadas de acordo com a literatura (SHIN et al., 2012;

LEAL, 2013; DANTAS, 2016), o rejeito RSCA poderá ter a sua atividade catalítica melhorada quando da exploração de condições reacionais particularmente otimizadas.

Também, vale salientar, que se esperava uma melhor conversão em ésteres a partir do desempenho dos rejeitos RVRA ou RVPA por apresentarem um valor de área superficial de aproximadamente 5 vezes maior que a do rejeito RSCA, como relatado na análise textural por BET/BJH (Tabela 10 e 11). Entretanto, segundo Leal (2013) pode-se dizer que a atividade catalítica de um catalisador não é resultado apenas de sua alta área superficial, mas de vários outros fatores, como por exemplo, a forma e o tamanho de seus poros, o modo como estes estão distribuídos (proporcionando maior ou menor número de sítios ativos) e a sua forma granulométrica.

De acordo com os resultados ilustrados na Figura 30 o rejeito que apresentou como catalisador a melhor atividade na reação com o OFR foi o RVPA expressando uma conversão de $73,72 \pm 1,2\%$ em ésteres. Esse comportamento demonstra que quando submetidos a processos de tratamentos químicos, os argilominerais apresentam melhorias significativas nas suas propriedades catalíticas, muito provavelmente associadas ao aumento do número de sítios ácidos e conseqüentemente promovendo o aumento da sua área superficial. Porém, mesmo havendo uma significativa melhoria dessas propriedades para este rejeito, visualizadas através do expressivo aumento da conversão (2,1 vezes) quando comparada a sua forma sem qualquer tratamento (RVP), verifica-se que esta ainda não se encontra dentro do padrão estabelecido pela ANP (96,5 %) em relação ao teor de éster.

Posteriormente, de posse dos resultados alcançados e diante da constatação de que os rejeitos RSCA e RVPA exibiram uma maior eficiência na conversão em ésteres para o OAM e OFR, respectivamente, novos testes catalíticos adotando condições mais severas foram realizados, para avaliar agora o desempenho de ambos os catalisadores, sob diferentes condições de reação, cujos resultados estão representados graficamente na Figura 29 e na Figura 30. A metodologia para as reações severas foi adaptada dos estudos de Leal (2013) onde as reações foram executadas a uma temperatura de 200 °C, tempo reacional de 3 horas, razão molar 1:27, mantendo fixo apenas a quantidade de catalisador (2%), buscando uma otimização do processo e a melhoria nas conversões.

De acordo com Dantas (2016) o tipo e a quantidade que compõem as espécies da mistura para obtenção do biodiesel, tais como, óleo e álcool, estão intimamente relacionadas às variáveis independentes como o tempo e a temperatura. Desse modo, as

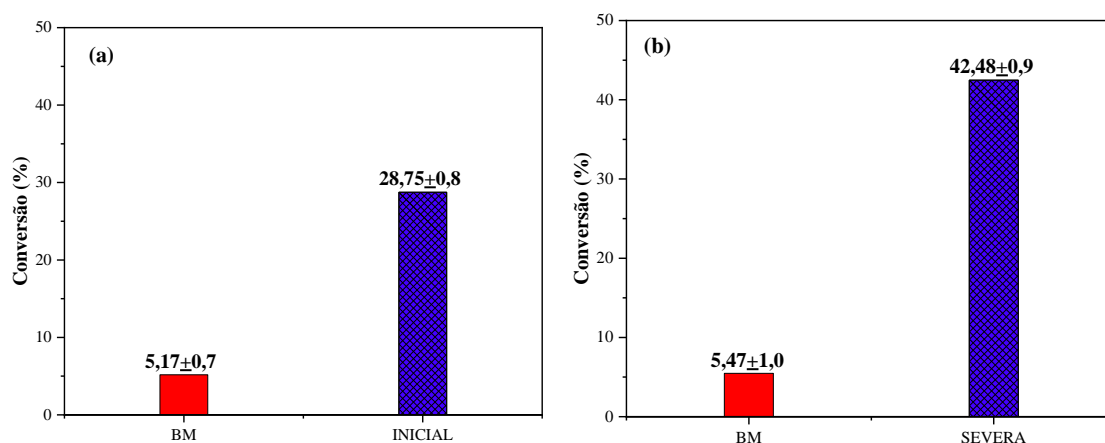
propriedades do produto final são fortemente influenciadas pelas condições reacionais envolvidas.

Então, a escolha dos novos parâmetros partiu da observação feita durante os experimentos, quando também se observou uma pequena formação de glicerina bruta como um coproduto reacional, que tendeu a dissolver-se no biodiesel, tornando mais difícil a separação entre produtos e coprodutos, podendo tal situação ter interferido na conversão dos ácidos graxos em ésteres. Desse modo, procurou-se solucionar este ocorrido experimental, aumentando a diluição do óleo em álcool, com a finalidade de eliminar a formação de glicerol e obter um produto mais isento de impurezas, e consequentemente com maiores conversões em ésteres.

Com relação ao aumento da temperatura e do tempo reacional, isto também partiu de observações feitas durante a vivência dos experimentos e de acordo com o princípio de L^ê Chatelier, visto que o aumento desses dois parâmetros favorece a formação de mais produtos e consequentemente irá propiciar em maiores valores de conversão.

Na Figura 29 (a) e (b) está ilustrado o comparativo entre o rendimento em termos da conversão em ésteres obtido na reação com OAM nas condições iniciais e severas, realizadas na ausência (teste em branco) e presença do catalisador RSCA.

Figura 29. Conversão do OAM em éster metílico alcançada com o uso do rejeito RSCA como catalisador: (a) Condições iniciais e (b) Condições severas.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Segundo Dantas et al. (2020) as reações de esterificação/transesterificação seguem o princípio de L^ê Chatelier. Então, percebe-se na Figura 29 (a) que ao comparar os resultados obtidos para a conversão em ésteres utilizando o OAM nas condições iniciais (razão molar de 1:15, 180 °C e 1 hora de reação) houve um aumento de 1,5 vezes

na conversão para as condições severas (Figura 29 (b)) (razão molar 1:27, 200 °C e 3 horas de reação), ambas catalisadas pela amostra RSCA.

Desse modo, é perceptível a influência dos parâmetros razão molar, temperatura da reação e tempo reacional. Pois, com o aumento da razão molar em 1,8 vezes, o acréscimo de 20 °C a temperatura da reação e com o prolongamento do tempo reacional por mais 2 horas na condição severa quando comparada a condição inicial, observou-se que o excesso de álcool deslocou o equilíbrio no sentido dos produtos, o aumento da temperatura diminuiu ainda mais a energia de ativação, aumentando a velocidade da reação e somados ao tempo mais prolongado da reação acarretou em uma melhor conversão em ésteres.

Na literatura alguns trabalhos reportam a influência dos parâmetros reacionais no processo de conversão em ésteres.

Leal (2013) quando avaliou o comportamento da amostra $ZnAl_2O_4$, sintetizada com glicina na base cerâmica, para condições reacionais moderadas (razão molar 1:6, temperatura de 150°C e tempo reacional de 1h) na transesterificação do óleo de soja, observou que as amostras apresentaram baixa atividade catalítica, alcançando um rendimento de apenas 5%, e que em condições mais severas (razão molar 1:27, temperatura de 200 °C e tempo reacional de 4h), esse rendimento subiu para 91,6%.

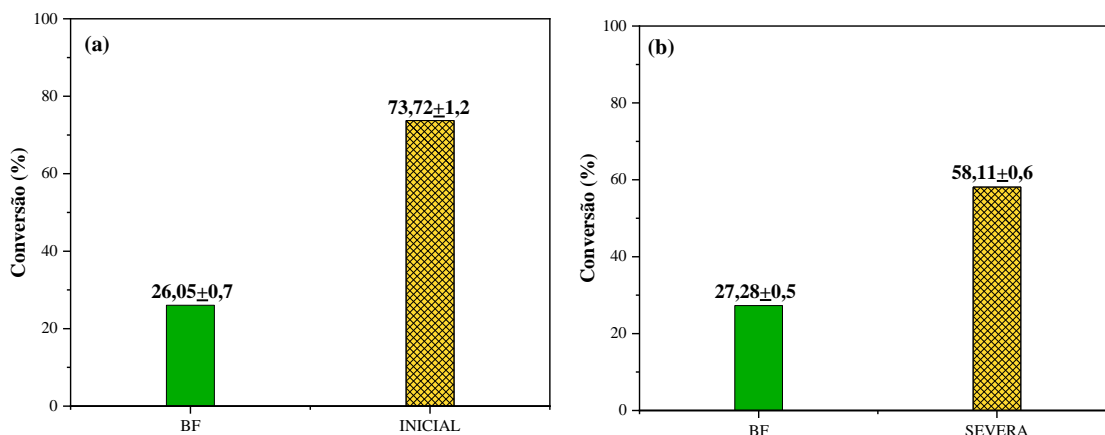
Lima (2013) quando avaliou o comportamento da vermiculita acidificada e impregnada com molibdênio para condições reacionais semelhantes a condição severa do presente estudo (razão molar 1:12, temperatura de 200 °C e tempo reacional de 4h) na transesterificação dos óleos de soja e algodão, observou uma conversão em ésteres de 44,43% e 50,26%, respectivamente.

Cutrim et al. (2019) quando avaliaram o comportamento da bentonita acidificada para condições reacionais semelhantes (razão molar 1:15, temperatura de 200 °C e tempo reacional de 4h) na transesterificação do óleo de algodão, observaram uma conversão em ésteres de aproximadamente 34%.

Ainda de acordo com a Figura 29 (b), observa-se que a amostra RSCA foi cataliticamente ativa para as condições mais severas estabelecidas nas reações com OAM, apresentando conversão de 7,8 vezes superior ao teste BM.

Na Figura 30 (a) e (b) está ilustrado o comparativo referente à conversão em ésteres para a reação com OFR em condições iniciais e severas realizadas na ausência (teste em branco) e presença do catalisador RVPA.

Figura 30. Conversão do OFR em éster metílico alcançada com o uso do rejeito RVPA como catalisador: (a) Condições iniciais e (b) Condições severas.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Observa-se que o catalisador RVPA apresentou conversão mais satisfatória na reação com OFR nas condições iniciais (Figura 30 (a)), podendo-se inferir que houve uma diferença de aproximadamente 1,2 vezes a favor desta condição em detrimento do resultado da conversão em ésteres nas condições severas (Figura 30 (b)). Segundo os autores Boz, Degirmenbasi e Kalyon (2015) e Dantas (2016), isto possivelmente ocorreu devido a dois motivos, o primeiro estando atrelado ao fato de que a água gerada a partir da esterificação dos ácidos graxos livres pode ter levado à hidrólise de triglicerídeos e reduzido a produção de biodiesel e o segundo é que o produto gerado na transesterificação dos triglicerídeos dos ácidos graxos livres em excesso levou a solubilização inadequada de ésteres com a glicerina, promovida pelo aumento do álcool. Neste caso, a glicerina tendeu a dissolver-se no biodiesel, aumentando a sua razão molar e tornando mais difícil o processo de separação.

Na Figura 30 (b), observa-se ainda que a amostra RVPA apresentou um aumento de 2,1 vezes na sua conversão para a condição severa quando comparada ao teste BF.

De modo geral, mesmo utilizando condições mais drásticas, os resultados não foram tão expressivos, ou seja, os rejeitos ainda não apresentaram atividades catalíticas consideráveis. Isto pode indicar, entre outros fatores, que apesar de os rejeitos apresentarem elevadas áreas superficiais, indicando que o tratamento ácido praticado foi bem-sucedido, eles possivelmente não constituem sítios químicos ativos acessíveis, ou em quantidades suficientes para promoção da catálise, sendo, com isto, necessário investigar outros tipos de ativação superficial em busca de um estado de ordenação favorável a catálise. Esta afirmação pode ser corroborada pelo reportado por Leal et al.

(2020) de que um efeito notável que tem sido especulado nos diferentes materiais é a forte dependência de propriedades sobre o estado de ordenação dos íons dentro da estrutura, em particular, a situação de distribuição dos cátions. A distribuição dos cátions na rede é fortemente influenciada pelo método empregado não só na síntese, mas também na preparação dos materiais, além de ser altamente sensível a tratamento térmico e químico, por exemplo.

Ademais, necessita-se explorar as variáveis independentes por meio de planejamento estatístico, e, com isto, oferecer proporções e quantidades adequadas para promover um ambiente reacional de afinidade, que propicie maior e melhor sinergia na mistura catalítica para produzir biodiesel utilizando esses rejeitos minerais que estão disponíveis em toneladas.

6. CONCLUSÕES

- A ativação com HCl foi eficiente para os rejeitos de vermiculita, pois modificou a estrutura e as suas propriedades, melhorando suas resistências térmicas e tornando-os menos densos. Além disto, foi possível observar uma redução na cristalinidade e no tamanho de cristalito, bem como um aumento significativo de 22 vezes para o rejeito RVRA e de 39,4 vezes para RVPA, em relação a área superficial dos rejeitos após ativação ácida, apresentando característica de materiais nanométricos;
- O rejeito da scheelita demonstrou resistência ao tratamento com HCl nas condições utilizadas pois não houve mudanças na sua estrutura, apresentando apenas pequenas mudanças em sua morfologia;
- As mudanças observadas na estrutura e na morfologia de todos os rejeitos após o tratamento ácido (RVRA, RVPA e RSCA) contribuíram para o aumento nas conversões catalíticas;
- Nas condições iniciais, todos os catalisadores apresentaram melhores conversões quando comparados aos seus respectivos testes em branco e os rejeitos ativados apresentaram melhores conversões quando comparadas com seus rejeitos sem qualquer tratamento. Os catalisadores RSCA e RVPA se mostraram cataliticamente mais ativos quando se utilizou o OAM e OF, respectivamente;
- Nas condições severas os rejeitos RSCA e RVPA também se mostraram cataliticamente ativos quando comparados aos seus respectivos testes em branco;
- Os resultados catalíticos não se mostraram relevantes, possivelmente porque os catalisadores não dispõem de quantidades suficientes de sítios químicos acessíveis, necessitando de aprofundamento em relação ao seu tratamento químico e condições reacionais;
- As análises físico-químicas realizadas no OAM e no OFR demonstraram boas condições para a síntese do biodiesel, e apesar do OFR ter apresentado acidez elevada não foi necessário realizar uma segunda neutralização.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar o ataque químico nos rejeitos de vermiculita e de scheelita com outros ácidos ou bases em outras concentrações;
- Proceder com testes de acidez/basicidade dos rejeitos com e sem ativação química;
- Realizar um planejamento experimental alterando as variáveis: tempo, razão molar, temperatura e quantidade de catalisador, para avaliar as melhores condições das conversões em ésteres;
- Realizar testes de impregnação utilizando o rejeito de vermiculita e de scheelita como suporte catalítico;
- Estudar a reutilização e o ciclo de vida dos catalisadores residuais;
- Estudar os sítios químicos presentes nos rejeitos de vermiculita e de scheelita.

REFERÊNCIAS

ABREU, J. A. D. P.; BASSOTTO, L. C. Desempenho entre motores ciclo diesel: utilização de óleo diesel e biodiesel. *Múltiplos Acessos*, v. 6, n. 1, p. 171-185, 2021.

AMARAL, F. P. Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart]. 66f. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2007.

