

## USO DE CAULIM DO AMAZONAS PARA A OBTENÇÃO DE CATALISADOR SÓLIDO ÁCIDO ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{MK}$ ) COM APLICAÇÃO NA SÍNTESE DE BIODIESEL POR ESTERIFICAÇÃO

**Francisco Alexandre Fernandes Mariano<sup>1</sup>, Flávio Augusto de Freitas<sup>2</sup>, Iasmin Maquiné Mendonça<sup>3</sup>, Marcella Cortes da Silva<sup>4</sup>, Lizandro Manzato<sup>5</sup>, Paulo Rogerio da Costa Couceiro<sup>6</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal do Amazonas – UFAM  
(alexandrefernandesmariano@gmail.com)

<sup>2</sup>Instituto Federal do Amazonas – IFAM/CMDI  
(freitas.flavio@yahoo.com.br)

<sup>3</sup>Instituto Federal do Amazonas – IFAM/CMDI  
(mimimaquine@gmail.com)

<sup>4</sup>Universidade Federal do Amazonas – UFAM  
(marcella.cortes2014@gmail.com)

<sup>5</sup>Instituto Federal do Amazonas – IFAM/CMDI  
(lizandro@ifam.edu.br)

<sup>6</sup>Universidade Federal do Amazonas – UFAM  
(couceiro35@gmail.com)

### RESUMO

Os catalisadores ácidos normalmente empregados na síntese de biodiesel apresentam diversas desvantagens, tais como corrosão e dificuldade de reutilização. Assim, este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização do catalisador sólido ácido  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{metacaulim}$  pelo método de impregnação, onde o  $\text{TiO}_2$  foi preparado pelo método sol-gel e diretamente suportado no metacaulim do Amazonas com posterior sulfatação. O catalisador obtido (STMK) foi caracterizado pelas técnicas de fluorescência (FRX) e espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR). A atividade catalítica do STMK foi avaliada pela esterificação do ácido oleico com metanol, apresentando conversão superior a 96% nas seguintes condições reacionais: razão molar metanol:ácido 20:1, 105°C, 5% m/m de catalisador em relação à massa do ácido e 1 h de reação. O alto potencial do STMK como catalisador para a produção de biodiesel foi demonstrado.

1 Doutorando em química (UFAM),

2 Doutor em química pela UFRJ e Pesquisador no IFAM/CMDI,

3 Bacharel em química pela UEA e Pesquisadora no IFAM/CMDI,

4 Mestranda em materiais (UFAM),

5 Doutor em ciência e engenharia de materiais pela USP e Professor de ensino básico, técnico e tecnológico no IFAM/CMDI,

6 Doutor em Química pela UFMG e Professor de físico-química na UFAM.

**Palavras-chave:** Caulim do Amazonas, Catalisador ácido sólido, esterificação, biodiesel.

## ABSTRACT

The acid catalysts commonly used in biodiesel synthesis have several disadvantages, such as corrosion and difficulty of reuse. Thus, the objective of this work was the synthesis and characterization of the solid acid catalyst  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  /metakaolin by the impregnation method, where  $\text{TiO}_2$  was prepared by the sol-gel method and directly supported in the Amazon metakolin with subsequent sulfation. The obtained catalyst (STMK) was characterized by fluorescence (FRX) and infrared spectroscopy (FTIR-ATR) techniques. The catalytic activity of STMK was assessed by esterification of oleic acid with methanol, showing conversion greater than 96% under the following reaction conditions: methanol: acid molar ratio 20: 1, 105 ° C, 5% w / w catalyst of acid and 1 h reaction. The high potential of STMK as a catalyst for biodiesel production has been demonstrated.

**Keywords:** Amazon kaolin, solid acid catalyst, esterification, biodiesel.

## INTRODUÇÃO

As fontes de energia renováveis tem sido o foco de inúmeras pesquisas, devido à preocupação com o meio ambiente (Mendonça *et al.*, 2019). Há um desafio em atender as demandas de energia elétrica no Brasil, principalmente na Amazônia, todavia a biodiversidade encontrada na região aliada à exploração manejada e sustentável torna-se uma alternativa para o problema (Barbosa *et al.*, 2009).

