

Estudo termogravimétrico do craqueamento do óleo de dendê *in natura* e residual na ausência e presença dos catalisadores H-ZSM-5 e 3%Ni/H-ZSM-5

Elessandra G. dos Santos^{1,2}, Lourdes O. Galvão^{1,2}, Thales M. dos Santos^{1,2}, Jorge A. Castro^{1,2}, Fernanda T. Cruz^{1,2}, Raildo A. Fiuza-Junior^{1,2,3}, Mauricio B. dos Santos^{1,2}, Delano M. de Santana^{2,4}, Silvio A. B. V. de Melo^{2,5}, Artur J. S. Mascarenhas^{1,2,3,*}

¹ Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Campus Universitário de Ondina, Rua Barão de Jeremoabo, 147, 40.170-115, Salvador-BA, Brasil.

² Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente (PGENAM), Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, R. Prof. Aristides Novis, 2 Federação, 40120-910, Salvador-BA, Brasil.

³ Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de Jeremoabo, 147, Campus Universitário de Ondina, 40.170-115, Salvador – BA, Brasil.

⁴ Laboratório de Energia e Gás (LEN), Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, R. Prof. Aristides Novis, 2 Federação, 40120-910, Salvador-BA, Brasil.

⁵ Laboratório de Nanotecnologia Super crítica (LNS), Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM), R. Barão de Jeremoabo, S/N, Campus de Ondina, 40170-115, Salvador-Ba, Brasil.

* e-mail: artur@ufba.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Uma das tecnologias mais promissoras para produção de combustíveis sustentáveis de aviação é o hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA), que converte óleos e gorduras em uma mistura de hidrocarbonetos, utilizando um catalisador bifuncional para promover o craqueamento e a desoxigenação. Neste trabalho, o catalisador Ni/H-ZSM-5 foi produzido pelo método de transformação interzeolítica a partir do zeólito Y e, em seguida, impregnado com 3% de níquel. Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X, confirmando a conversão da topologia FAU do zeólito Y para a topologia MFI do zeólito ZSM-5. Após impregnação com níquel, observou-se a formação de picos de NiO, com consequente redução na área superficial e volume de microporos, sugerindo obstrução parcial dos canais da zeólito. A simulação do craqueamento termocatalítico por termogravimetria indicou que o catalisador influenciou significativamente, reduzindo a temperatura do processo.

Palavras-chave: Óleo de palma, combustível sustentável de aviação, HEFA, craqueamento de óleos vegetais.

ABSTRACT - One of the most promising technologies for the production of sustainable aviation fuels is the hydroprocessing of esters and fatty acids (HEFA), which converts oils and fats into a mixture of hydrocarbons, using a bifunctional development to promote cracking and deoxygenation. In this work, Ni/H-ZSM-5 was produced by the interzeolitic transformation method from zeolite Y and then impregnated with 3% nickel. The materials were characterized by X-ray diffractometry, confirming the conversion of the FAU topology of zeolite Y to the MFI topology of zeolite ZSM-5. After impregnation with nickel, the formation of NiO peaks was observed, with a consequent reduction in the surface area and volume of micropores, avoiding partial interference of the zeolite channels. The simulation of thermocatalytic cracking by thermogravimetry indicated that the event significantly influenced, decreasing the process temperature.

Keywords: Palm oil, sustainable aviation fuel, HEFA, vegetable oil cracking.

Introdução

O setor aéreo é responsável por aproximadamente 2-3% das emissões globais de gases de efeito estufa (GEE), especialmente o dióxido de carbono (CO₂). Com o aumento da preocupação mundial em relação às mudanças climáticas, o desenvolvimento de tecnologias voltadas para a redução dessas emissões tem avançado significativamente (1-2).

Entre as soluções mais promissoras, tem-se a produção de combustível de aviação sustentável (SAF – *Sustainable Aviation Fuel*) ou biocombustível para jatos (3-4). O SAF desempenha um papel fundamental, devido à substituição de forma parcial e/ou total dos combustíveis derivados do petróleo, além da ampla diversidade de matérias-primas disponíveis para sua produção. Entre as opções certificadas

para a produção de biocombustível de aviação, a rota de hidrocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA), baseada em matérias-primas lipídicas, destaca-se como a mais desenvolvida em termos de prontidão tecnológica (4).