AMPESE, L. C.; BULLER, L. S.; MYERS, J.; TIMKO, M. T.; MARTINS, G.; FORSTER-CARNEIRO, T. Valorization of Macaúba husks from biodiesel production using subcritical water hydrolysis pretreatment followed by anaerobic digestion. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 4, p. 105656, 2021.

ANDRADE, J. M. D. Perdas de qualidade e contaminação do solo em mina de scheelita no semiárido tropical. 47f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

ANM, Agência Nacional de Mineração. Tungstênio. Disponível em: <<https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-brasileiro-mineral-2000/tungstenio/view>>. Acesso em 10 de setembro de 2021.

ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim Mensal do Biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em 06 de novembro de 2021.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 11.097/2005. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em 06 de novembro de 2021.

ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 30/2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em 06 de novembro de 2021.

ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 45/2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em 06 de novembro de 2021.

ARAUJO, A. L. D.; FRANÇA, M. D. L. X. D.; BARROS, S. V. A.; DANTAS, G. C. B.; NEVES, G. D. A. Poder de mitigação da cinza de casca de arroz ao ataque por sulfatos em argamassas confeccionadas com resíduos de scheelita. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 26, 2021.

BARRICHELLO, N. J.; FARO, A. C. J. Caracterização de catalisadores. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, p. 111, 1995.

BATISTA, C. E. D.; FABRIS, J. D.; CALVACANTE, L. C. D.; FERRAZ, V. P.; ANDRADE, B. C., ARDISSON, J. D. DAMASCENO, S. M. Monitoramento da composição em ésteres do biodiesel do óleo de amêndoa da macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart.) em contato direto com o aço carbono e o aço carbono galvanizado. *Química Nova*, v. 42, p. 387-396, 2019.

BOZ, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D. M. Esterification and transesterification of waste cooking oil over Amberlyst 15 and modified Amberlyst 15 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 165, p. 723–730, 2015.

BRIÃO, G. V.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Dysprosium adsorption on expanded vermiculite: Kinetics, selectivity and desorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 630, p. 127616, 2021.

CAMILO, V. M. A.; ALMEIDA, D. T.; ARAUJO, M. D. P. N.; CARDOSO, L. A.; ANDRADE, J. C.; BONELLI, M. Avaliação da qualidade de óleos e gorduras de fritura em bares, restaurantes e lanchonetes. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v. 69, n. 1, p. 91-98, 2010.

CANAKCI, M. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 183-190, 2007.

CETEM, Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia. Rochas & minerais industriais: usos e especificações. 2º ed. Rio de Janeiro: CETEM/MC, 2008.

CHAÑI-PAUCAR, L. O.; OSORIO-TOBÓN, J. F.; JOHNER, J. C.; MEIRELES, M. A. A comparative and economic study of the extraction of oil from Baru (*Dipteryx alata*) seeds by supercritical CO₂ with and without mechanical pressing. *Heliyon*, v. 7, n. 1, p. 5971, 2021.

CHAARI, I.; MEDHIOUB, M.; JAMOUSSE, F.; HAMZAOU, A. H. Acid-treated clay materials (Southwestern Tunisia) for removing sodium leuco-vat dye: Characterization, adsorption study and activation mechanism. *Journal of Molecular Structure*, v. 1223, p. 128944, 2021.

CHMIELARZ, L.; WOJCIECHOWSKA, M.; RUTKOWSKA, M.; ADAMSKI, A.; WEGRZYN, A.; KOWALCZYK, A.; DUDEK, B.; BORON, P.; MICHALIK, M.; MATUSIEWICZ, A. Acid-activated vermiculite as catalysts of the DeNO_x process. *Catalysis Today*, v. 191, p. 25-31, 2012.

CHUELUECHA, N.; KAEWCHADA, A.; JAREE, A. Biodiesel synthesis using heterogeneous catalyst in a packed-microchannel. *Energy Conversion and Management*, v. 141, p. 145-154, 2017.

CICONINI, G. Caracterização de frutos e óleo de polpa de macaúba dos biomas Cerrado e Pantanal do estado de Mato Grosso do Sul, Brasil. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Católica Dom Bosco. Mato Grosso do Sul, 2012.

COELHO, F. D. L. L.; SANTOS, I. O.; PAIXÃO, D. C.; LHAMAS, D. E. L.; RODRIGUES, G.; SUFFREDINI, D. F. P. Medeiros, A. C. G. Produção de biodiesel de óleo de fritura residual em um módulo didático de biodiesel. *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 5, p. 28844-28851, 2020.

COLOMBO, C. A.; BERTON, L. H. C.; DIAZ, B. G.; FERRARI, R. A. Macauba: a promising tropical palm for the production of vegetable oil. *Oilseeds e fats Crops and Lipids*, v. 25, n. 1, 2018.

COSTA, A. C. F. M.; DANTAS, J. Nanomateriais cerâmicos por reação de combustão. Belo Horizonte - MG: Poisson, 2021. ISBN: 978-65-5866-149-8; DOI: 10.36229/978-65-5866-149-8.

CVEJN, D.; MARTAUSOVÁ, I.; MARTAUS, A.; PRECH, J.; VESELY, O.; ČEJKA, J.; MARTÍNEK, R. Vermiculites catalyze unusual benzaldehyde and dioxane reactivity. *Catalysis Today*, v. 366, p. 218-226, 2021.

DANTAS, J. Avaliação do desempenho e reuso do catalisador nanomagnético $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na produção de biodiesel. 180f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Paraíba, Brasil, 2016.

DANTAS, J. Síntese e avaliação do desempenho de catalisadores a base de ferritas Ni-Zn dopada com Cobre na reação de transesterificação de óleo vegetal em biodiesel. 127f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, 2012.

DANTAS, J.; LEAL, E.; MAPOSSA, A. B.; PONTES, J. R. M.; FREITAS, N. L.; FERNANDES, P. C. R.; COSTA, A. C. F. M. Biodiesel production on bench scale from different sources of waste oils by using NiZn magnetic heterogeneous nanocatalyst. *International Journal of Energy Research*, v. 45, ed. 7, p. 10924-10945, 2021. <https://doi.org/10.1002/er.6577>.

DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized in pilot-scale. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 1, p. 3026-3042, 2020.

DANTAS, J.; MORAIS, J. R. F.; VIEIRA, G. J. L.; FERNANDES, P. C. R.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L. Estudo da Síntese de Bioquerosene a partir de Ésteres de Óleos e Gorduras Residuais: Esterificação via Metanólise com Nanocatalisador de MO suportado em Al_2O_3 . In: I Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para Aviação (RBQAV), Natal/RN, p. 01-041, 2019.

DANTAS, J.; LEAL, E.; MAPOSSA, A.; CORNEJO, D.; COSTA, A. Magnetic nanocatalysts of $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ doped with Cu and performance evaluation in transesterification reaction for biodiesel production. *Fuel*, v. 191, p. 463-471, 2017.

DANTAS, J.; SANTOS, J. R. D.; CUNHA, R. B. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Use of Ni-Zn ferrites doped with Cu as catalyst in the transesterification of soybean oil to methyl esters. *Materials Research*, v. 16, p. 625-627, 2013.

DANTAS, J.; LEAL, E.; COSTA, A. C. F. M. *Insight* para a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como uma potencial aplicação na produção de biodiesel comercial. Poisson, Cap. 2, p. 37-68, 2021a. In: Nanomateriais cerâmicos por reação de combustão. Organização por Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa e Joelda Dantas - Belo Horizonte/MG: Poisson, 2021. ISBN: 978-65-5866-149-8, DOI: 10.36229/978-65-5866-149-8.

DIAS, R. T. V.; ARAÚJO, S. N. R.; MEIRA, A. S.; NETO, J. P. L. Resíduo de vermiculita na resistência à compressão em argamassas de revestimento. semana oficial de engenharia e agronomia. 75. 2018, Maceió. Anais. Maceió: CONTECC, 2018.

DONG, L.; JIAO, F.; QIN, W.; ZHU, H.; JIA, W. New insights into the carboxymethyl cellulose adsorption on scheelite and calcite: adsorption mechanism, AFM imaging and adsorption model. Applied Surface Science, v. 463, p. 105-114, 2019.

DOOSTMOHAMMADI, A.; MONSHI, A.; SALEHI, R.; FATHI, M. H.; GOLNIYA, Z.; DANIELS, A. U. Bioactive glass nanoparticles with negative zeta potential. Ceramics International, v. 37, n. 7, p. 2311-2316, 2011.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Armazenamento e processamento da macaúba: Contribuições para manutenção da qualidade e aumento do rendimento de óleo da polpa. Brasília: EMBRAPA, 2018.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Macaúba: uma palmeira nativa na bioeconomia. 2021.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Oleaginosas potenciais do Nordeste para a produção de biodiesel. Campina Grande: EMBRAPA, 2007.

FARIAS, A. F. F. Avaliação da estabilidade do biodiesel de soja obtido da mistura de óleos e mistura em diferentes formulações. 109f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

FENG, J.; LIU, M.; MO, W.; SU, X. Heating temperature effect on the hygroscopicity of expanded vermiculite. Ceramics International, v. 47, p. 25373-25380, 2021.

FERNANDES, B. R. B. Aproveitamento dos finos de Scheelita utilizando concentração centrífuga e lixiviação ácida. 2011. 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

FERNÁNDEZ, I. A. C.; BARBOSA, A. E.; CORRÊA, A. G.; MARTÍN, J. G.; NAVAS, L. M. G.; MARTÍN, P. R. Life cycle analysis of macauba palm cultivation: A promising crop for biofuel production. Industrial crops and products, v. 125, p. 556-566, 2018.

FONSECA, J. M.; TELEKEN, J. G.; ALMEIDA, C. V.; SILVA, C. Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. Energy conversion and management, v. 184, p. 205-218, 2019.

FOUCAUD, Y.; CANEVESI, R. L. S.; CELZARD, A.; FIERRO, V.; BADAWI, M. Hydration mechanisms of scheelite from adsorption isotherms and ab initio molecular dynamics simulations. Applied Surface Science, v. 562, p. 150137, 2021.

GEEG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, surface and porosity, 2a Ed., Academic press, Londres, 1982.

GERAB, A. T. F. S. C. Utilização do resíduo grosso do beneficiamento da scheelite em aplicações rodoviárias. Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Química.

Instituto de Química. Centro de Ciências Exatas e da Terra. UFRN. Natal, RN, 106f. 2014.

GUIMARÃES, C. D. M. O. Desenvolvimento e caracterização de compósitos de resina epóxi carregados com rejeito de scheelita. 118f. Tese (doutorado em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2019.

HANKEN, R. B.; ARIMATEIA, R. R.; FARIAS, G. M.; AGRAWAL, P.; SANTANA, L. N.; FREITAS, D. M.; MELO, T. J. Effect of natural and expanded vermiculite clays on the properties of eco-friendly biopolyethylene-vermiculite clay biocomposites. *Composites Part B: Engineering*, v. 175, p. 107184, 2019.

HAZRAT, M. A.; RASUL, M. G.; KHAN, M. M. K.; ASHWATH, N.; RUFFORD, T. E. Emission characteristics of waste tallow and waste cooking oil based ternary biodiesel fuels. *Energy Procedia*, v. 160, p. 842-847, 2019.

HUANG, C.; ZHANG, S.; WANG, M.; XU, H.; LI, M.; SONG, B.; ZHANG, R. Construction of melem/g-C₃N₄/vermiculite hybrid photocatalyst with sandwich structure. *Applied Clay Science*, v. 213, p. 106242, 2021.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análises de alimentos. 4ª ed. (1ª Edição digital), 2008.

IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry, Handbook, v. 2, n° 2, 1976.

JOTHIRAMALINGAN, R.; WANG, M. K. Review of recent developments in solid acid, base, and enzyme catalysts (heterogeneous) for biodiesel production via transesterification. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 48, p. 6162-6172, 2009.

KARTIKA, I. A.; PONTALIER, P. Y.; RIGAL, L. Twin-screw extruder for oil processing of sunflower seeds: Thermo-mechanical pressing and solvent extraction in a single step. *Industrial crops and products*, v. 32, n. 3, p. 297-304, 2010.

KHAN, I. W.; NAEEM, A.; FAROOQ, M.; MAHMOOD, T.; AHMAD, B.; HAMAYUN, M.; SAEED, T. Catalytic conversion of spent frying oil into biodiesel over raw and 12-tungsto-phosphoric acid modified clay. *Renewable Energy*, v. 155, p. 181-188, 2020.

KIM, J.; DO, J. Y.; PARK, N. K.; HONG, J. P.; KANG, M. Adsorption/desorption behavior of carbonyl sulfide gas on Scheelite type MWO₄ adsorbent. *Separation and Purification Technology*, v. 207, p. 58-67, 2018.

KIRUBAKARAN, M.; ARUL, M. V. V. Eggshell as heterogeneous catalyst for synthesis of biodiesel from high free fatty acid chicken fat and its working characteristics on a CI engine. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 4, p. 4490-4503, 2018.

KLEIN, C.; DUTROW, B. Manual de ciências dos minerais. Tradução e revisão técnica por Rualdo Menegat. 23. ed. Bookman. 706p. 2012.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. X-ray diffraction procedures, New York: Wiley, 1962.

LEAL, E.; BASÍLIO, S. T.; DANTAS, J.; RICHA, P.; LIMA, R. C.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Structural, textural, morphological, magnetic and electromagnetic study of Cu doped NiZn ferrite synthesized by pilot-scale combustion for RAM application. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 11, p. 8100-8118, 2020.

LEAL, E. Efeito do combustível e da fonte de aquecimento na reação de combustão do $ZnAl_2O_4$ e avaliação do seu desempenho na produção de biodiesel por transesterificação. Tese (Tese de Doutorado) Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais. Universidade Federal de Campina Grande. 2013.

LI, J.; ZHAO, Z. Kinetics of scheelite concentrate digestion with sulfuric acid in the presence of phosphoric acid. *Hydrometallurgy*, v. 163, p. 55-60, 2016.

LI, T. T.; LIU, P.; WANG, H.; DAI, W.; WANG, J.; WANG, Z.; LIN, J. H. Preparation and characteristics of flexible polyurethane foam filled with expanded vermiculite powder and concave-convex structural panel. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 12, p. 1288-1302, 2021.

LIMA, E. G. Avaliação do desempenho da argila vermiculita como suporte e catalisador na reação de transesterificação dos óleos de soja de algodão. 95f. Dissertação (mestrado em Química), Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Campina Grande. 2013.

LIU, C.; NI, C.; YAO, J.; CHANG, Z.; WANG, Z.; ZENG, G.; XIAO, M. Hydroxypropyl amine surfactant: A novel flotation collector for efficient separation of scheelite from calcite. *Minerals Engineering*, v. 167, p. 106898, 2021.

LIU, S.; WU, P.; YU, L.; LI, L.; GONG, B.; ZHU, N.; YANG, C. Preparation and characterization of organo-vermiculite based on phosphatidylcholine and adsorption of two typical antibiotics. *Applied clay science*, v. 137, p. 160-167, 2017.

LIU, X.; XIONG, J.; CHEN, X.; LI, J.; HE, L.; SUN, F.; ZHAO, Z. Acidic decomposition of scheelite by organic sodium phytate at atmospheric pressure. *Minerals Engineering*, v. 172, p. 107125, 2021.

LOHSE, H. W. *Catalytic chemistry*. Vol. 60, No. 6, p. 491. LWW, 1945.[JD4]

LOURENÇO, V. A.; NADALETI, W. C.; VIEIRA, B. M.; LI, H. Investigation of ethyl biodiesel via transesterification of rice bran oil: bioenergy from residual biomass in Pelotas, Rio Grande do Sul-Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 144, p. 111016, 2021.