O biodiesel é um biocombustível resultante de um processo químico, onde o principal elemento é a biomassa, caracteriza-se como um produto agrícola, biodegradável, atóxico, livre de enxofre e compostos aromáticos e pode ser obtido tanto por reações de transesterificação quanto a partir de reações de esterificação de ácidos graxos por meio de um catalisador ácido, básico ou enzimático, que pode ser homogêneo ou heterogêneo (Mendonça *et al.*, 2019; Reis *et al.*, 2015). O diesel convencional pode ser substituído por biodiesel, que pode ser usado sozinho ou em mistura com o combustível diesel assim sendo uma alternativa para a substituição dos derivados do petróleo (Reis *et al.*, 2015).

Na indústria de biodiesel é comum a utilização do ácido sulfúrico como catalisador em uma reação de esterificação. Entretanto, nessas reações precisa-se de altas temperaturas, o que não é adequado industrialmente, além do fato de causar corrosão nos equipamentos e a necessidade de neutralização do ácido no produto final. Desta maneira a utilização de catalisadores sólidos ácidos mostra-se mais vantajoso devido a fácil separação do meio, ausência de problemas de

corrosão, redução do número de etapas de purificação dos produtos, possibilidade de serem reutilizados e a viabilização da produção do biocombustível por processo contínuo (Mendonça *et al.*, 2019; Reis *et al.*, 2015).

Por apresentar importância na indústria de papel e outros seguimentos o caulim tem sido alvo de diversos estudos devido ao seu potencial mineral que traz ótimo rendimento financeiro (Santos, 1989). A região norte do Brasil, principalmente Pará, Amapá e Amazonas, possui grandes depósitos de caulim, correspondendo a aproximadamente 97% das reservas brasileiras desse mineral (Sabedot, Petter e Sampaio, 2013; Santos *et al.*, 2013). Este material é composto principalmente pela caulinita, um silicato de alumínio hidratado, normalmente associado a outros minerais sob a forma de impurezas, tais como mica, feldspato, quartzo, óxidos de ferro e titânio (Santos, 1989; Santos *et al.*, 2013).

A cada ano as indústrias de beneficiamento de caulim no Brasil rejeitam mais de 1 milhão de toneladas deste material somente nas etapas de separação por granulometria e branqueamento. Estes são depositados em lagoas, tornando-se um problema ambiental por não apresentar consistência adequada que permita o recobrimento convencional para a recuperação da área (Aranha Da Paz, Angélica e Freitas Neves, De, 2010). Buscando minimizar os impactos ambientais causados por este rejeito, alguns trabalhos têm aplicado na síntese de zeólitas, visto que esse é composto essencialmente por Si e Al (Aranha Da Paz, Angélica e Freitas Neves, De, 2010). Contudo, poucos são os trabalhos com aplicações deste material.

A utilização de óxidos metálicos sulfatados, conhecidos como superácidos, é de grande interesse para diversas áreas e, normalmente, são suportados em sílicas com o objetivo de aumentar a área superficial do catalisador e, conseqüentemente, sua eficiência. Contudo alguns precursores utilizados na síntese destes materiais podem apresentar altos custos (Yang, Lu e Wang, 2003), sendo o caulim uma alternativa barata e abundante para o suporte destes óxidos.

Assim, este trabalho tem por objetivo aplicar o caulim como suporte catalítico para o  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ , caracterizar o catalisador e avaliar a atividade catalítica através da síntese de biodiesel pela esterificação do ácido oleico com metanol.

## MÉTODO OU FORMALISMO

### Materiais

Os reagentes isopropóxido de titânio (IV) 97% (sigma-aldrich), álcool isopropílico P.A. (Vetec), metanol P.A. (Biotec), ácido clorídrico (Synth), hidróxido de sódio P.A. (Nuclear) e ácido sulfúrico P.A. (Nuclear) foram utilizados sem qualquer modificação.