Das matérias-primas existentes para a produção de SAF por meio da rota HEFA, destaca-se o óleo de palma (azeite de dendê refinado). Nos últimos anos houve aumento expressivo na demanda por óleo de palma, que foi impulsionado justamente pelas iniciativas voltadas à substituição de combustíveis fósseis pelo biocombustível produzido a partir desse óleo (3-5).

A indústria do óleo de palma e do azeite de dendê estabelece uma boa relação voltada ao desenvolvimento e sustentabilidade, além disso tem sido reconhecida como uma indústria bem desenvolvida relacionada à bioeconomia (5). Sendo assim, quantidades significativas do óleo de palma que é produzido atualmente é direcionado a uma unidade de hidrotreatamento (HEFA) para produção de biocombustível de aviação (5-6).

Contudo, para que o combustível seja considerado viável para comercialização é necessário que esteja de acordo com a norma D7566 da American Society for Testing and Materials (ASTM) e, aqui no Brasil, tem que estar de acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, que disponibiliza a resolução n°. 856/2021, que estabelece as especificações do querosene de aviação e combustíveis alternativos quanto ao controle de qualidade a serem atendidos. A resolução brasileira se baseia na mesma norma ASTM (7).

Para a maturidade tecnológica do processo HEFA ser atingida, é essencial superar alguns desafios significativos, como a escolha de uma matéria-prima que não comprometa o abastecimento alimentar, o desenvolvimento de catalisadores com alto desempenho, excelente seletividade, elevada conversão e longa durabilidade, além de garantir que sua produção ocorra por meio de processos que não gerem contaminantes (4).

Pensando não somente na produção de biocombustível sustentável, mas também de catalisadores que gerem menos resíduos, neste trabalho optou-se por sintetizar catalisadores a partir da transformação interzeolítica sem o uso de agentes orgânicos direcionadores de estrutura (OSDAs) (8). A síntese de zeólitos a partir da transformação interzeolítica traz consigo algumas vantagens, como por exemplo, a redução no custo e nos tempos de síntese, bem como na diminuição no custo energético associado à etapa de calcinação para eliminação dos OSDAs (8).

Desta forma, o presente trabalho visou preparar, caracterizar e avaliar os catalisadores H-ZSM-5 e Ni/H-ZSM-5, frente ao craqueamento do óleo de dendê in natura e residual, empregando a simulação por Termogravimetria para determinar parâmetros operacionais que deverão ser empregados nas pirólises em sistema de bancada.

Experimental

Preparação do zeólito ZSM-5

A síntese do zeólito H-ZSM-5 foi conduzida utilizando os seguintes reagentes químicos: hidróxido de sódio (NaOH, Sigma-Aldrich), sílica Aerosil 200 (Sigma-Aldrich) e zeólito H-Y previamente sintetizado conforme o método descrito pela International Zeolite Association (IZA) (9).

Inicialmente, em um béquer sob agitação mecânica, foram adicionados 100 mL de água destilada, 1,72 g de NaOH e agitado até a dissolução. Em seguida, 3,8 g de zeólito HY e 9,31 g de SiO₂ Aerosil 200 foram adicionados. Após a completa homogeneização da mistura, o gel resultante foi transferido para uma autoclave de aço inox com copo interno de PTFE e submetido a tratamento hidrotérmico estático em estufa a 150°C por um período de 5 dias. Ao término do tratamento hidrotérmico, a autoclave foi resfriada sob fluxo de água corrente. O material sintetizado foi então lavado com água destilada até a obtenção de pH = 7,0 e, em seguida, submetido a secagem em estufa a 100°C por 12 h.