MA, T.; SUN, H.; PENG, T.; ZHANG, Q. Transformation process from phlogopite to vermiculite under hydrothermal conditions. *Applied Clay Science*, v. 208, p. 106094, 2021.

MACEDO, J. W. N. Argamassa de revestimento produzida a partir da substituição do agregado natural por resíduo de scheelita e pó de pedra. 94f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2021.

MAPOSSA, A. B.; DANTAS, J.; COSTA, A. C. F. M. Transesterification reaction for biodiesel production from soybean oil using NiZnFeO nanomagnetic catalyst: Kinetic study. *International Journal of Energy Research*, v. 1, p. 01-11, 2020.

MAPOSSA, A. B.; DANTAS, J.; DINIZ, V. C. S.; SILVA, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Síntese e caracterização do ferrosespínio $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$: avaliação de desempenho na esterificação metílica e etílica. *Cerâmica*, v. 63, p. 223-32, 2017.

MARINS, D. S.; SANTOS, M. E. Pré-tratamento do óleo residual de fritura para elevação de ph e diminuição de sólidos para a produção de biodiesel. *Revista da União Latino-americana de Tecnologia*, n. 5, p. 1-20, 2017.

MAROSZ, M.; KOWALCZYK, A.; CHMIELARZ, L. Modified vermiculites as effective catalysts for dehydration of methanol and ethanol. *Catalysis Today*, v. 355, p. 466-475, 2020.

MEDEIROS, B. A.; NEVES, G. A.; BARBOSA, N. P.; MENEZES, R. R. E FERREIRA, H. C. Mechanical properties of mortar produced with the replacement of natural sand by scheelite residue. *Cerâmica*, v. 65, p. 443-451, 2019.

MEDEIROS, M. Estudo de argamassas de revestimento com resíduo de scheelita. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2016.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. Vidya.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.

MELO, F. J. S. Uso de resíduos do caulim e da vermiculita como substrato para produção de mudas de mamoeiro. 2019. 47f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Horticultura Tropical) – Universidade Federal de Campina Grande, Pombal. 2019.

MIKOLAJCZYK, A.; GAJEWICZ, A.; RASULEV, B.; SCHAEUBLIN, N.; MAURER-GARDNER, E.; HUSSAIN, S.; LESZCZYNSKI, J.; & PUZYN, T. Zeta potential for metal oxide nanoparticles: A predictive model developed by a nano-quantitative structure-property relationship approach. *Chemistry of Materials*, v. 27, n. 7, p. 2400-2407, 2015.

MINERAÇÃO TOMAZ SALUSTINO. História – Mina Brejuí. Disponível em: <http://minabreju.com.br/site/>. Acesso em: 10 de Outubro de 2021.

MIRANDA, A. C.; SILVA FILHO, S. C.; TAMBOURGI, E. B.; CURVELO, S. J. C.; VANALLE, R. M.; GUERHARDT, F. Analysis of the costs and logistics of biodiesel production from used cooking oil in the metropolitan region of Campinas (Brazil). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 88, p. 373-379, 2018.

MOORE, J. W. Físico-química. 4. ed. americana. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, São Paulo-SP, p. 423, 1976.

MOREIRA, S. L. S.; IMBUZEIRO, H. M. A.; SILVERT, C.; DIETRICH, O. H. S.; PIMENTEL, L. D. FERNANDES, R. B. A. Above-and below-ground carbon

accumulation in cultivated macauba palm and potential to generate carbon credits. *Journal of Cleaner Production*, v. 265, p. 121628, 2020.

MORETTO, E; FETT, R. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos*. 1ª ed. São Paulo: Livraria varela, p. 149, 1998.

MOURA, C. V. R.; SILVA, B. C.; CASTRO, A. G.; MOURA, E. M.; VELOSO, M. E. C.; SITTOLIN, I. M.; ARAUJO, E. C. E. Caracterização físico-química de óleos vegetais de oleaginosas adaptáveis ao Nordeste Brasileiro com potenciais para produção de biodiesel. *Revista Virtual de Química*, v. 11, n. 3, p. 573-595, 2019.

MUNIR, M.; AHMAD, M.; SAEED, M.; WASEEM, A.; REHAN, M.; NIZAMI, A. S.; SULTRANA, S. Sustainable production of bioenergy from novel non-edible seed oil (*Prunus cerasoides*) using bimetallic impregnated montmorillonite clay catalyst. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 109, p. 321-332, 2019.

NASREEN, S.; NAFEES, M.; JAFFAR, M. M.; QURASHI, L. A.; TABRAIZ, S. Comparison and effect of Cinder supported with Manganese and Lanthanum oxide for biodiesel production. *international journal of hydrogen energy*, v. 42, n. 29, p. 18389-18396, 2017.

NAVARRO, G. R. B.; ZANARDO. A.; MONTIBELLER, C. C.; LEME, T. G. *Livro de referências de minerais comuns e economicamente relevantes: Inossilicatos*, 2017.

NUNES, A. A. Óleo de polpa da Macaúba (*acrocomia aculeate* (jacq) lood. Ex Mart) com alta qualidade: processo de refino e termoestabilidade. 127f. Dissertação (mestrado em biotecnologia) – Programa de pós-graduação em Biotecnologia, Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande-MS, 2013.

NUNES, B. R. P. Avaliação do uso da argila vermiculita como catalisador no processo de hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar. 139f. Tese (doutorado em Engenharia Química) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2015.

OLIVEIRA, L. H. Vermiculitas modificadas com derivados orgânicos contendo grupo mercaptopropil aplicadas como agentes antimicrobianos. 95f. Dissertação (mestrado em Química) - Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, 2017.

OLIVEIRA, J. L. F.; BATISTA, L. M.; SANTOS, N. A.; ARAÚJO, A. M.; FERNANDES, V. J.; ARAUJO, A. S.; GONDIM, A. D. Clay-supported zinc oxide as catalyst in pyrolysis and deoxygenation of licuri (*Syagrus coronata*) oil. *Renewable Energy*, v. 168, p. 1377-1387, 2021.

OLIVEIRA JR, J. M. D.; ANDRÉO FILHO, N.; CHAUD, M. V.; GONÇALVES, M. M.; ARANHA, N.; LIMA JR, J. R. D. Project and construction of an air pycnometer to characterization of pharmaceutical raw materials. *Química Nova*, v. 33, n. 6, p. 1384-1388, 2010.

ONEN, U.; ERCENK, E.; YILMAZ, S. An investigation about crystallization properties of vermiculite based machinable glass-ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, p. 125369, 2021.

PANDIT, P. R.; FULEKAR, M. H. Egg shell waste as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production: optimized by response surface methodology. *Journal of environmental management*, v. 198, p. 319-329, 2017.

PEREIRA, B. R. F. Mineração de scheelita no semiárido potiguar: avaliação da qualidade e percepção ambiental em áreas degradadas por esta atividade antrópica. 80f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

PETERSEN, R. R.; CHRISTENSEN, J. F.; JORGENSEN, N. T.; GUATAFSON, S.; LINDBJERG, L. A.; YUE, Y. Preparation and thermal properties of commercial vermiculite bonded with potassium silicate. *Thermochimica Acta*, v. 699, p. 178926, 2021.

PIGHILLI, A. L. M. T. Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catalise básica. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de engenharia agrícola, universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2007.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z. Do Óleo de Amendoim ao Biodiesel - Histórico e Política Brasileira para o Uso Energético de Óleos e Gorduras. *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 1, p. 39-51, 2017.

PROENÇA, B. D. S. G.; FIOROTO, P. O.; HECK, S. C.; DUARTE, V. A.; CARDOZO F., L.; FEIHRMANN, A. C.; BENETI, S. C. Obtention of methyl esters from macauba oil using egg shell catalyst. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 169, p. 288-296, 2021.

PUTRA, D. A.; NURSAFITRI, I. Synthesis and catalytic evaluation of hematite (α - Fe_2O_3) magnetic nanoparticles from iron sand for waste cooking oil conversion to produce biodiesel through esterification-transesterification method. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2019.

RABELLO, L. G.; RIBEIRO, R. C. A novel vermiculite/vegetable polyurethane resin-composite for thermal insulation eco-brick production. *Composites Part B: Engineering*, p. 109035, 2021.

RAMOS, E. B. R. Estudo da combinação de resíduo de scheelita, pó de pedra e manipueira com aglomerantes para produção de tijolos ecológicos. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2021.

RATTANAPHRA, D.; TEMRAK, A.; NUCHDANG, S.; KINGKAM, W.; PURIPUNYAVANICH, V.; THANAPIMMETHA, A.; SRINOPHAKUN, P. Catalytic behavior of La_2O_3 -promoted $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ in the simultaneous esterification and transesterification of palm oil. *Energy Reports*, v. 7, p. 5374-5385, 2021.

RETTORE, R.P.; MARTINS, H. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: Estudo das oleaginosas nativas de Minas Gerais, Projeto da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Belo Horizonte, v. 1, 1983.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de Biodiesel: Uma Proposta Contextualizada de Experimento para Laboratório de Química Geral. *Revista Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

RODRIGUES, A. C. C. Policy, regulation, development and future of biodiesel industry in Brazil. *Cleaner Engineering and Technology*, v. 4, p. 100197, 2021.

ROJAS-RAMÍREZ, R. A.; MACIEL, M. H.; ROMANO, R. C. O.; PILEGGI, R. G.; COELHO, A. C. V. Impacto do uso de resíduo de vermiculita no estado endurecido de argamassas. *Cerâmica*. v. 65, n. 373, p. 107-116, 2019.

ROSA, A. V.; ORDÓÑEZ, J. O. Chapter 13 – Biomass. *Fundamentals of Renewable Energy Processes (Fourth edition)*, p. 577-628, 2022.

ROY, T.; ÁGARWAL, A. K.; SHARMA, Y. C. A cleaner route of biodiesel production from waste frying oil using novel potassium tin oxide catalyst: A smart liquid-waste management. *Waste Management*, v. 135, p. 243-255, 2021.

SAEED, M.; MUNIR, M.; NAFEES, M.; SHAH, S. S. A.; ULLAH, H.; WASEEM, A. Synthesis, characterization and applications of silylation based grafted bentonites for the removal of Sudan dyes: Isothermal, kinetic and thermodynamic studies. *Microporous and mesoporous materials*, v. 291, p. 109697, 2020.

SANTIN, C. M.; MICHELIN, S.; SCHERER, R. P.; VALÉRIO, A.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V. Comparison of macauba and soybean oils as substrates for the enzymatic biodiesel production in ultrasound-assisted system. *Ultrasonics sonochemistry*, v. 35, p. 525-528, 2017.

SANTOS, P. T. A.; ARAÚJO, P. M. A. G.; SILVA, A. S.; SILVA, F. N.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação catalítica dos espinélios $ZnAl_2O_4$ e $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$ na transesterificação metálica do óleo de soja. *Cerâmica*. n. 61, p. 110-117, 2015.

SANTOS, R. C. M.; GURGEL, P. C.; PEREIRA, N. S.; BREVES, R. A.; MATOS, P. R. R.; SILVA, L. P.; LOPES, R. D. V. V. Ethyl esters obtained from pequi and macaúba oils by transesterification with homogeneous acid catalysis. *Fuel*, v. 259, p. 116206, 2020.

SANTOS, S. P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*; v. 3, 2 ed., São Paulo – Brasil, 1992.

SCARIOT, A.; LLERAS, E.; HAY, J. D. Reproductive biology of the palm *Acrocomia aculeata* in Central Brazil. *Biotropica*, v. 23, n. 1, p. 12-22, 1991.

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

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: Status and Opportunities. *Biommsand Bioenergy*., v. 4, n. 4, p. 227-242, 1993.

SHEN, L.; LI, X.; LINDBERG, D.; TASKINEN, P. Tungsten extractive metallurgy: A review of processes and their challenges for sustainability. *Minerals Engineering*, v. 142, p. 105934, 2019.

SHIN, H. Y.; AN, S. H.; SHEIKH, R.; PARK, Y. H.; BAE, S. Y. Transesterification of used vegetable oils with a Cs-doped heteropolyacid catalyst in supercritical methanol. *Fuel*, v. 96, p. 572-578, 2012.

SILVA C. A.; AZEDIAS, A. F.; SOUZA, R. P.; SILVA, G. C.; ATABANI, A. E. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 49, p. 1213-1220, 2015.

SILVA, F. N. D.; MOURA, T. F. B.; SILVA, A. S.; PALLONE, E. M. J. A.; COSTA, A. C. F. M. Preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de algodão. *Cerâmica*, v. 63, n. 367, p. 402-412, 2017.

SILVA, J. Q.; SANTOS, D. Q.; FABRIS, J. D.; HARTER, L. V. L.; CHAGAS, S. P. Light biodiesel from macaúba and palm kernel: Properties of their blends with fossil kerosene in the perspective of an alternative aviation fuel. *Renewable Energy*, v. 151, p. 426-433, 2020.

SILVA, L. N.; CARDOSO, C. C.; PASA, V. M. Synthesis and characterization of esters from different alcohols using Macauba almond oil to substitute diesel oil and jet fuel. *Fuel*, v. 166, p. 453-460, 2016.

SILVA, R. A. O.; SILVA, M. C. C.; SOUSA, H. R.; SILVA, M. G. O.; SANTOS, M. R. M. C.; BRANDIM, A. S. Prospecção tecnológica do uso de argila vermiculita como adsorvente de contaminantes oleosos em processo de produção do biodiesel. *Cadernos de Prospecção, UFBA*, v. 8, n. 3, p. 544-551, 2015.

SILVA, R. M. G.; ROCHA, J. L. A.; DIAS, V. B.; COSTA, R. C. D.; SANTOS, E. D. N. Influência do enxofre elementar adicionado em um resíduo da mineração visando à liberação de nutrientes no solo. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 26, p. 309-316, 2021.

SINGH, J.; BARGALE, P.C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. *Journal of food engineering*, v. 43, p. 75-82, 2000.

SOMBOON, T.; PHATCHANA, R.; TONGPOOTHORN, W.; SANSUK, S. A simple and green method for determination of ethanol in liquors by the conductivity measurement of the uncatalyzed esterification reaction. *LWT*, p. 112593, 2022.

SOUSA, L. D. A. D. Cinética de Liberação do Potássio em Rejeito de Mineração de Vermiculita Para o Fortalecimento do Solo. 58f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

SOUSA, L. S.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. Action of natural antioxidants on the oxidative stability of soy biodiesel during storage. *Fuel*, v. 288, p. 119632, 2021.

SOUZA, M. M.; ANJOS, M. A. S.; SÁ, M. V. V. A. Using scheelite residue and rice husk ash to manufacture lightweight aggregates. *Construction and Building Materials*, v. 270, p. 121845, 2021.

SOUZA, R. P. C.; VERCÍLIO, O. E.; SOUZA, B. M. P.; ANJOS, L. E. F.; SÁ, P. E. Técnicas de reciclagem de óleo residual de fritura: ressignificando a produção de sabão e vela. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 6, p. 64187-64197, 2021.

SOUZA, S. E. D. Estudo cinético da reação scheelita-ácido clorídrico.108f. Dissertação (Mestrado). Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande. 1983

STAWINSKI, W.; WEGRZYN, A.; MORDARSKI, G.; SKIBA, M.; FREITAS, O.; FIGUEIREDO, S. Sustainable adsorbents formed from by-product of acid activation of vermiculite and leached-vermiculite-LDH hybrids for removal of industrial dyes and metal cations. *Applied Clay Science*, v. 161, p. 6-14, 2018.