### Síntese do suporte catalítico (metacaulinita)

O caulim foi coletado no km 45 da BR-174, no sentido Manaus/AM – Boa Vista/RR (2°35'8,3"S, 60°1'51,4"O). A amostra foi desagregada manualmente e seca por 48 h a temperatura ambiente. Em seguida, o material foi peneirado e para este trabalho utilizou-se somente as partículas menores que 0,065 mm de diâmetro.

O material foi então tratado quimicamente com HCl visando remover impurezas, tais como óxidos de ferro. O procedimento consistiu em misturar o caulim com uma solução de HCl 50 % na proporção 1:4 caulim:solução sob aquecimento a 90 °C por 6 h. Após este tempo, a mistura foi filtrada e a fração retida (resíduo sólido) foi lavada repetidas vezes com água destilada até  $pH \sim 7$ , onde o material sólido foi seco em estufa a 100 °C por 48 h e calcinado em forno mufla Cienlab – 800/S4 a 700 °C por 2 h para ativação térmica e obtenção da metacaulinita (MK).

### Síntese do catalisador STMK

O catalisador STMK foi sintetizado em duas etapas: I – Obtenção do  $TiO_2$  pelo método sol-gel adaptado (Mutuma *et al.*, 2015)4, 7 and 9. Raw samples were calcined at different temperatures ranging from 200 to 800°C to evaluate the effect of the calcination temperature on the physico-chemical properties of the samples. XRD results revealed that a mixture of anatase and brookite can be obtained in the as-synthesized samples and in those calcined up to 800°C depending on the pH used to obtain the final product. Indeed, a mixture of anatase brookite and rutile; or a sample with only rutile phase can be yielded through further calcination of the as-prepared samples at temperatures  $\geq 600^\circ C$  due to phase transformation. The photocatalytic performance of the samples with a mixture of anatase-brookite; anatase-brookite-rutile; and anatase-rutile (Degussa P25  $TiO_2$  e concomitante suporte em MK: inicialmente preparou-se uma solução alcoólica na proporção 1:1 isopropóxido de titânio (IV):álcool isopropílico, totalizando 50 mL. Essa solução foi inserida em um balão de fundo redondo com capacidade de 500 mL, juntamente com 100 mL de água destilada acidificada ( $pH \sim 3$ ). Em seguida, acrescentou-se 24g de MK e a mistura permaneceu sob agitação constante a 65°C. Após 6 h, a mistura foi arrefecida até à temperatura ambiente e o produto (TMK) separado por centrifugação a 3000 rpm por 5 minutos, lavado com água por 4 vezes e seco a 65°C durante 12 h. II – Impregnação úmida do grupo sulfato (Enríquez *et al.*, 2013): 30 g da TMK foram adicionados em um béquer de 500 mL juntamente com 200 mL de solução de  $H_2SO_4$  1M. A mistura foi permaneceu sob agitação por 6 h a temperatura ambiente. Em seguida, o produto (STMK) foi centrifugado, lavado quatro vezes com água destilada e seco a 100°C durante 12 h.

### Técnicas de caracterização do catalisador

O catalisador STMK e os seus precursores foram analisados por espectroscopia

na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e por Fluorescência de raios-X (FRX), onde os espectros de FTIR foram obtidos com um espectrômetro Agilent Cary (630 FTIR Spectrometer) equipado com um instrumento ATR, as amostras dos catalisadores sólidos ácidos foram registrados na faixa de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , para identificação os grupos em catalisadores e a análise elementar por FRX dos catalisadores sintetizados foi obtida no equipamento da marca Panalytical (Epsilon 3XL) operando com tensão máxima de 50 kV, corrente de 3 mA, por dispersão de comprimento de onda.