Preparação dos catalisadores

O zeólito Na-ZSM-5 foi submetido a troca iônica utilizando uma solução de NH₄NO₃ 0,1 mol L⁻¹, sob agitação contínua por 24 horas numa proporção de 100 mL de solução por grama de zeólito. Após este processo, o material foi novamente seco a 100°C. Por fim, a calcinação foi conduzida utilizando uma rampa de aquecimento de 1 °C min⁻¹ até atingir 500°C, em atmosfera de N₂. Na sequência, o gás foi substituído por ar sintético, permanecendo por 3 h, obtendo-se assim o catalisador H-ZSM-5.

Posteriormente o H-ZSM-5 obtido foi impregnado com 3% Ni pelo método de impregnação úmida. Para isso, uma massa de 5 g de zeólito H-ZSM-5 foi suspensa em uma solução de nitrato de níquel hexa-hidratado, preparada dissolvendo-se 1,3037 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O em 250 mL de água deionizada. A suspensão formada foi evaporada em um evaporador rotativo a 70°C sob vácuo. Por fim, a calcinação foi conduzida utilizando uma rampa de aquecimento de 1 °C min⁻¹ até atingir 500°C, em atmosfera de N₂. Na sequência, o gás foi substituído por ar sintético, permanecendo por 3 h, obtendo-se assim o catalisador Ni/H-ZSM-5.

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por DRX utilizando um equipamento Shimadzu XRD-6000, que opera com radiação CuK α gerada a 40 kV, 30 mA, e um monocromador de grafite, na faixa de 2 θ de 1,4 a 50°.

A espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (XRF-DW) foi realizada em um equipamento Bruker WD-FRX S8-Tiger utilizando uma tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA.

As análises morfológicas dos materiais foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Hitachi S-3400N, sem metalização prévia.

As isotermas de adsorção de nitrogênio foram determinadas utilizando o equipamento Micromeritics ASAP 2020, a uma temperatura de -196 °C. As propriedades texturais foram calculadas baseadas nos métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET), Dubinin-Radushkevich (DR) e o método NLDTF (Teoria do Funcional de Densidade Não-Local).

Simulação do craqueamento térmico e termocatalítico

A capacidade de craqueamento do óleo de dendê sobre os catalisadores H-ZSM-5 e 3%Ni/H-ZSM-5 foi avaliada por Termogravimetria, utilizando condições já descritas na literatura (10). Os ensaios de craqueamento catalítico do azeite de dendê in natura e residual (saturado após uso em frituras) foram realizados utilizando uma termobalança equipada com forno vertical Shimadzu TGA60. As curvas termogravimétricas foram obtidas submetendo-se as amostras de óleo, puras ou em presença do catalisador, a um aquecimento controlado. A proporção utilizada foi de 1:100 em massa de zeólito para óleo de palma. O aquecimento foi iniciado em temperatura ambiente e conduzido até 900°C, com uma taxa de 10°C min⁻¹, sob uma vazão constante de nitrogênio de 50 mL min⁻¹. Para cada experimento, foi utilizado um cadinho de alumina contendo a mistura dos materiais.

Resultados e Discussão

Difratogramas de raio-X (DRX)

A caracterização dos materiais recém-sintetizados demonstrou que os difratogramas de raios X dos catalisadores apresentam picos característicos do zeólito ZSM-5 (11), de topologia MFI (PDF#01-079-1638), conforme ilustrado na Figura 1.

A análise estrutural após a troca iônica e calcinação revelou que não houve alterações significativas no padrão de difração de raios X do zeólito. Contudo, na amostra contendo Ni, foram identificados picos localizados em 37,3° e 43,5°, indicativos da fase cúbica do óxido de níquel, NiO (PDF#00-004-0835) (11).

A análise semiquantitativa empregando o software X'Pert HighScore revelou que a amostra é composta por aproximadamente 97% da fase ZSM-5 e 3% da fase NiO.

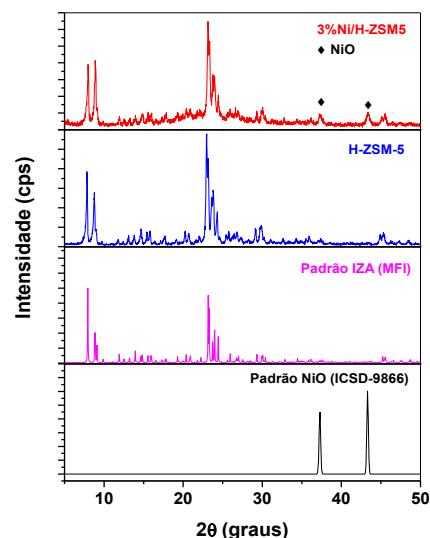


Figura 1. Difratogramas de raio X dos catalisadores.