TAN, X.; ZHANG, H.; LI, H.; YANG, S. Electrovalent bifunctional acid enables heterogeneously catalytic production of biodiesel by (trans) esterification of non-edible oils. *Fuel*, v. 310, p. 122273, 2022.

USGS. US Geological Survey. Department of the Interior. Mineral Commodity Summaries. Government Printing Office, 2021.

VAFAKISH, B.; BARARI, M. Biodiesel Production by Transesterification of Tallow Fat Using Heterogeneous Catalysis. Professional paper, p. 42-57, 2017.

VISIOLI, L. J.; CASTILHOS, F.; SILVA, C. Use of heterogeneous acid catalyst combined with pressurized conditions for esters production from macauba pulp oil and methyl acetate. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 150, p. 65-74, 2019.

WANG, L.; WANG, X.; YIN, J.; WANG, C. Insights into the physicochemical characteristics from vermiculite to silica nanosheets. *Applied Clay Science*, v. 132-133, p. 17-23, 2016.

WANG, Y.; GUO, H.; WANG, S.; ZHANG, J.; ZHU, Z.; LI, X.; DONG, H. Sulfuric acid modified expanded vermiculite cover for reducing ammonia emissions from animal slurry storage. *Journal of Hazardous Materials*, v. 403, p. 123954, 2021.

WEGRZYN, A.; STAWINSKI, W.; FREITAS, O.; KOMEDERA, K.; Błachowski, A.; JECZMIONEK, Ł.; Figueiredo, S. Study of adsorptive materials obtained by wet fine milling and acid activation of vermiculite. *Applied Clay Science*, v. 155, p. 37-49, 2018.

WHITE, P. J. Fatty acids in oilseeds (vegetable oils). In: WHITE, P. J. Fatty acids in foods and their health implications. New York, NY: Marcel Dekker, v. 1, 1992.

YANG, Z.; LI, J.; LUAN, X.; SONG, S. Effects of acid leaching and organic intercalation on the thermophysical properties of paraffin/expanded vermiculite composite phase change materials. *Applied Clay Science*, v. 196, p. 105754, 2020.

ZHAO, Z. W.; LI, J. T.; CHEN, X. Y.; LIU, X. H. Technology status and development of scheelite metallurgy in China. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, v. 4, n. 5, p. 11-14, 2013.

ZHOU, Y.; LI, K.; SUN, S. Simultaneous esterification and transesterification of waste phoenix seed oil with a high free fatty acid content using a free lipase catalyst to prepare biodiesel. *Biomass and Bioenergy*, v. 144, p. 105930, 2021.

ZHU, X.; LIU, X.; ZHAO, Z.; CHEN, X.; LI, J.; HE, L. A green method for decomposition of scheelite under normal atmospheric pressure by sodium phytate. *Hydrometallurgy*, v. 191, p. 105234, 2020.

ANEXO I

Quadro contendo as especificações do biodiesel segundo a Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis (ANP, 2021).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODOS		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN 12662 (5)

Contaminação Total, máx. (13)	mg/kg	24	15995		EN12662 (5)	(Redação dada pela Resolução ANP nº 51/2015)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679	
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)	
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987	
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884	
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)	

Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)

Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	-	-	em 14112(5) EN 15751 (5)	
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	h	12	-	-	EN14112(5) EN15751 (5)	(Redação dada pela Resolução ANP nº 798/2019).

ANEXO II

FICHAS DOS PADRÕES CRISTALOGRAFICOS

a) Padrão cristalográfico do Magnésio-hornblenda: PDF 00-020-0481

Status Primary Quality Mark: Indexed Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)

Chemical Formula: (Ca, Na)_{2.26} (Mg, Fe, Al)_{5.15} (Si, Al)₈ O₂₂ (OH)₂

Empirical Formula: Ca_{2.26} H₂ Mg_{5.15} O₂₄ Si₈ Weight %: Ca10.96 H0.24 Mg15.15 O46.46 Si27.19

Atomic %: Ca5.46 H4.83 Mg12.44 O57.96 Si19.32

Compound Name: Sodium Calcium Iron Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide

Mineral Name: Magnésio-hornblende

Entry Date: 09/01/1970

Radiation: CuK α (1.5418 Å) Intensity: Diffractometer - Peak

Crystal System: Monoclinic SPGR: C2/m (12)

Author's Unit Cell [a: 9.783 Å b: 17.935 Å c: 5.297 Å β : 104.6° Volume: 899.39 Å³ Z: 2.00

MolVol: 449.69 c/a: 0.541 a/b: 0.545 c/b: 0.295] Color: Dark green SS/FOM: F(30) = 8.2(0.0416, 88)

Space Group: C2/m (12) Molecular Weight: 826.43 g/mol

Crystal Data [a: 9.783 Å b: 17.935 Å c: 5.297 Å α : 90.00° β : 104.60° γ : 90.00°

XtlCell Vol: 899.39 Å³ XtlCell Z: 2.00 c/a: 0.541 a/b: 0.545 c/b: 0.295]

Reduced Cell [a: 5.297 Å b: 9.783 Å c: 10.215 Å α : 61.39° β : 83.07° γ : 75.40°

Powder Diffraction.

d-Spacings (39) - (Ca, Na)_{2.26} (Mg, Fe, Al)_{5.15} (Si, Al)₈ O₂₂ (OH)₂ - 00-020-0481 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1

2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
9.86347	8.960000	6	0	2	0		40.79645	2.210000	2	-2	4	2	
10.52283	8.400000	100	1	1	0		41.88594	2.155000	8	2	6	1	
17.51227	5.060000	2	1	3	0		44.11825	2.051000	2	2	0	2	
18.08882	4.900000	4	-1	1	1		45.01979	2.012000	4	3	5	1	
19.71209	4.500000	10	0	4	0		45.59369	1.988000	2	3	7	0	
21.18675	4.190000	4	2	2	0		46.35768	1.957000	2	-2	8	1	
22.09374	4.020000	2	-2	0	1		47.20055	1.924000	2	4	2	1	
22.96151	3.870000	2	-1	3	1		48.37492	1.880000	4	5	1	0	
26.26706	3.390000	10	1	3	1		48.98509	1.858000	2	4	6	0	
27.33443	3.260000	20	2	4	0		50.73331	1.798000	2	4	4	1	
28.77486	3.100000	70	3	1	0		52.64897	1.737000	2	-5	1	2	
30.38812	2.939000	10	2	2	1		53.64754	1.707000	2	3	3	2	
32.06529	2.789000	12	3	3	0		54.54555	1.681000	2	-2	8	2	
33.19018	2.697000	20	1	5	1		55.87915	1.644000	6	4	6	1	
34.64506	2.587000	8	0	6	1		56.51510	1.627000	2	4	8	0	
35.35013	2.537000	6	-2	0	2		57.16645	1.610000	2	1	11	0	

37.99927	2.366000	4	4	0	0	58.27441	1.582000	4	-1	5	3
38.69579	2.325000	8	-3	5	1	59.38658	1.555000	2	4	0	2
39.09806	2.302000	2	-4	2	1	60.72021	1.524000	2	5	7	0
39.63578	2.272000	2	-3	1	2						

b) Padrão cristalográfico da Vermiculita: PDF 01-077-0022

Status Primary Quality Mark: Blank Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)

Chemical Formula: (Mg_{2.36} Fe_{0.48} Al_{0.16}) Mg_{0.32} (Al_{1.28} Si_{2.72}) O₁₀ (OH)₂ (H₂ O)_{4.32} Mg_{0.32}

Empirical Formula: Al_{1.44} Fe_{0.48} H_{10.64} Mg₃ O_{16.32} Si_{2.72}

Weight %: Al7.98 Fe5.51 H2.20 Mg14.98 O53.64 Si15.69 Atomic %: Al4.16 Fe1.39 H30.75 Mg8.67 O47.17 Si7.86

Compound Name: Magnesium Iron Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate Mineral Name:

Vermiculite-2M Alternate Name: magnesium iron aluminium aluminosilicate hydroxide hydrate * Entry Date:

09/01/1998 Modification Date: 09/01/2011

Modifications:

Reflections

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak I/Ic: 9.52

Crystal System: Monoclinic SPGR: C2/c (15)

Author's Unit Cell [a: 5.33 Å b: 9.18 Å c: 28.89999 Å β: 97° Volume: 1403.52 Å³ Z: 4.00

MolVol: 350.88 c/a: 5.422 a/b: 0.581 c/b: 3.148] Calculated Density: 2.304 g/cm³

Structural Density: 2.22 g/cm³ SS/FOM: F(30) = 237.0(0.0034, 37) R-factor: 0.17

Space Group: A2/a (15) Molecular Weight: 486.80 g/mol

Crystal Data [a: 28.741 Å b: 9.180 Å c: 5.330 Å α: 90.00° β: 93.61° γ: 90.00°

XtlCell Vol: 1403.52 Å³ XtlCell Z: 4.00 c/a: 0.185 a/b: 3.131 c/b: 0.581]

Reduced Cell [a: 5.308 Å b: 5.308 Å c: 28.741 Å α: 91.81° β: 91.81° γ: 119.72°

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
6.15732	14.342300	1000	0	0	2		34.22290	2.617940	2	0	2	9	
12.33252	7.171140	2	0	0	4		34.65708	2.586130	10	-2	0	4	
18.54392	4.780760	7	0	0	6		34.78615	2.576830	20	1	3	2	
19.26861	4.602560	40m	0	2	0		35.21393	2.546500	13	2	0	2	
19.26861	4.602560	40m	-1	1	1		35.37145	2.535520	28	-1	3	4	
19.57005	4.532340	17	0	2	1		35.94852	2.496130	4	1	1	9	
19.91986	4.453530	1	1	1	1		36.74082	2.444100	1	-2	0	6	
20.29715	4.371590	1	0	2	2		36.92202	2.432520	2m	0	2	10	
20.56795	4.314640	7	-1	1	3		36.92202	2.432520	2m	1	3	4	
20.94286	4.238240	5	1	1	2		37.62028	2.388960	27m	0	0	12	
21.45660	4.137910	19	0	2	3		37.62028	2.388960	27m	2	0	4	
21.86454	4.061620	8	-1	1	4		37.77862	2.379310	46m	-1	1	11	
22.35874	3.972950	18	1	1	3		37.77862	2.379310	46m	-1	3	6	
22.98613	3.865910	4	0	2	4		38.71778	2.323730	1	1	1	10	
23.50968	3.780990	7	-1	1	5		39.06398	2.303930	1m	-2	2	1	
24.10216	3.689370	1	1	1	4		39.06398	2.303930	1m	-2	2	2	
24.81085	3.585570	27m	0	0	8		39.35268	2.287690	1m	0	4	1	
24.81085	3.585570	27m	0	2	5		39.35268	2.287690	1m	-2	2	3	
25.44018	3.498280	1	-1	1	6		39.72085	2.267330	2m	0	2	11	
26.11237	3.409730	4	1	1	5		39.72085	2.267330	2m	-2	0	8	
26.90534	3.311010	3	0	2	6		39.86892	2.259250	4	1	3	6	
27.60150	3.229060	9	-1	1	7		40.47589	2.226760	1	2	2	2	
28.33809	3.146780	3	1	1	6		40.64930	2.217660	1	-1	1	12	
29.19009	3.056840	8	0	2	7		40.79278	2.210190	1	-2	2	5	
29.94967	2.981020	2	-1	1	8		40.92159	2.203530	2	2	0	6	
30.73864	2.906280	3	1	1	7		41.07820	2.195490	4	-1	3	8	
31.15414	2.868460	40	0	0	10		41.26879	2.185790	1	0	4	4	
31.63864	2.825630	1	0	2	8		41.43928	2.177190	1	2	2	3	
32.45082	2.756740	1	-1	1	9		41.83878	2.157320	1	-2	2	6	
33.28326	2.689670	1	1	1	8		42.38403	2.130820	1	0	4	5	
33.86031	2.645140	7m	1	3	0		42.62943	2.119120	1m	0	2	12	
33.86031	2.645140	7m	2	0	0		42.62943	2.119120	1m	2	2	4	
34.01292	2.633620	11	-1	3	2		43.10619	2.096780	1	-2	2	7	

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
43.58962	2.074640	7m	-1	1	13		57.09210	1.611920	1m	-2	4	8	
43.58962	2.074640	7m	-2	0	10		57.33878	1.605570	1m	3	1	5	
43.67083	2.070970	11m	0	4	6		57.33878	1.605570	1m	-3	1	9	
43.67083	2.070970	11m	1	3	8		57.81035	1.593590	1	0	0	18	
44.16584	2.048900	2	0	0	14		57.92932	1.590600	1m	0	4	13	
44.52322	2.033280	1m	1	1	12		57.92932	1.590600	1m	2	4	6	
44.52322	2.033280	1m	-2	2	8		58.09491	1.586460	1	-1	5	8	