### Esterificação

O biodiesel sintetizado neste trabalho foi obtido pela esterificação do ácido oleico, onde em um reator de teflon (25 mL) revestido com aço inox foram adicionados metanol e ácido oleico numa razão molar 1:20 ácido:álcool e 5% do catalisador STMK em relação a massa de óleo, permanecendo o meio reacional sob agitação (680 rpm) por 1 h a 105 °C. Após o tempo predeterminado, o meio reacional foi separado do catalisador por centrifugação (5000 rpm por 5 min) e o excesso de metanol foi rotaevaporado a pressão reduzida (Tecnal –TE211). O percentual de ésteres metílicos (biodiesel) foi obtido com base na equação 1:

$$\% \text{ Conversão} = \frac{AO_i - AO_f}{AO_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde  $AO_i$  e  $AO_f$  são acidez inicial e final, respectivamente. Essa acidez foi calculada pela titulação do meio reacional em etanol com solução NaOH 0,1M (Lacerda *et al.*, 2013).

A lixiviação do catalisador foi feita mantendo-se o catalisador em contato com o metanol dentro do reator com agitação 680 rpm, temperatura de 105 °C por 1h. Em seguida, o catalisador foi centrifugado e o metanol foi novamente adicionado ao reator juntamente com o ácido oleico e mantido nas mesmas condições reacionais. A purificação e quantificação da conversão foram feitas como mencionado anteriormente.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Caracterização dos catalisadores

#### Fluorescência de raios-X (FRX)

Pelos resultados de FRX é possível quantificar os elementos presentes nos materiais e principalmente ver a incorporação do titânio e enxofre no catalisador através do método de síntese proposto (Tabela 1).

Tabela 1 – Quantificação elementar do MK e do catalisador STMK por do FRX em % (m/m)

Elementos	MK (%)	STMK (%)
Si	56,28	34,57
Al	32,85	20,67
Fe	4,05	3,30
Ti	4,00	36,24
S	-	3,00
K	1,06	0,60
P	0,82	0,53
Ca	0,33	0,24
V	0,07	0,28
Cr	0,05	0,02
Zr	0,26	0,22
Ag	0,15	0,24
Ga	0,02	0,02
Th	0,02	0,01
Nb	0,01	0,02
Mn	0,01	0,01
Outros	0,05	0,03

A composição elementar dos catalisadores obtida a partir da análise de FRX mostrou que o MK é constituído principalmente por Si e Al, como foi também observado por Aranha Da Paz, Angélica e Freitas Neves, 2010. Por esta técnica, comprova-se também a inclusão do  $TiO_2$  no catalisador STMK, evidenciado pela aumento de 4 para 36,24% de Ti no composto, além da incorporação dos grupos sulfatos, com 3% de S, elemento que não compõe o MK.

### **Espectroscopia na região do infravermelho com refletância atenuada – FTIR-ATR**

O catalisador sintetizado neste trabalho bem como os seus precursores foram analisador por FTIR-ATR, onde os espectros podem ser observados na figura 1.

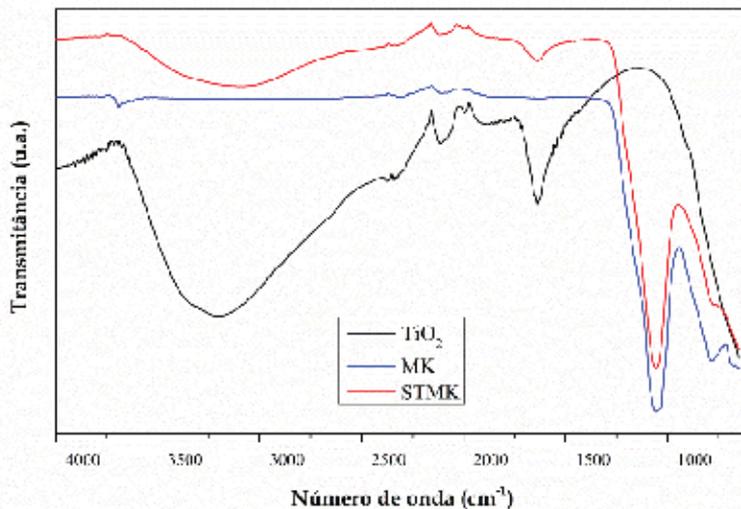


Figura 1 – Espectro de infravermelho dos materiais (MK e  $\text{TiO}_2$ ) e do catalisador STMK.