Fluorescência de raio-X (FRX)

Com relação a análise elementar por fluorescência de raios-X foi possível obter os seguintes resultados que estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Análise elementar por FRX dos catalisadores.

Amostras	H-ZSM-5	Ni/H-ZSM-5
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (nominal)	30	30
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (experimental)	25,6	26,2
Na ⁺ /SiO ₂	0,396	0,405
Teor de Ni (%)	-	2,29

O zeólito ZSM-5 foi preparado para ter uma razão molar SiO₂/Al₂O₃ = 30, contudo, a análise por FRX revelou que a razão SiO₂/Al₂O₃ = 25,6. No que se refere a razão Na⁺/SiO₂ a análise de fluorescência de raios X, revelou que parte dos sítios de troca iônica ainda estão ocupados por íons Na⁺, indicando não foram completamente substituídos por H⁺.

O catalisador Ni/H-ZSM-5 possui um valor de razão molar SiO₂/Al₂O₃ = 26,2, o que está dentro do erro experimental da técnica. Além disso, a amostra contendo Ni apresentou um teor de 2,29% em massa, o que corresponde a 2,91% de NiO.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores H-ZSM-5 e Ni/H-ZSM-5 são mostradas na Figura 2.

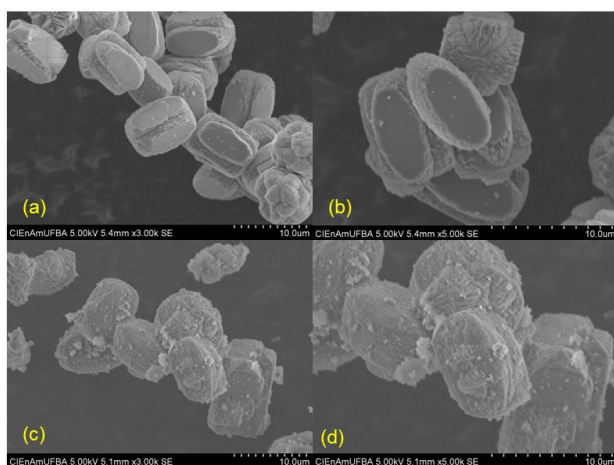


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura do H-ZSM-5 (a e b) e do 3%Ni/H-ZSM-5.

O zeólito ZSM-5 (Figura 2.a e 2.b) possui partículas prismáticas, formadas por intercrescimento de cristais prismático. É possível observar estes cristais têm cerca de 9,4 μm de comprimento e muitos tem bordas rugosas, devido ao meio fortemente básico durante a síntese por transformação interzeolítica (8).

Nas Figuras 2.c e 2.d é possível perceber a presença de pequenos agregados na superfície do material, sugerindo que o NiO se depositou na superfície externa das partículas do zeólito ZSM-5.

Análise textural

A análise textural por fisissorção de nitrogênio para as amostras é mostrada na Figura 3.

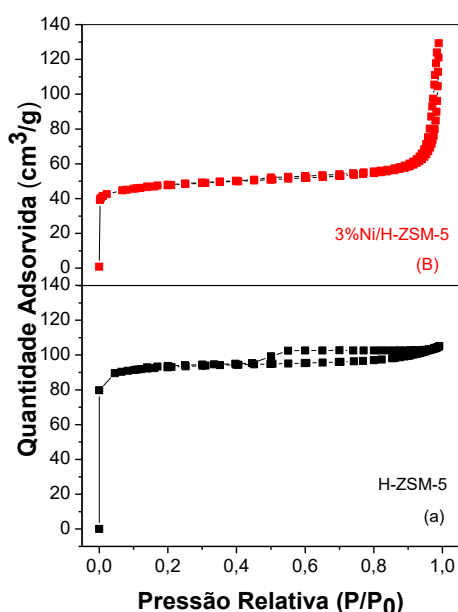


Figura 3. Isotermas de adsorção de N_2 para os catalisadores.