44.96015	2.014530	5	2	0	8	58.20545	1.583710	1	0	2	17
45.11345	2.008040	10	-1	3	10	58.56626	1.574810	4m	1	3	14
45.57770	1.988660	1m	0	2	13	58.56626	1.574810	4m	-2	0	16
45.57770	1.988660	1m	2	2	6	59.29973	1.557070	1	-1	1	18
46.24614	1.961460	1	-2	2	9	59.48635	1.552630	1	2	4	7
46.56522	1.948760	1	-1	1	14	59.60891	1.549730	1m	-1	5	9
46.96858	1.932960	1	0	4	8	59.60891	1.549730	1m	-2	2	15
47.41203	1.915910	1m	2	2	7	60.17662	1.536460	15m	1	5	8
47.41203	1.915910	1m	-1	3	11	60.17662	1.536460	15m	-3	3	2
47.54531	1.910850	1	1	1	13	60.45716	1.530000	13m	0	6	0
48.11898	1.889400	1m	1	3	10	60.45716	1.530000	13m	-1	3	16
48.11898	1.889400	1m	-2	2	10	60.83628	1.521370	4	0	6	2
48.62373	1.870960	1	0	2	14	61.16451	1.513990	1	2	4	8
48.86150	1.862410	1	0	4	9	61.26354	1.511780	1m	2	2	13
49.36233	1.844680	1	2	2	8	61.26354	1.511780	1m	-1	5	10
49.60478	1.836230	2m	2	0	10	61.70222	1.502080	2m	3	3	2
49.60478	1.836230	2m	-1	1	15	61.70222	1.502080	2m	-3	3	6
49.75463	1.831050	3	-1	3	12	61.86215	1.498580	1m	1	5	9
50.09658	1.819350	1	-2	2	11	61.86215	1.498580	1m	-2	4	11
50.64223	1.801020	1	1	1	14	61.96589	1.496320	1	0	6	4
50.89125	1.792790	1m	0	0	16	62.27330	1.489670	1m	-2	2	16
50.89125	1.792790	1m	0	4	10	62.27330	1.489670	1m	-3	1	12
51.46852	1.774030	1	2	2	9	62.67146	1.481160	1	-1	1	19
52.25580	1.749140	1m	-1	3	13	63.00115	1.474200	1	2	4	9
52.25580	1.749140	1m	-2	2	12	63.12622	1.471580	1	-1	5	11
52.41181	1.744300	1	-3	1	2	63.24365	1.469130	1	0	4	15
52.51225	1.741200	1m	-3	1	1	63.57010	1.462370	1m	3	3	4
52.51225	1.741200	1m	-3	1	3	63.57010	1.462370	1m	-3	3	8
52.59354	1.738700	2m	-2	4	1	63.75030	1.458670	1m	1	1	18
52.59354	1.738700	2m	-2	4	2	63.75030	1.458670	1m	1	5	10
52.69699	1.735530	2m	1	5	0	64.02168	1.453140	1	2	2	14
52.69699	1.735530	2m	-1	5	1	64.45865	1.444340	9m	1	3	16
52.83504	1.731320	1m	-1	5	2	64.45865	1.444340	9m	-2	0	18
52.83504	1.731320	1m	-3	1	4	64.96863	1.434230	2m	0	0	20
53.11642	1.722810	3m	0	4	11	64.96863	1.434230	2m	-2	2	17
53.11642	1.722810	3m	2	4	1	65.78944	1.418310	1m	1	5	11
53.35558	1.715650	2m	3	1	1	65.78944	1.418310	1m	-2	4	13
53.35558	1.715650	2m	-3	1	5	66.13259	1.411780	1m	3	3	6
53.72199	1.704810	1m	2	2	10	66.13259	1.411780	1m	-3	3	10
53.72199	1.704810	1m	2	4	2	66.37345	1.407240	1m	0	6	8
53.83458	1.701510	1m	1	1	15	66.37345	1.407240	1m	2	0	16
53.83458	1.701510	1m	-1	5	4	66.55292	1.403880	1	-1	3	18
53.97756	1.697340	1	-2	4	5	66.89659	1.397500	1	2	2	15
54.06469	1.694810	2m	1	5	3	67.12929	1.393220	1	2	4	11
54.06469	1.694810	2m	-3	1	6	67.25287	1.390960	1m	1	1	19
54.55680	1.680680	2m	-1	5	5	67.25287	1.390960	1m	-1	5	13
54.55680	1.680680	2m	-2	2	13	67.97450	1.377940	1m	1	5	12
54.76187	1.674870	7m	2	0	12	67.97450	1.377940	1m	-2	2	18
54.76187	1.674870	7m	-2	4	6	68.55619	1.367660	1m	0	2	20
54.90899	1.670730	13m	0	2	16	68.55619	1.367660	1m	-3	1	15
54.90899	1.670730	13m	-1	3	14	69.29104	1.354940	3	3	3	8
55.45739	1.655500	1m	0	4	12	69.35363	1.353870	3m	2	4	12
55.45739	1.655500	1m	2	4	4	69.35363	1.353870	3m	-3	3	12
56.10785	1.637840	2m	2	2	11	69.58282	1.349970	2m	0	6	10
56.10785	1.637840	2m	-3	1	8	69.58282	1.349970	2m	-1	1	21
56.63424	1.623860	1	2	4	5	70.30268	1.337900	1m	1	5	13
56.75351	1.620730	1	-1	5	7	70.30268	1.337900	1m	-2	4	15
56.99135	1.614530	1	-2	2	14	70.77471	1.330130	12m	1	3	18
57.09210	1.611920	1m	1	5	6	70.77471	1.330130	12m	-4	0	4

c) Padrão cristalográfico da Sepiolita: PDF 01-080-5019

Status Primary Quality Mark: Indexed Environment: Ambient Temp: 298.0 K

Chemical Formula: Mg_{7.68} (Si₁₂O₃₀) (OH)₄ (H₂O)₄ (H₂O)₆ Empirical Formula: H₂₄Mg_{7.68}O₄₄Si₁₂

Weight %: H1.93 Mg14.91 O56.23 Si26.92 Atomic %: H27.37 Mg8.76 O50.18 Si13.69

Compound Name: Magnesium Silicate Hydroxide Hydrate Mineral Name: Sepiolite

Alternate Name: magnesium silicon oxide hydroxide hydrate Entry Date: 09/01/2013

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak I/Ic: 5.51

Crystal System: Orthorhombic SPGR: Pncn (52)

Author's Unit Cell [a: 13.4074(2) Å b: 27.0244(4) Å c: 5.2767(1) Å Volume: 1911.89 Å³ Z: 2.00

MolVol: 955.95 c/a: 0.394 a/b: 0.496 c/b: 0.195] Calculated Density: 2.175 g/cm³

Structural Density: 2.13 g/cm³ SS/FOM: F(30) = 150.3(0.0050, 40) R-factor: 0.019

48.28639	1.883240	4m	4	6	2	57.57946	1.599430	2m	3	12	2
48.28639	1.883240	4m	5	0	2	57.77226	1.594550	6m	3	15	1
48.39519	1.879260	3	3	12	1	57.77226	1.594550	6m	4	14	1
48.60603	1.871600	6m	5	9	1	57.99999	1.588830	10m	1	7	3
48.60603	1.871600	6m	6	6	1	57.99999	1.588830	10m	7	8	1
48.85340	1.862700	1m	5	2	2	58.10454	1.586220	7m	4	11	2
48.85340	1.862700	1m	6	8	0	58.10454	1.586220	7m	6	12	0
48.97610	1.858320	1	2	13	1	58.41163	1.578610	11m	1	17	0
49.06896	1.855020	1m	2	14	0	58.41163	1.578610	11m	6	11	1
49.06896	1.855020	1m	4	11	1	58.65004	1.572760	1	8	3	1
49.46847	1.840970	1	5	3	2	58.90909	1.566460	1	3	5	3
49.88791	1.826470	1	4	7	2	59.00179	1.564220	1	2	16	1
50.19982	1.815850	1m	2	10	2	59.18601	1.559790	1	6	7	2
50.19982	1.815850	1m	6	7	1	59.30894	1.556850	1m	0	14	2
50.33054	1.811440	2m	5	4	2	59.30894	1.556850	1m	2	7	3
50.33054	1.811440	2m	5	11	0	59.41012	1.554440	2m	4	1	3
50.51252	1.805340	1	7	5	0	59.41012	1.554440	2m	8	4	1
50.78110	1.796420	1m	1	14	1	59.61314	1.549630	15m	1	8	3
50.78110	1.796420	1m	7	1	1	59.61314	1.549630	15m	7	0	2
51.11151	1.785580	1m	1	15	0	59.70649	1.547430	9m	4	2	3
51.11151	1.785580	1m	7	2	1	59.70649	1.547430	9m	7	1	2
51.40105	1.776200	1m	3	13	1	59.84795	1.544110	2m	5	10	2
51.40105	1.776200	1m	5	5	2	59.84795	1.544110	2m	7	9	1
51.84593	1.762000	2	4	12	1						

d) Padrão cristalográfico da Flogopita: PDF 00-042-1437

Status Primary Quality Mark: Indexed Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)

Chemical Formula: $K(Mg, Fe)_3(Al, Fe)Si_3O_{10}(OH, F)_2$

Empirical Formula: Al1.45 F0.15 Fe1.16 H1.85 K0.77 Mg0.76 O11.85 Si3.48 Ti0.11 Weight

%: Al8.70 F0.63 Fe14.40 H0.41 K6.69 Mg4.11 O42.15 Si21.73 Ti1.17 Atomic %: Al6.72

F0.70 Fe5.38 H8.57 K3.57 Mg3.52 O54.91 Si16.13 Ti0.51

Compound Name: Potassium Iron Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide

Mineral Name: Phlogopite-1M, ferroan

Entry Date: 09/01/1992

Radiation: $CuK\alpha$ (1.5418 Å) Filter: Graph Mono d-spacing: Diffractometer Cutoff: 17.70 Å

Intensity: Diffractometer - Integrated I/Ic: 3.4

Crystal System: Monoclinic SPGR: C2/m (12)

Author's Unit Cell [a: 5.344 Å b: 9.252 Å c: 10.228 Å β : 100.18° Volume: 497.74 Å³ Z: 2.00

MolVol: 248.87 c/a: 1.914 a/b: 0.578 c/b: 1.105] Calculated Density: 3.001 g/cm³

SS/FOM: F(30) = 4.6(0.0408, 159)

Space Group: A2/m (12) Molecular Weight: 449.79 g/mol

Crystal Data [a: 10.228 Å b: 9.252 Å c: 5.344 Å α : 90.00° β : 100.18° γ : 90.00°

XtlCell Vol: 497.74 Å³ XtlCell Z: 2.00 c/a: 0.522 a/b: 1.105 c/b: 0.578]

Reduced Cell [a: 5.342 Å b: 5.342 Å c: 10.228 Å α : 95.07° β : 95.07° γ : 119.98°

d-Spacings (52) - $K(Mg, Fe)_3(Al, Fe)Si_3O_{10}(OH, F)_2$ - 00-042-1437 (Stick, Fixed Slit Intensity) - $CuK\alpha$ 1.54056 Å

2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
8.79147	10.050000	100	0	0	1		60.67620	1.525000	4m	3	3	0	
17.65292	5.020000	2	0	0	2		60.67620	1.525000	4m	3	3	-2	
19.19518	4.620000	5	0	2	0		62.82069	1.478000	1m	1	3	-6	
19.40721	4.570000	4	1	1	0		62.82069	1.478000	1m	2	0	5	
24.29851	3.660000	3	1	1	-2		64.77745	1.438000	<1m	0	0	7	
26.56219	3.353000	35	0	0	3		64.77745	1.438000	<1m	3	1	-5	
30.46243	2.932000	1	1	1	-3		66.65379	1.402000	<1m	0	6	3	
34.04783	2.631000	28	2	0	0		66.65379	1.402000	<1m	3	3	2	
35.62577	2.518000	4m	0	0	4		68.59390	1.367000	3m	1	3	6	
35.62577	2.518000	4m	1	3	1		68.59390	1.367000	3m	2	0	-7	
36.72681	2.445000	17m	1	3	-2		70.72152	1.331000	3m	2	6	0	
36.72681	2.445000	17m	2	0	1		70.72152	1.331000	3m	4	0	-2	
39.04511	2.305000	2m	0	4	0		71.68252	1.315500	2m	1	1	7	
39.04511	2.305000	2m	2	2	-1		71.68252	1.315500	2m	2	6	-2	

39.38298	2.286000	2	2	2	0	72.38203	1.304500	2	4	0	-3
39.69039	2.269000	5	1	3	2	74.29328	1.275600	1m	2	6	-3
41.36357	2.181000	13m	1	3	-3	74.29328	1.275600	1m	4	0	1
41.36357	2.181000	13m	2	0	2	75.35790	1.260200	1m	1	7	1
44.97263	2.014000	6	0	0	5	75.35790	1.260200	1m	4	0	-4
45.28097	2.001000	5m	1	3	3	78.00660	1.223900	<1m	0	6	5
45.28097	2.001000	5m	2	0	-4	78.00660	1.223900	<1m	3	3	4
47.43595	1.915000	3	1	3	-4	83.86271	1.152700	<1	4	4	-2
54.65119	1.678000	13m	0	0	6	84.73010	1.143100	<1m	1	5	-7
54.65119	1.678000	13m	2	4	1	84.73010	1.143100	<1m	4	4	0
59.93823	1.542000	15m	0	6	0	85.30133	1.136900	<1m	3	3	-7
59.93823	1.542000	15m	3	3	-1	85.30133	1.136900	<1m	4	4	-3

e) Padrão cristalográfico do Talc: PDF 00-029-1493

Status Primary Quality Mark: Blank Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)

Chemical Formula: Mg₃ Si₄ O₁₀ (O H)₂ Empirical Formula: H₂ Mg₃ O₁₂ Si₄

Weight %: H0.53 Mg19.23 O50.62 Si29.62 Atomic %: H9.52 Mg14.29 O57.14 Si19.05

Compound Name: Magnesium Silicate Hydroxide Mineral Name: Talc-2M Entry Date: 09/01/1979

Radiation: CuK α (1.5418 Å) Filter: Ni Beta Intensity: Diffractometer - Peak

Crystal System: Monoclinic SPGR: C2/c (15)

Author's Unit Cell [a: 5.319 Å b: 9.126 Å c: 18.975 Å β : 99.75° Volume: 907.77 Å³ Z: 4.00

MolVol: 226.94 c/a: 3.567 a/b: 0.583 c/b: 2.079] Calculated Density: 2.775 g/cm³

SS/FOM: F(15) = 0.6(0.1319, 202)

Space Group: A2/a (15) Molecular Weight: 379.26 g/mol

Crystal Data [a: 18.819 Å b: 9.126 Å c: 5.319 Å α : 90.00° β : 96.42° γ : 90.00°

XtlCell Vol: 907.77 Å³ XtlCell Z: 4.00 c/a: 0.283 a/b: 2.062 c/b: 0.583]

Reduced Cell [a: 5.281 Å b: 5.281 Å c: 18.819 Å α : 93.23° β : 93.23° γ : 119.53°

d-Spacings (15) - Mg₃ Si₄ O₁₀ (O H)₂ - 00-029-1493 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1.54056 Å

2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
9.49179	9.310000	100	0	0	2		43.67016	2.071000	3	1	3	5	
18.98775	4.670000	20	0	0	4		48.56735	1.873000	8	0	0	10	
19.49335	4.550000	60	-1	1	1		53.14336	1.722000	6	-3	1	1	
28.58647	3.120000	90	0	0	6		59.05240	1.563000	3	0	0	12	
34.57612	2.592000	20	-1	3	2		60.72021	1.524000	30	-3	3	1	
36.17531	2.481000	30	1	3	2		67.30552	1.390000	3	-1	3	12	
40.47133	2.227000	8	0	4	2		71.46304	1.319000	10	2	4	8	
42.56875	2.122000	6	2	0	4								

f) Padrão cristalográfico da Anortita: PDF 01-089-1462

Status Primary Quality Mark: Star Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)

Chemical Formula: Ca (Al₂ Si₂ O₈) Empirical Formula: Al₂ Ca O₈ Si₂

Weight %: Al19.40 Ca14.41 O46.01 Si20.19 Atomic %: Al15.38 Ca7.69 O61.54 Si15.38

Compound Name: Calcium Aluminum Silicate Mineral Name: Anorthite

Alternate Name: calcium tecto-dialumodisilicate Entry Date: 09/01/2001 Modification Date: 09/01/2019

Modifications: DBStatus

Radiation: CuK α 1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak I/Ic: 0.54

Crystal System: Triclinic (Anorthic) SPGR: I-1 (2)

Author's Unit Cell [a: 8.175(1) Å b: 12.873(1) Å c: 14.170(1) Å α : 93.11(1)° β : 115.89(1)°

γ : 91.28(1)° Volume: 1337.80 Å³ Z: 8.00 MolVol: 167.22 c/a: 1.733 a/b: 0.635 c/b: 1.101]

Calculated Density: 2.763 g/cm³ Structural Density: 2.76 g/cm³ SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0000, 35)

R-factor: 0.048

Space Group: P-1 (2) Molecular Weight: 278.21 g/mol

Crystal Data [a: 8.770 Å b: 9.443 Å c: 8.175 Å α : 96.92° β : 95.56° γ : 89.87°

XtlCell Vol: 668.90 Å³ XtlCell Z: 4.00 c/a: 0.932 a/b: 0.929 c/b: 0.866]