Na figura 1 possível observar as bandas observadas em 3600, 3200 e 1640  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de alongamento e flexão de OH de  $\text{H}_2\text{O}$  que correspondem à adsorção de água (Gardy *et al.*, 2017) já as bandas observadas em 2350 e 2100  $\text{cm}^{-1}$  são decorrentes da adsorção de  $\text{CO}_2$  durante a análise (Gardy *et al.*, 2017). A amostra de MK apresentou banda em 1054  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento assimétrico de Si–O–Si e uma banda de 780 atribuída ao Si–O–Al. Essas mesmas bandas foram observadas para o STMK. Sabendo que o catalisador foi impregnado com  $\text{SO}_4^{2-}$ , uma análise dos picos de FTIR da amostra indica que a intensidade do pico em 1051  $\text{cm}^{-1}$  aumenta relativamente, o que pode ser atribuído à sobreposição ocasional do grupo sulfatado as vibrações Si-O-Si. Portanto, as bandas atribuíveis ao alongamento simétrico de S=O e estiramento assimétrico da ligação S-O não podem ser observadas. (Noda *et al.*, 2005; Shao *et al.*, 2013). Para a amostra de  $\text{TiO}_2$  não é possível mostrar a banda de  $\text{TiO}_2$ , pois esta estaria mais evidente em aproximadamente 460  $\text{cm}^{-1}$  (Shao *et al.*, 2013).

## Esterificação

A esterificação do ácido oleico foi feita com o catalisador sintetizado neste trabalho (STMK) e também com os componentes do catalisador, separadamente. O resultado pode ser observado na Figura 3.

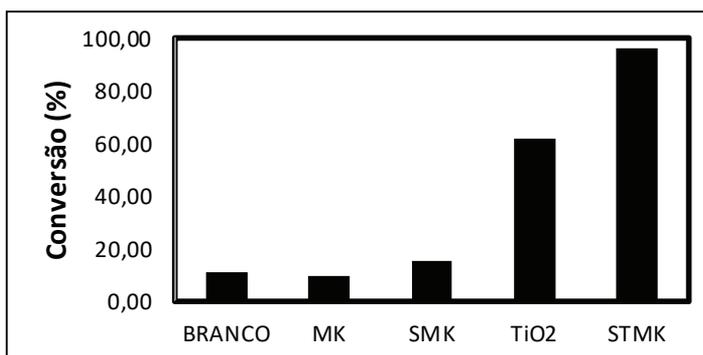


Figura 2 – Percentual de conversão do ácido oleico em biodiesel utilizando diferentes catalisadores. Condições reacionais: Razão molar metanol:ácido oleico 20:1, temperatura 105 °C, 5% de catalisador em relação a massa de ácido e 1h de reação.

Ao observar a Figura 2, é possível constatar que nas condições reacionais apresentadas, o suporte MK obtido por tratamento térmico da caulinita não apresenta um bom percentual de conversão do ácido em oleato de metila (biodiesel), onde o percentual de conversão fica levemente inferior à conversão obtida sem catalisador (branco). Provavelmente esse efeito é decorrente da adsorção do ácido na superfície do material, diminuindo a disponibilidade para reagir com o metanol, além do fato destes materiais apresentarem uma baixa área superficial (Oliveira, De *et al.*, 2013; Shan *et al.*, 2018) considered useless from an economic and industrial point of view, was calcined at 850 and 950 °C to obtain metakaolin samples. These samples were subsequently treated with sulfuric acid (4 M. Observa-se também que a ativação química por sulfatação do suporte (SMK) com solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M não resultou numa alta acidez do catalisador e, conseqüentemente, não rendeu uma alta conversão. Oliveira et al., 2013 obtiveram 96,5% de conversão de ácido oleico em biodiesel ao aplicar 5% de metacaulinita sulfatada como catalisador. Contudo eles ativaram o material com solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4M, usaram aquecimento por micro-ondas e uma alta concentração de metanol (razão molar metanol:ácido 60:1). Nas mesmas condições reacionais, porém com aquecimento convencional, Nascimento et al., 2011 utilizaram metacaulim ativado também com solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4M, produzindo uma conversão de 65%, mesmo utilizando temperatura a 130 °C e 2h de reação. Quando a reação foi catalisada pelo TiO<sub>2</sub>, observou-se um rendimento de aproximadamente 60% (Fig. 1) proveniente da acidez deste óxido e alta área superficial (Embong *et al.*, 2016; Yang, Lu e Wang, 2003). A sulfatação do TiO<sub>2</sub> suportado no MK (STMK) resultou em uma alta acidez e, conseqüentemente, apresentou uma alta conversão do ácido em biodiesel (96,16%). Esse sinergismo entre o suporte e o TiO<sub>2</sub> também foi observado por Embong et al., 2016, onde eles suportaram TiO<sub>2</sub> em sílica sintetizada e sulfataram (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>). Entretanto, os resultados apresentados neste trabalho são superiores aos resultados encontrados