Reduced Cell [a: 8.175 Å b: 8.770 Å c: 9.443 Å α : 89.87° β : 83.08° γ : 84.44°

RedCell Vol: 668.90 Å³]

d-Spacings (198) - Ca (Al2 Si2 O8) - 01-089-1462 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
9.42725	9.373600	7	0	-1	1		28.59199	3.119410	463m	2	2	0	
10.12553	8.728680	1	0	1	1		29.35226	3.040320	208m	1	-3	2	
10.94505	8.076890	1	-1	0	1		29.35226	3.040320	208m	2	1	1	
13.56808	6.520760	105	-1	1	0		29.81742	2.993940	5	-1	4	1	
13.78511	6.418580	33	0	2	0		29.91219	2.984670	7	-2	3	1	
13.91765	6.357750	11	0	0	2		30.26484	2.950690	312	0	-4	2	
15.30892	5.782950	4	-1	-1	2		30.45317	2.932870	203	0	-2	4	
15.64375	5.659920	2	-1	1	2		30.89989	2.891480	80m	-2	-2	4	
16.35864	5.414150	1	1	0	1		30.89989	2.891480	80m	-2	-3	1	
17.53826	5.052560	3	-1	2	1		31.62842	2.826520	267m	1	3	2	
17.73118	4.998020	14	-1	-2	1		31.62842	2.826520	267m	-2	2	4	
18.91906	4.686800	170	0	-2	2		31.90822	2.802370	93m	-1	-3	4	
20.33123	4.364340	2	0	2	2		31.90822	2.802370	93m	-2	-3	3	
20.71316	4.284720	12	1	-2	1		32.76278	2.731200	1	1	2	3	
21.41565	4.145730	9	0	-3	1		33.06304	2.707080	6m	2	0	2	
21.58880	4.112870	7	0	-1	3		33.06304	2.707080	6m	-1	-4	3	
21.99154	4.038450	574	-2	0	2		33.34450	2.684870	9m	1	4	1	
22.36963	3.971040	10	0	3	1		33.34450	2.684870	9m	-2	-1	5	
22.53582	3.942130	17	0	1	3		33.47308	2.674850	20	-3	1	2	
22.70393	3.913320	125	1	-1	2		33.71588	2.656140	166	-1	3	4	
23.04293	3.856510	14	-1	-2	3		33.98208	2.635940	6	-1	-2	5	
23.49946	3.782610	316	-1	3	0		34.62242	2.588640	2	-1	4	3	
23.68140	3.753960	182	1	1	2		35.05868	2.557420	49m	0	-5	1	
24.08321	3.692230	13	-1	2	3		35.05868	2.557420	49m	2	-2	2	
24.21508	3.672420	14	2	0	0		35.50512	2.526280	270m	1	-1	4	
24.58772	3.617600	383	1	3	0		35.50512	2.526280	270m	-2	4	2	
24.70550	3.600620	144	-1	-3	2		35.76524	2.508500	68	-3	-1	4	
25.02035	3.556020	8	-2	-1	3		35.90568	2.499010	329	-2	-4	2	
25.16208	3.536310	7	-2	1	3		36.18496	2.480360	18m	2	3	1	
25.33921	3.511990	39	-1	3	2		36.18496	2.480360	18m	-2	4	0	
25.73589	3.458750	137	-1	-1	4		36.44495	2.463260	9m	0	1	5	
25.91346	3.435450	28	-2	2	2		36.44495	2.463260	9m	-1	5	0	
26.17965	3.401120	73	-2	-2	2		36.54801	2.456550	8	1	1	4	
26.47784	3.363490	311	-1	1	4		36.87287	2.435650	44	2	2	2	
27.33119	3.260380	605	-2	2	0		36.99419	2.427940	43	-3	1	0	
27.77493	3.209290	570	0	4	0		37.36247	2.404850	36	-1	-5	2	
27.90185	3.194980	1000	-2	0	4		37.72498	2.382570	39m	1	5	0	
28.04613	3.178870	906	0	0	4		37.72498	2.382570	39m	3	1	0	
28.59199	3.119410	463m	0	-3	3		38.09256	2.360420	46m	2	4	0	
38.09256	2.360420	46m	-1	5	2		47.85057	1.899370	4	-2	6	2	
38.72679	2.323210	76m	1	-4	3		48.06759	1.891300	47m	-2	6	0	
38.72679	2.323210	76m	-3	3	2		48.06759	1.891300	47m	-3	5	2	
38.88764	2.313970	12m	2	-1	3		48.32187	1.881940	22m	-2	-6	2	
38.88764	2.313970	12m	-1	-1	6		48.32187	1.881940	22m	-3	4	5	
39.21561	2.295370	8	-2	-4	4		48.45775	1.876980	77m	1	-5	4	
39.70552	2.268170	53m	0	-5	3		48.45775	1.876980	77m	2	2	4	
39.70552	2.268170	53m	-3	-3	2		48.79145	1.864920	20	3	-3	2	
39.77698	2.264260	48	-1	1	6		49.35747	1.844850	104m	-3	-5	2	
39.87315	2.259020	22m	0	-3	5		49.35747	1.844850	104m	-4	0	6	

39.87315	2.259020	22m	1	-3	4	49.60535	1.836210	184m	1	-1	6
40.25946	2.238230	44	1	-5	2	49.60535	1.836210	184m	4	0	0
40.33278	2.234330	35	-2	4	4	49.80431	1.829340	28m	0	-4	6
41.03132	2.197890	11m	-3	2	5	49.80431	1.829340	28m	-4	-3	3
41.03132	2.197890	11m	-3	-3	4	50.10747	1.818980	7m	-3	2	7
41.17229	2.190690	13	-3	3	4	50.10747	1.818980	7m	-3	5	0
41.34038	2.182170	15m	0	4	4	50.40913	1.808800	60m	2	6	0
41.34038	2.182170	15m	-1	-4	5	50.40913	1.808800	60m	-3	5	4
41.51108	2.173590	23	-3	3	0	50.66361	1.800310	72m	-1	7	0
41.79922	2.159270	32m	1	4	3	50.66361	1.800310	72m	-2	-6	4
41.79922	2.159270	32m	-2	2	6	50.78685	1.796230	88m	0	7	1
42.14481	2.142360	182m	0	6	0	50.78685	1.796230	88m	1	1	6
42.14481	2.142360	182m	2	-4	2	51.13577	1.784790	4	2	-5	3
42.70171	2.115700	11m	1	3	4	51.45203	1.774560	39m	3	3	2
42.70171	2.115700	11m	-2	-5	3	51.45203	1.774560	39m	-4	-3	5
43.15265	2.094630	125m	1	5	2	51.63816	1.768600	216m	-2	0	8
43.15265	2.094630	125m	-3	1	6	51.63816	1.768600	216m	-4	2	6
43.48035	2.079600	12	3	3	0	51.89751	1.760370	69m	1	7	0
43.62874	2.072870	4m	0	-6	2	51.89751	1.760370	69m	2	-4	4
43.62874	2.072870	4m	-1	6	1	52.03632	1.756000	17m	-1	-6	5
43.91006	2.060240	2m	2	-5	1	52.03632	1.756000	17m	-2	6	4
43.91006	2.060240	2m	-1	-6	1	52.21984	1.750260	28	-1	7	2
43.99543	2.056440	2m	0	-2	6	52.49570	1.741710	33m	1	5	4
43.99543	2.056440	2m	-1	4	5	52.49570	1.741710	33m	-4	-3	1
44.10942	2.051390	1	-3	-4	3	52.64668	1.737070	28	2	-6	2
44.41988	2.037770	4	1	-6	1	52.77101	1.733270	49m	1	-3	6
44.69276	2.025960	25m	-1	5	4	52.77101	1.733270	49m	-4	4	2
44.69276	2.025960	25m	-4	1	3	52.89924	1.729370	36m	0	-7	3
44.85004	2.019220	31	-4	0	4	52.89924	1.729370	36m	-2	-2	8
44.93898	2.015430	50	-4	0	2	53.28587	1.717730	56m	1	-7	2
45.20824	2.004050	31m	2	4	2	53.28587	1.717730	56m	-4	4	4
45.20824	2.004050	31m	3	-1	2	53.43525	1.713280	33m	0	4	6
45.48493	1.992500	31m	-1	3	6	53.43525	1.713280	33m	-4	-1	7
45.48493	1.992500	31m	-3	-4	1	53.63600	1.707340	5m	1	6	3
45.65385	1.985520	39	0	6	2	53.63600	1.707340	5m	3	2	3
45.84831	1.977550	4m	-1	0	7	53.86708	1.700560	45	-4	-4	4
45.84831	1.977550	4m	-2	1	7	54.20167	1.690850	3m	-2	7	1
46.00768	1.971070	8	0	2	6	54.20167	1.690850	3m	-3	6	1
46.15950	1.964940	30	3	1	2	54.31985	1.687450	6m	4	1	1
46.36621	1.956660	23	2	-2	4	54.31985	1.687450	6m	-1	1	8
46.74585	1.941650	7	-4	2	2	54.51955	1.681740	56m	-2	2	8
46.98482	1.932330	96m	-4	1	1	54.51955	1.681740	56m	-4	-4	2
46.98482	1.932330	96m	-4	2	4	54.91825	1.670470	2m	2	-3	5
47.10577	1.927650	29m	-3	-3	6	54.91825	1.670470	2m	-3	-4	7
47.10577	1.927650	29m	-4	1	5	55.09244	1.665600	6m	-1	-7	4
47.30383	1.920040	40	-4	-2	4	55.09244	1.665600	6m	-3	-6	3
47.48859	1.913000	5m	-1	6	3	55.24214	1.661440	13m	2	5	3
47.48859	1.913000	5m	-3	-4	5	55.24214	1.661440	13m	-3	-5	6
47.71047	1.904620	20m	-2	-5	5	55.71405	1.648480	24m	2	4	4
47.71047	1.904620	20m	-4	-2	2	55.71405	1.648480	24m	-2	-7	1

g) Padrão cristalográfico do Quartzo: PDF 00-046-1045

Status Primary Quality Mark: Star Environment: Ambient Temp: 296.0 K Chemical Formula: Si O2
 Empirical Formula: O2 Si Weight %: O53.26 Si46.74 Atomic %: O66.67 Si33.33 Compound Name: Silicon Oxide
 Mineral Name: Quartz, syn Entry Date: 09/01/1996

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å) Filter: Ge Mono Internal Standard: Si d-Spacing: Diffractometer

Intensity: Diffractometer - Integrated I/Ic: 3.41

Crystal System: Hexagonal SPGR: P3221 (154)

Author's Unit Cell [a: 4.91344(4) Å c: 5.40524(8) Å Volume: 113.01 Å³ Z: 3.00 MolVol: 37.67 c/a: 1.100

Calculated Density: 2.649 g/cm³ Measured Density: 2.66 g/cm³ Color: White

Space Group: P3221 (154) Molecular Weight: 60.08 g/mol

Crystal Data [a: 4.913 Å b: 4.913 Å c: 5.405 Å α: 90.00° β: 90.00° γ: 120.00° XtlCell Vol: 113.01 Å³

XtlCell Z: 3.00 c/a: 1.100 a/b: 1.000 c/b: 1.100]

d-Spacings (58) - Si O2 - 00-046-1045 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
20.85950	4.254990	16	1	0	0		92.78531	1.063800	<1	4	0	0	
26.63929	3.343470	100	1	0	1		94.64763	1.047720	1	1	0	5	
36.54309	2.456870	9	1	1	0		95.11542	1.043800	<1	4	0	1	
39.46405	2.281490	8	1	0	2		96.23447	1.034610	1	2	1	4	

40.29891	2.236130	4	1	1	1	98.74719	1.014900	1	2	2	3
42.44898	2.127710	6	2	0	0	102.22753	0.989576	<1	1	1	5
45.79177	1.979860	4	2	0	1	102.56347	0.987246	<1	3	1	3
50.13753	1.817960	13	1	1	2	103.87331	0.978345	<1	3	0	4
50.62056	1.801740	<1	0	0	3	104.19936	0.976174	<1	3	2	0
54.87338	1.671730	4	2	0	2	106.58922	0.960785	<1	3	2	1
55.32347	1.659190	2	1	0	3	112.10978	0.928526	<1	4	1	0
57.23362	1.608270	<1	2	1	0	114.05664	0.918159	<1	3	2	2
59.95837	1.541530	9	2	1	1	114.46250	0.916060	2	4	0	3
64.03401	1.452890	2	1	1	3	114.63466	0.915176	2	4	1	1
65.78421	1.418410	<1	3	0	0	115.88056	0.908890	<1	2	2	4
67.74212	1.382100	6	2	1	2	117.53232	0.900851	<1	0	0	6
68.14202	1.374960	7	2	0	3	118.30814	0.897188	<1	2	1	5
68.31610	1.371880	5	3	0	1	120.11906	0.888910	1	3	1	4
73.46578	1.287910	2	1	0	4	121.84790	0.881352	<1	1	0	6
75.65768	1.255950	3	3	0	2	122.59978	0.878167	<1	4	1	2
77.67304	1.228320	1	2	2	0	127.24516	0.859796	<1	3	0	5
79.88168	1.199820	2	2	1	3	131.19674	0.845837	<1	1	1	6
80.04440	1.197790	<1	2	2	1	132.74954	0.840746	<1	5	0	1
81.17066	1.183990	2	1	1	4	134.28623	0.835918	<1	4	0	4
81.48879	1.180170	2	3	1	0	136.41685	0.829560	1	2	0	6
83.83772	1.152980	1	3	1	1	137.88751	0.825393	2	4	1	3
84.95477	1.140650	<1	2	0	4	140.31020	0.818911	<1	3	3	0
87.43656	1.114550	<1	3	0	3	143.24225	0.811682	3	5	0	2
90.82841	1.081550	2	3	1	2	144.11007	0.809668	<1	3	3	1

h) Padrão cristalográfico da Scheelita: PDF 01-085-0854

Status Deleted Quality Mark: Low-Precision Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)

Chemical Formula: Ca W O4 Empirical Formula: Ca O4 W Weight %: Ca13.92 O22.23 W63.85

Atomic %: Ca16.67 O66.67 W16.67 Compound Name: Calcium Tungsten Oxide Mineral Name: Scheelita
 Alternate Name: calcium tungstate Entry Date: 09/01/1999 Modification Date: 09/01/2011 Modifications:
 Reflections

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak I/Ic: 13.79

Crystal System: Tetragonal SPGR: I41/a (88)

Author's Unit Cell [a: 5.62 Å c: 11.4 Å Volume: 360.06 Å³ Z: 4.00 MolVol: 90.02 c/a: 2.028]
 Calculated Density: 5.311 g/cm³ Structural Density: 4.13 g/cm³ SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0001, 37)

Space Group: I41/a (88) Molecular Weight: 287.91 g/mol

Crystal Data [a: 5.620 Å b: 5.620 Å c: 11.400 Å α: 90.00° β: 90.00° γ: 90.00°

XtlCell Vol: 360.06 Å³ XtlCell Z: 4.00 c/a: 2.028 a/b: 1.000 c/b: 2.028]

Reduced Cell [a: 5.620 Å b: 5.620 Å c: 6.949 Å α: 113.85° β: 113.85° γ: 90.00°

d-Spacings (94) - Ca W O4 - 01-085-0854 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
17.57968	5.040750	491	1	0	1		90.28619	1.086630	19	3	3	6	
27.33537	3.259890	1000	1	1	2		90.76611	1.082130	36	1	5	2	
28.32743	3.147940	155	1	0	3		91.22930	1.077840	11	4	3	3	
31.36111	2.850000	174	0	0	4		94.45947	1.049310	3	3	0	9	
31.81928	2.810000	332	2	0	0		94.94054	1.045260	6	4	1	7	
36.58116	2.454400	153	1	2	1		95.66427	1.039260	6	5	2	1	
38.85271	2.315970	1	1	1	4		97.06201	1.027980	1	5	1	4	
42.76427	2.112750	48	1	0	5		98.18785	1.019180	3	1	0	11	
43.11656	2.096300	94	2	1	3		99.64563	1.008150	8	5	0	5	
45.28192	2.000960	224	2	0	4		99.88867	1.006350	6	2	5	3	
45.61865	1.986970	111	2	2	0		100.69169	1.000480	13	4	0	8	
49.25239	1.848540	30	3	0	1		101.67016	0.993485	7	4	4	0	
53.40597	1.714150	126	1	1	6		103.18137	0.983011	5	3	2	9	
54.00163	1.696640	242	1	3	2		106.78680	0.959553	24	1	3	10	
54.27669	1.688690	48	1	2	5		107.01993	0.958107	6	2	1	11	
54.57192	1.680250	23	3	0	3		107.79222	0.953376	23	5	1	6	
56.40404	1.629940	102	2	2	4		108.29702	0.950332	25m	0	0	12	
59.00179	1.564220	16	1	0	7		108.29702	0.950332	25m	5	3	2	
59.83813	1.544340	31	3	2	1		108.53215	0.948927	6	5	2	5	
64.30449	1.447430	12	3	0	5		109.62155	0.942523	22	2	4	8	
64.57090	1.442100	24	2	3	3		110.38791	0.938120	11	4	4	4	
65.44182	1.425000	15	0	0	8		110.64403	0.936667	6	6	0	0	
66.49298	1.405000	27	4	0	0		112.22968	0.927873	4	1	4	9	
68.60934	1.366730	19	2	1	7		112.74918	0.925066	6	4	3	7	
69.38058	1.353410	18	1	4	1		113.53214	0.920903	4	1	6	1	
72.80830	1.297910	79	1	3	6		116.29475	0.906843	2	3	0	11	

73.31010	1.290260	39	3	3	2	117.71965	0.899960	10	2	0	12
73.54289	1.286750	16	3	2	5	118.18450	0.897767	4	6	1	3
73.79272	1.283010	15	4	1	3	119.91123	0.889841	10	6	0	4
74.61329	1.270920	36	2	0	8	120.18850	0.888600	10	6	2	0
75.35860	1.260190	35	4	0	4	122.47841	0.878677	4	2	5	7
75.60670	1.256670	35	4	2	0	123.33598	0.875107	4	5	4	1
77.12535	1.235670	6	1	0	9	124.14108	0.871826	1	5	1	8
77.61751	1.229060	6	3	0	7	125.50025	0.866439	2	1	0	13
82.35653	1.169920	10	1	4	5	126.11293	0.864072	10	3	3	10
83.39336	1.157990	24	2	2	8	126.38971	0.863015	4	2	3	11
84.11809	1.149850	46	2	4	4	127.31053	0.859553	18	5	3	6
85.84003	1.131140	8	1	2	9	127.98329	0.857076	10	2	2	12
86.32169	1.126060	8	2	3	7	128.19984	0.856288	5	1	6	5
87.04242	1.118580	12	3	4	1	128.50588	0.855182	4	4	5	3
87.71285	1.111750	1	1	3	8	130.46199	0.848322	18	6	2	4
89.32648	1.095800	19	1	1	10	132.75670	0.840723	5	5	0	9

i) Padrão cristalográfico da Calcita: PDF 00-024-0027

Status Deleted Quality Mark: Calculated Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)

Chemical Formula: Ca C O3 Empirical Formula: C Ca O3 Weight %: C12.00 Ca40.04 O47.95
 Atomic %: C20.00 Ca20.00 O60.00 Compound Name: Calcium Carbonate Mineral Name: Calcite
 CAS Number: 13397-26-7 Entry Date: 09/01/1974

Radiation: CuKα1 (1.5405 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak

Crystal System: Rhombohedral SPGR: R-3c (167)

Author's Unit Cell [a: 4.99 Å c: 17.002 Å Volume: 366.63 Å³ Z: 6.00 MolVol: 61.10 c/a: 3.407]
 Calculated Density: 2.72 g/cm³ SS/FOM: F(22) = 265.1(0.0022, 38)

Space Group: R-3c (167) Molecular Weight: 100.09 g/mol
 Crystal Data [a: 4.990 Å b: 4.990 Å c: 17.002 Å α: 90.00° β: 90.00° γ: 120.00°
 XtlCell Vol: 366.63 Å³ XtlCell Z: 6.00 c/a: 3.407 a/b: 1.000 c/b: 3.407]
 Reduced Cell [a: 4.990 Å b: 4.990 Å c: 6.358 Å α: 66.89° β: 66.89° γ: 60.00°

d-Spacings (22) - Ca C O3 - 00-024-0027 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*2θ (°) d (Å)	I	h	k	l*	
23.07027	3.852000	29	0	1	2	58.27037	1.582100	2	1	0	10
29.45448	3.030000	100	1	0	4	60.68940	1.524700	3	2	1	4
31.54276	2.834000	2	0	0	6	61.51961	1.506100	2	1	1	9
35.96536	2.495000	7	1	1	0	64.65134	1.440500	5	3	0	0
39.41889	2.284000	18	1	1	3	65.86845	1.416800	3	0	0	12
43.16629	2.094000	27	2	0	2	70.41142	1.336100	3	0	2	10
47.14597	1.926100	4	0	2	4	81.67917	1.177900	3	2	1	10
47.64458	1.907100	17	0	1	8	83.78243	1.153600	3	1	3	4
48.57840	1.872600	34	1	1	6	84.85832	1.141700	3	2	2	6
56.55678	1.625900	2	2	1	1	94.72125	1.047100	2	4	0	4
57.40012	1.604000	15	1	2	2	95.09142	1.044000	2	3	1	8

j) Padrão cristalográfico da Albita: PDF 00-010-0393

Status Primary Quality Mark: Star Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor) Chemical
 Formula: Na (Si3 Al) O8 Empirical Formula: Al Na O8 Si3 Weight %: Al10.29 Na8.77 O48.81 Si32.13 Atomic %:
 Al7.69 Na7.69 O61.54 Si23.08 Compound Name: Sodium Aluminum Silicate

Mineral Name: Albite, disordered Entry Date: 09/01/1960

Radiation: CuKα (1.5418 Å) Filter: Ni Beta

Crystal System: Triclinic (Anorthic) SPGR: C-1 (2)

Author's Unit Cell [a: 8.165 Å b: 12.872 Å c: 7.111 Å α: 93.45° β: 116.4° γ: 90.28°

Volume: 667.79 Å³ Z: 4.00 MolVol: 166.95 c/a: 0.871 a/b: 0.634 c/b: 0.552] Calculated
 Density: 2.608 g/cm³ Measured Density: 2.62 g/cm³ Color: Colorless, white, yellow-pink
 SS/FOM: F(30) = 26.0(0.0160, 72)

Space Group: P-1 (2) Molecular Weight: 262.22 g/mol

Crystal Data [a: 7.605 Å b: 7.638 Å c: 7.111 Å α : 100.77° β : 106.84° γ : 115.23°

XtlCell Vol: 333.90 Å³ XtlCell Z: 2.00 c/a: 0.935 a/b: 0.996 c/b: 0.931]

Reduced Cell [a: 7.111 Å b: 7.605 Å c: 7.638 Å α : 115.22° β : 100.77° γ : 106.84°

d-Spacings (42) - Na (Si3 Al) O8 - 00-010-0393 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056 Å

2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
13.76481	6.428000	8	0	2	0		35.80213	2.506000	8	-2	4	1	
13.91930	6.357000	10	0	0	1		36.64919	2.450000	2	1	-5	0	
15.15587	5.841000	2	-1	-1	1		37.94931	2.369000	4	2	4	0	
15.62686	5.666000	2	-1	1	1		39.11574	2.301000	2	-3	3	1	
18.90604	4.690000	2	0	-2	1		39.47288	2.281000	2	-3	-3	1	
21.98300	4.040000	16	-2	0	1		39.74514	2.266000	2	-1	1	3	
22.89555	3.881000	12	1	-1	1		40.13283	2.245000	2	1	-3	2	
23.69395	3.752000	30	1	-3	0		41.34375	2.182000	2	0	4	2	
24.44089	3.639000	12	1	3	0		42.19350	2.140000	8	0	6	0	
25.60600	3.476000	6	-1	-1	2		42.61087	2.120000	6	2	-4	1	
26.42576	3.370000	8	-1	1	2		43.03680	2.100000	4	1	5	1	
27.75985	3.211000	30	0	4	0		45.49699	1.992000	2	-1	3	3	
28.07200	3.176000	100	0	0	2		45.61793	1.987000	2	0	6	1	
28.50251	3.129000	12	2	2	0		46.76243	1.941000	2	-2	-4	3	
29.59433	3.016000	8	1	-3	1		47.20055	1.924000	2	-4	2	2	
30.27209	2.950000	10	0	-4	1		48.56735	1.873000	6	2	2	2	
30.51573	2.927000	12	0	-2	2		49.21094	1.850000	2	-4	0	3	
30.62290	2.917000	2	-2	-2	2		49.90163	1.826000	8	4	0	0	
31.58851	2.830000	12	1	3	1		50.10689	1.819000	1	2	6	0	
33.74388	2.654000	4	-1	3	2		50.91529	1.792000	10	1	1	3	
35.62577	2.518000	8	-2	-4	1		51.46946	1.774000	7	-2	0	4	

k) Padrão cristalográfico do Diopsídio: PDF 00-009-0460

Status Deleted Quality Mark: Blank Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)

Chemical Formula: Ca Mg (Si O3)2 Empirical Formula: Ca Mg O6 Si2

Weight %: Ca18.51 Mg11.22 O44.33 Si25.94 Atomic %: Ca10.00 Mg10.00 O60.00 Si20.00

Compound Name: Calcium Magnesium Silicate Oxide Mineral Name: Diopside Entry Date: 09/01/1959

Radiation: CuK α (1.5418 Å) Filter: Ni Beta Intensity: Diffractometer - Peak

Crystal System: Monoclinic SPGR: C2/c (15)

Author's Unit Cell [a: 9.73 Å b: 8.91 Å c: 5.25 Å β : 105.83° Volume: 437.88 Å³ Z: 4.00 MolVol: 109.47

c/a: 0.540 a/b: 1.092 c/b: 0.589] Calculated Density: 3.285 g/cm³ Measured Density: 3.275 g/cm³
Color: Colorless, green brown SS/FOM: F(28) = 5.4(0.0780, 66)

Space Group: I2/a (15) Molecular Weight: 216.55 g/mol

Crystal Data [a: 9.714 Å b: 8.910 Å c: 5.250 Å α : 90.00° β : 105.50° γ : 90.00°

XtlCell Vol: 437.88 Å³ XtlCell Z: 4.00 c/a: 0.540 a/b: 1.090 c/b: 0.589]

Reduced Cell [a: 5.250 Å b: 6.597 Å c: 6.597 Å α : 84.96° β : 78.39° γ : 78.39°

d-Spacings (28) - Ca Mg (Si O3)2 - 00-009-0460 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056 Å

2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
19.98119	4.440000	5	0	2	0		44.50662	2.034000	10	0	4	1	
26.74904	3.330000	5	0	2	1		45.25709	2.002000	30	2	0	2	
27.59331	3.230000	80	-2	2	0		46.30760	1.959000	5	-1	3	2	
29.96016	2.980000	100	-2	2	1		49.78512	1.830000	5	2	2	2	
30.37754	2.940000	70	3	1	0		50.40317	1.809000	5	1	3	2	
30.91611	2.890000	10	-3	1	1		52.29246	1.748000	40	1	5	0	

31.70347	2.820000	5	1	3	0	54.58072	1.680000	5	-1	5	1
35.02221	2.560000	10	-1	3	1	55.00645	1.668000	5	0	4	2
35.45118	2.530000	40	-2	0	2	55.47559	1.655000	5	-3	1	3
39.31135	2.290000	10	3	1	1	56.70505	1.622000	20	-5	3	1
41.38341	2.180000	5	0	2	2	57.08900	1.612000	20	4	4	0
42.06992	2.146000	20	3	3	0	59.17725	1.560000	5	6	0	0
42.52672	2.124000	20	-3	3	1	59.68228	1.548000	5	3	5	0
43.01530	2.101000	30	-4	2	1	60.89693	1.520000	10	4	0	2

l) Padrão cristalográfico da Indialita: PDF 00-013-0293

Status Deleted Quality Mark: Star Environment: Ambient Temp: 298.0 K

Chemical Formula: Mg₂Al₄Si₅O₁₈ Empirical Formula: Al₄Mg₂O₁₈Si₅

Weight %: Al18.45 Mg8.31 O49.23 Si24.01 Atomic %: Al13.79 Mg6.90 O62.07 Si17.24

Compound Name: Magnesium Aluminum Silicate Mineral Name: Indialite, syn Entry Date: 09/01/1963

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å)

Filter: Ni Beta

Crystal System: Hexagonal

SPGR: P6/mcc (192)

Author's Unit Cell [a: 9.77 Å c: 9.352 Å Volume: 773.08 Å³ Z: 2.00 MolVol: 386.54 c/a: 0.957]

Calculated Density: 2.513 g/cm³ Color: Colorless SS/FOM: F(30) = 64.3(0.0120, 39)

Space Group: P6/mcc (192)

Molecular Weight: 584.95 g/mol

Crystal Data [a: 9.770 Å b: 9.770 Å c: 9.352 Å α: 90.00° β: 90.00° γ: 120.00°

XtlCell Vol: 773.08 Å³ XtlCell Z: 2.00 c/a: 0.957 a/b: 1.000 c/b: 0.957]

Reduced Cell [a: 9.352 Å b: 9.770 Å c: 9.770 Å α: 120.00° β: 90.00° γ: 90.00°

d-Spacings (38) - Mg₂Al₄Si₅O₁₈ - 00-013-0293 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
10.42328	8.480000	100	1	0	0		47.80698	1.901000	4	3	2	1	
18.12613	4.890000	30	1	1	0		48.51221	1.875000	16	3	1	3	
18.95089	4.679000	16	0	0	2		49.32467	1.846000	6	4	1	0	
21.68951	4.094000	50	1	0	2		50.34362	1.811000	8	4	1	1	
26.35411	3.379000	55	1	1	2		50.67295	1.800000	10	3	0	4	
28.41904	3.138000	65	2	0	2		53.27684	1.718000	4	4	1	2	
29.48434	3.027000	85	2	1	1		54.29374	1.688200	30	2	2	4	
33.92823	2.640000	25	2	1	2		55.44284	1.655900	4	3	1	4	
36.78915	2.441000	6	2	2	0		55.76112	1.647200	4	3	2	3	
37.21564	2.414000	4	3	0	2		56.45460	1.628600	4	3	3	0	
38.47214	2.338000	12	0	0	4		56.97325	1.615000	4	2	1	5	
39.56321	2.276000	6	3	1	1		57.60427	1.598800	6	4	2	0	
40.39561	2.231000	6	2	1	3		58.01319	1.588500	10	4	1	3	
41.68344	2.165000	6	2	2	2		58.80436	1.569000	2	4	0	4	
42.86538	2.108000	8	1	1	4		59.24406	1.558400	4	0	0	6	
43.07987	2.098000	12	3	1	2		60.12309	1.537700	4	3	3	2	
44.23175	2.046000	4	2	0	4		62.09586	1.493500	8	3	2	4	
46.76243	1.941000	8	3	2	0		62.48177	1.485200	6	1	1	6	
47.12262	1.927000	6	4	0	2		63.56379	1.462500	6	2	0	6	

m) Padrão cristalográfico da Grossulária: PDF 01-083-2207

Status Deleted Quality Mark: Star Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)