por eles, visto que obtiveram 93% de conversão em um tempo de reação três vezes maior. Gardy et al., 2016 também citam que a sulfatação do  $\text{TiO}_2$  aumenta consideravelmente a acidez deste material.

## Lixiviação

Testes de lixiviação foram feitos em virtude de observar a possibilidade de reuso do catalisador e observou-se que o catalisador sintetizado neste trabalho apresentou uma alta lixiviação com conversão de 93%, provavelmente por conta do  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  não estar firmemente suportados ao MK. A calcinação do catalisador sintetizado pode resultar em uma menor lixiviação, fazendo com que o composto suportado fique mais aderido. Contudo, este mesmo problema foi apresentado por Shao et al., 2013, onde eles suportaram  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  em sílica mesoporosa e calcinou em diferentes temperaturas e reutilizou os catalisadores, observando uma lixiviação considerável dos grupos sulfatos. Contudo, eles propuseram a regeneração do catalisador ao tratá-lo novamente com solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M por 6 h, secar e calcinar a  $450^\circ\text{C}$  por 2h, obtendo conversões próximas de 80%.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho propôs a síntese de um catalisador sólido ácido com um suporte proveniente do caulim do Amazonas, material abundante e de fácil acesso na região Norte do Brasil. O catalisador em questão exibiu excelente atividade catalítica na esterificação do ácido oleico com metanol. Usando apenas 5% do STMK, a conversão do ácido em biodiesel foi superior a 96%. Assim, este estudo indica a viabilidade de obtenção de um catalisador de baixo custo e eficiente para aplicação em catálise heterogênea, bem como mostra a possibilidade de suportar outros compostos neste material, dando uma nova aplicação a este mineral.

## AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN-IFAM/CMDI), onde o trabalho foi desenvolvido e ao Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos (LAMAC-UFAM) pelas análises de FRX. Agradece também a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo financiamento de bolsa de doutorado para Francisco Alexandre Fernandes Mariano.

## REFERÊNCIAS

ARANHA DA PAZ, S. P.; ANGÉLICA, R. S.; FREITAS NEVES, R. DE. Hydrothermal synthesis of basic sodalite from a thermally activated kaolin waste | Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. **Química Nova**, 2010.

BARBOSA, B. S.; KOOLEN, H. H. F.; BARRETO, A. C.; SILVA, J. D. DA; FIGLIUOLO, R.; NUNOMURA, S. M. Aproveitamento do Óleo das Amêndoas de Tucumã do Amazonas na Produção de Biodiesel. **Acta Amazonica**, 2009.

EMBONG, N. H.; MANIAM, G. P.; MOHD, M. H.; LEE, K. T.; HUISINGH, D. Utilization of palm fatty acid distillate in methyl esters preparation using so 42-/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> as a solid acid catalyst. **Journal of Cleaner Production**, v. 116, p. 244–248, 2016.

ENRÍQUEZ, J. M. H.; LAJAS, L. A. C.; ALAMILLA, R. G.; MARTÍN, E. Á. S.; ALAMILLA, P. G.; HANDY, E. B.; GALINDO, G. C.; SERRANO, L. A. G. Synthesis of Solid Acid Catalysts Based on TiO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>- and Pt/TiO<sub>2</sub> - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>- Applied in n-Hexane Isomerization. **Open Journal of Metal**, v. 03, n. 03, p. 34–44, 2013.

GARDY, J.; HASSANPOUR, A.; LAI, X.; AHMED, M. H. Synthesis of Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> solid acid nano-catalyst and its application for biodiesel production from used cooking oil. **Applied Catalysis A: General**, v. 527, p. 81–95, 2016.

GARDY, J.; HASSANPOUR, A.; LAI, X.; AHMED, M. H.; REHAN, M. Biodiesel production from used cooking oil using a novel surface functionalised TiO<sub>2</sub> nano-catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 207, p. 297–310, 2017.

LACERDA, O. DA S.; CAVALCANTI, R. M.; MATOS, T. M. DE; ANGÉLICA, R. S.; ROCHA FILHO, G. N. DA; BARROS, I. DE C. L. Esterification of oleic acid using 12-tungstophosphoric supported in flint kaolin of the Amazonia. **Fuel**, v. 108, p. 604–611, jun. 2013.

MENDONÇA, I. M.; PAES, O. A. R. L.; MAIA, P. J. S.; SOUZA, M. P.; SILVA, C. New heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste tucumã peels ( *Astrocaryum aculeatum* Meyer ): Parameters tucum a optimization study. **Renewable Energy**, v. 130, p. 103–110, 2019.

MUTUMA, B. K.; SHAO, G. N.; KIM, W. D.; KIM, H. T. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2015.

NASCIMENTO, L. A. S. DO; TITO, L. M. Z.; ANGÉLICA, R. S.; COSTA, C. E. F. DA; ZAMIAN, J. R.; ROCHA FILHO, G. N. DA. Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3–4, p. 495–503, 2011.

NODA, L. K.; ALMEIDA, R. M. DE; PROBST, L. F. D.; GONÇALVES, N. S. Characterization of sulfated TiO<sub>2</sub> prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 225, n. 1, p. 39–46, 2005.

OLIVEIRA, A. D. N. DE; SILVA COSTA, L. R. DA; OLIVEIRA PIRES, L. H. DE; NASCIMENTO, L. A. S. DO; ANGÉLICA, R. S.; COSTA, C. E. F. DA; ZAMIAN, J. R.; ROCHA FILHO, G. N. DA. Microwave-assisted preparation of a new esterification catalyst from wasted flint kaolin. **Fuel**, v. 103, p. 626–631, 2013.

REIS, M. C.; FREITAS, F. A.; LACHTER, E. R.; GIL, R. A. S. S.; NASCIMENTO, R. S. V.; POUBEL, R. L. BIODIESEL PRODUCTION FROM FATTY ACIDS OF REFINED VEGETABLE OILS BY HETEROGENEOUS ACID Artigo. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1307–1312, 2015.

SABEDOT, S.; PETTER, C. O.; SAMPAIO, C. H. Spectrophotometric characterization of iron and titanium minerals in sedimentary kaolin deposit. **International Journal of Mineral Processing**, 2013.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 1. ed. [s.l: s.n.].

SANTOS, S. C. A. DOS; ROCHA JUNIOR, C. A. F.; SILVA, L. N. DA; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Caulins amazônicos: possíveis materiais de referência. **Cerâmica**, 2013.

SHAN, R.; LU, L.; SHI, Y.; YUAN, H.; SHI, J. Catalysts from renewable resources for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 178, n. October, p. 277–289, 2018.

SHAO, G. N.; SHEIKH, R.; HILONGA, A.; LEE, J. E.; PARK, Y. H.; KIM, H. T. Biodiesel production by sulfated mesoporous titania-silica catalysts synthesized by the sol-gel process from less expensive precursors. **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 600–607, 2013.

YANG, H.; LU, R.; WANG, L. Study of preparation and properties on solid superacid sulfated titania-silica nanomaterials. **Materials Letters**, 2003.