Chemical Formula: Ca₃Al₂Si₃O₁₂ Empirical Formula: Al₂Ca₃O₁₂Si₃

Weight %: Al11.98 Ca26.69 O42.62 Si18.71 Atomic %: Al10.00 Ca15.00 O60.00 Si15.00

Compound Name: Calcium Aluminum Silicate Mineral Name: Grossular Entry Date: 09/01/1998

Modification Date: 09/01/2009

Modifications: DBStatus

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å)

d-Spacing: Calculated

Intensity: Calculated - Peak

I/Ic: 2.38

Crystal System: Cubic SPGR: Ia-3d (230)

Author's Unit Cell [a: 11.864(1) Å Volume: 1669.91 Å³ Z: 8.00 MolVol: 208.74]

Calculated Density: 3.583 g/cm³ Structural Density: 3.58 g/cm³ SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0001, 30)

R-factor: 0.036

Space Group: Ia-3d (230) Molecular Weight: 450.44 g/mol

Crystal Data [a: 11.864 Å b: 11.864 Å c: 11.864 Å α: 90.00° β: 90.00° γ: 90.00°

XtlCell Vol: 1669.91 Å³ XtlCell Z: 8.00 a/b: 1.000 c/b: 1.000]

Reduced Cell [a: 10.275 Å b: 10.275 Å c: 10.275 Å α: 109.47° β: 109.47° γ: 109.47°

d-Spacings (84) - Ca3 Al2 Si3 O12 - 01-083-2207 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
18.30179	4.843460	2	2	1	1		85.83532	1.131190	5	7	6	5	
21.16345	4.194560	3	2	2	0		87.77033	1.111170	1	8	7	1	
28.11907	3.170790	3	3	2	1		88.73782	1.101540	113	8	6	4	
30.10492	2.966000	365	4	0	0		89.70350	1.092170	3	9	6	1	
33.75869	2.652870	1000	4	2	0		90.66964	1.083030	71	10	4	2	
35.45972	2.529410	66	3	3	2		91.63550	1.074120	6	8	7	3	
37.09251	2.421730	183	4	2	2		93.57010	1.056930	4	9	6	3	
38.66605	2.326720	134	4	3	1		94.53865	1.048640	59	8	8	0	
41.66209	2.166060	121	5	2	1		97.45370	1.024890	3	10	5	3	
43.09540	2.097280	29	4	4	0		98.42866	1.017330	4	10	6	0	
47.18520	1.924590	195	6	1	1		99.40673	1.009930	4	11	4	1	
48.48854	1.875860	13	6	2	0		100.38747	1.002690	1	10	6	2	
49.76595	1.830660	1	5	4	1		101.37108	0.995605	1	9	6	5	
52.25227	1.749250	1	6	3	1		102.35826	0.988667	19	8	8	4	
53.46421	1.712420	134	4	4	4		103.34918	0.981872	3	9	8	1	
54.65754	1.677820	7	5	4	3		104.34422	0.975215	26	12	2	0	
55.83335	1.645240	229	6	4	0		105.34364	0.968692	3	10	7	1	
56.99289	1.614490	15	5	5	2		106.34805	0.962297	66	12	2	2	
58.13786	1.585390	363	6	4	2		107.35749	0.956028	2	12	3	1	
61.49109	1.506730	6	6	5	1		109.39356	0.943849	1	10	7	3	
62.58491	1.483000	83	8	0	0		110.42096	0.937932	1	12	4	0	
63.66786	1.460360	14	7	4	1		111.45542	0.932124	1	11	5	4	
64.74108	1.438720	1	8	2	0		112.49720	0.926423	1	10	8	0	
65.80460	1.418020	7	6	5	3		113.54695	0.920825	12	11	6	3	
66.85924	1.398190	1	6	6	0		114.60501	0.915328	1	10	8	2	
67.90617	1.379160	3	7	4	3		115.67235	0.909927	1	12	5	1	
69.97684	1.343330	2	7	5	2		117.83615	0.899408	2	11	7	2	
71.00131	1.326440	78	8	4	0		118.93431	0.894283	17	12	4	4	
73.03301	1.294470	136	8	4	2		120.04437	0.889244	1	12	5	3	
74.04038	1.279330	8	7	6	1		121.16684	0.884290	71	10	8	4	
75.04264	1.264710	54	6	6	4		122.30274	0.879418	3	13	3	2	
76.04025	1.250580	15	8	5	1		123.45298	0.874626	20	12	6	2	
78.02329	1.223680	4	9	3	2		124.61880	0.869911	5	13	4	1	
79.00961	1.210860	1	8	4	4		127.00165	0.860705	1	10	9	3	
79.99141	1.198450	30	8	5	3		128.22106	0.856211	27	8	8	8	
81.94842	1.174710	4	10	1	1		129.46146	0.851786	2	11	8	3	
82.92300	1.163360	18	10	2	0		130.72435	0.847429	1	12	6	4	
83.89577	1.152330	2	9	4	3		132.01173	0.843138	5	9	9	6	

n) Padrão cristalográfico da Enstatita: PDF 01-086-0430

Status Primary Quality Mark: Star Environment: Ambient Temp: 296.0 K

Chemical Formula: Mg₂ (Si₂ O₆) Empirical Formula: Mg₂ O₆ Si₂ Weight %: Mg24.21 O47.81 Si27.98
Atomic %: Mg20.00 O60.00 Si20.00 Compound Name: Magnesium Silicate Mineral Name: Enstatite, syn
Alternate Name: dimagnesium catena-disilicate Entry Date: 09/01/1999 Modification Date: 09/01/2011
Modifications: Reflections

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak I/Ic: 0.6

Crystal System: Orthorhombic SPGR: Pbcn (61)

Author's Unit Cell [a: 18.251(4) Å b: 8.814(1) Å c: 5.181(1) Å Volume: 833.44 Å³ Z: 8.00

Measurement Results

Date : sexta-feira, 26 de março de 2021
 Measurement Type : Particle Size
 Sample Name : VMRA
 Scattering Angle : 90
 Temperature of the holder : 25.0 °C
 T% before meas. : 23517
 Viscosity of the dispersion medium : 0.895 mPa·s
 Form Of Distribution : Standard
 Representation of result : Scattering Light Intensity
 Count rate : 1960 kCPS

Calculation Results

Peak No.	S.P.Area Ratio	Mean	S. D.	Mode
1	1.00	69.0 nm	63.3 nm	37.2 nm
2	---	--- nm	--- nm	--- nm
3	---	--- nm	--- nm	--- nm
Total	1.00	69.0 nm	63.3 nm	37.2 nm

Cumulant Operations

Z-Average : 49.2 nm
 PI : 0.225

No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency
1	0.62	0.000	0.000	22	9.10	0.000	0.000	43	105.12	3.740	62.124	64	1363.67	0.000
2	0.70	0.000	0.000	23	9.15	0.000	0.000	44	119.74	3.303	65.427	65	1541.64	0.000
3	0.80	0.000	0.000	24	10.34	0.000	0.000	45	134.18	2.891	68.309	66	1741.10	0.000
4	0.86	0.000	0.000	25	11.68	0.120	0.120	46	141.87	2.481	70.790	67	1967.14	0.000
5	1.02	0.000	0.000	26	13.20	0.548	0.718	47	171.28	2.108	72.898	68	2222.81	0.000
6	1.19	0.000	0.000	27	14.61	1.254	1.461	48	183.44	1.791	74.689	69	2511.58	0.000

c) Ficha granulométrica do rejeito RVP:

Measurement Results

Date : quarta-feira, 20 de janeiro de 2021
 Measurement Type : Particle Size
 Sample Name : VM-POEIRA
 Scattering Angle : 90
 Temperature of the holder : 25.0 °C
 T% before meas. : 30619
 Viscosity of the dispersion medium : 0.895 mPa·s
 Form Of Distribution : Standard
 Representation of result : Scattering Light Intensity
 Count rate : 2296 kCPS

Calculation Results

Peak No.	S.P.Area Ratio	Mean	S. D.	Mode
1	1.00	78.3 nm	145.3 nm	37.3 nm
2	---	--- nm	--- nm	--- nm
3	---	--- nm	--- nm	--- nm
Total	1.00	78.3 nm	145.3 nm	37.3 nm

Cumulant Operations

Z-Average : 47.5 nm
 PI : 0.329

No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency
1	0.62	0.000	0.000	22	9.10	0.000	0.000	43	105.12	3.474	62.497	64	1363.67	0.000
2	0.70	0.000	0.000	23	9.15	0.000	0.000	44	119.74	2.891	65.388	65	1541.64	0.000
3	0.80	0.000	0.000	24	10.34	0.179	0.179	45	134.18	2.513	67.901	66	1741.10	0.000
4	0.86	0.000	0.000	25	11.68	1.641	1.820	46	141.87	2.130	69.931	67	1967.14	0.000
5	1.02	0.000	0.000	26	13.20	1.154	2.974	47	171.28	1.871	71.802	68	2222.81	0.000
6	1.19	0.000	0.000	27	14.61	1.692	4.666	48	183.44	1.598	73.400	69	2511.58	0.000

d) Ficha granulométrica do rejeito RVPA:

Measurement Results

Date : sexta-feira, 26 de março de 2021
 Measurement Type : Particle Size
 Sample Name : VMPA
 Scattering Angle : 90
 Temperature of the holder : 25.0 °C
 T% before meas. : 26437
 Viscosity of the dispersion medium : 0.896 mPa-s
 Form Of Distribution : Standard
 Representation of result : Scattering Light Intensity
 Count rate : 1986 KCPS

Calculation Results

Peak No.	S.P.Area Ratio	Mean	S. D.	Mode
1	0.99	61.3 nm	60.3 nm	37.2 nm
2	0.01	3350.6 nm	2203.3 nm	2361.8 nm
3	---	--- nm	--- nm	--- nm
Total	1.00	91.9 nm	385.4 nm	37.2 nm

Cumulant Operations

Z-Average : 47.1 nm
 PI : 0.336

No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation
1	0.02	0.000	0.000	32	6.12	0.000	0.000	43	126.12	0.327	85.783
2	0.03	0.000	0.000	33	6.15	0.000	0.000	44	126.15	0.327	85.783
3	0.04	0.000	0.000	34	6.18	0.000	0.000	45	126.18	0.327	85.783
4	0.05	0.000	0.000	35	6.21	0.000	0.000	46	126.21	0.327	85.783
5	0.06	0.000	0.000	36	6.24	0.000	0.000	47	126.24	0.327	85.783
6	0.07	0.000	0.000	37	6.27	0.000	0.000	48	126.27	0.327	85.783
7	0.08	0.000	0.000	38	6.30	0.000	0.000	49	126.30	0.327	85.783
8	0.09	0.000	0.000	39	6.33	0.000	0.000	50	126.33	0.327	85.783
9	0.10	0.000	0.000	40	6.36	0.000	0.000	51	126.36	0.327	85.783
10	0.11	0.000	0.000	41	6.39	0.000	0.000	52	126.39	0.327	85.783
11	0.12	0.000	0.000	42	6.42	0.000	0.000	53	126.42	0.327	85.783

e) Ficha granulométrica do rejeito RSC:

Measurement Results

Date : quarta-feira, 16 de dezembro de 2020
 Measurement Type : Particle Size
 Sample Name : SC
 Scattering Angle : 90
 Temperature of the holder : 25.0 °C
 T% before meas. : 23139
 Viscosity of the dispersion medium : 0.895 mPa-s
 Form Of Distribution : Standard
 Representation of result : Scattering Light Intensity
 Count rate : 3485 KCPS

Calculation Results

Peak No.	S.P.Area Ratio	Mean	S. D.	Mode
1	1.00	84.0 nm	80.0 nm	63.7 nm
2	---	--- nm	--- nm	--- nm
3	---	--- nm	--- nm	--- nm
Total	1.00	84.0 nm	80.0 nm	63.7 nm

Cumulant Operations

Z-Average : 59.9 nm
 PI : 0.366

No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation
1	0.02	0.000	0.000	32	6.12	0.000	0.000	43	126.12	0.327	85.783
2	0.03	0.000	0.000	33	6.15	0.000	0.000	44	126.15	0.327	85.783
3	0.04	0.000	0.000	34	6.18	0.000	0.000	45	126.18	0.327	85.783
4	0.05	0.000	0.000	35	6.21	0.000	0.000	46	126.21	0.327	85.783
5	0.06	0.000	0.000	36	6.24	0.000	0.000	47	126.24	0.327	85.783
6	0.07	0.000	0.000	37	6.27	0.000	0.000	48	126.27	0.327	85.783
7	0.08	0.000	0.000	38	6.30	0.000	0.000	49	126.30	0.327	85.783
8	0.09	0.000	0.000	39	6.33	0.000	0.000	50	126.33	0.327	85.783
9	0.10	0.000	0.000	40	6.36	0.000	0.000	51	126.36	0.327	85.783
10	0.11	0.000	0.000	41	6.39	0.000	0.000	52	126.39	0.327	85.783
11	0.12	0.000	0.000	42	6.42	0.000	0.000	53	126.42	0.327	85.783

f) Ficha granulométrica do rejeito RSCA:

Measurement Results

Date : sexta-feira, 26 de março de 2021
 Measurement Type : Particle Size
 Sample Name : SCa
 Scattering Angle : 90
 Temperature of the holder : 25.0 °C
 T% before meas. : 19520
 Viscosity of the dispersion medium : 0.895 mPa-s
 Form Of Distribution : Standard
 Representation of result : Scattering Light Intensity
 Count rate : 1845 KCPS

Calculation Results

Peak No.	S.P.Area Ratio	Mean	S. D.	Mode
1	1.00	84.8 nm	168.3 nm	25.1 nm
2	---	--- nm	--- nm	--- nm
3	---	--- nm	--- nm	--- nm
Total	1.00	84.8 nm	168.3 nm	25.1 nm

Cumulant Operations

Z-Average : 57.9 nm
 PI : 0.411

No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation
1	0.02	0.000	0.000	31	6.10	0.000	0.000	41	126.10	0.327	85.783
2	0.03	0.000	0.000	32	6.13	0.000	0.000	42	126.13	0.327	85.783
3	0.04	0.000	0.000	33	6.16	0.000	0.000	43	126.16	0.327	85.783
4	0.05	0.000	0.000	34	6.19	0.000	0.000	44	126.19	0.327	85.783
5	0.06	0.000	0.000	35	6.22	0.000	0.000	45	126.22	0.327	85.783
6	0.07	0.000	0.000	36	6.25	0.000	0.000	46	126.25	0.327	85.783
7	0.08	0.000	0.000	37	6.28	0.000	0.000	47	126.28	0.327	85.783
8	0.09	0.000	0.000	38	6.31	0.000	0.000	48	126.31	0.327	85.783
9	0.10	0.000	0.000	39	6.34	0.000	0.000	49	126.34	0.327	85.783
10	0.11	0.000	0.000	40	6.37	0.000	0.000	50	126.37	0.327	85.783
11	0.12	0.000	0.000	41	6.40	0.000	0.000	51	126.40	0.327	85.783