Ambos os materiais apresentaram uma isoterma tipo I (Figura 3), característica de materiais microporosos. Além disso, os loops de histerese nas isothermas da Figura 3, observados em altas pressões relativas, sugerem a presença de mesoporos secundários (12).

Na Figura 3.a, observa-se um discreto loop de histerese do tipo H4, com poros em forma de fendas, associados a microporos, a agregados ou aglomerados. Por outro lado, na isoterma da Figura 3.b, o loop de histerese é do tipo H1, que significa uma distribuição estreita de poros uniformes (12).

A distribuição de tamanho de poros pelo método da Teoria do Funcional de Densidade Não-Local (NLDFT) é apresentada na Figura 4 para ambos os materiais.

As distribuições de tamanhos de poros por NLDFT sugerem que o H-ZSM-5 é predominantemente microporoso, mas após impregnação de 3% de Ni, observa-se além dos microporos, uma pequena fração de mesoporos. As propriedades texturais de ambos os materiais foram calculadas pelos métodos BET, DR e NLDFT e estão apresentadas na Tabela 2.

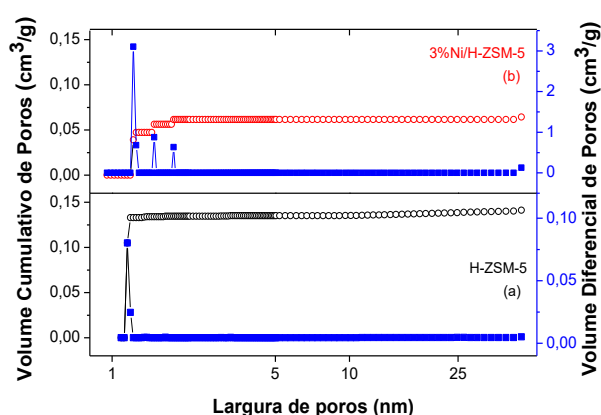


Figura 4. Distribuição de tamanho de poros obtidos pelo método NLDFT do H-ZSM-5 (a) e do 3%Ni/HZSM-5 (b).

A Tabela 2 apresenta os resultados de análise textural empregando os métodos BET, Dubinin-Radushkevich (DR) e NLDFT.

Tabela 2. Análise textural e de propriedade dos materiais.

Amostras	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{DR} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
H-ZSM-5	317	549	0,1345 (95,3%)	0,0067 (4,7%)
3%Ni/H-ZSM-5	167	203	0,0615 (95,8%)	0,0027 (4,2%)

Ao analisar os dados de área superficial BET apresentados na Tabela 2, observa-se uma diminuição da área de 317 para 167 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, o que sugere um bloqueio parcial dos poros pela formação de agregados de NiO.

Contudo, embora seja um método empregado com frequência, o BET não é adequado para materiais microporosos, tais como os zeólitos, pois o modelo considera adsorção em multicamadas, o que não seria possível em um microporo (12).

Alternativamente, a área superficial foi determinada pelo método de Dubinin-Radushkevich (DR), que considera que durante a adsorção, o mecanismo principal é o preenchimento dos microporos e não a formação de camadas (13). Embora os resultados da área de microporos por DR revele que a área superficial dos materiais é subestimada por BET, observa-se a mesma tendência de diminuição após a impregnação com níquel.

Por fim, os volumes de microporos e de mesoporos determinados pelo método NLDFT revelam que a diminuição é mais significativa no volume de microporos, que reduz de $0,1345 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para $0,0615 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, do que no volume de mesoporos. Contudo a proporção entre microporos e mesoporos permanece praticamente a mesma antes e após a impregnação com níquel.

Simulação do craqueamento termocatalítico

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) do óleo de dendê *in natura* e residual, na ausência e na presença dos catalisadores são apresentadas na Figura 5 e 6, respectivamente.

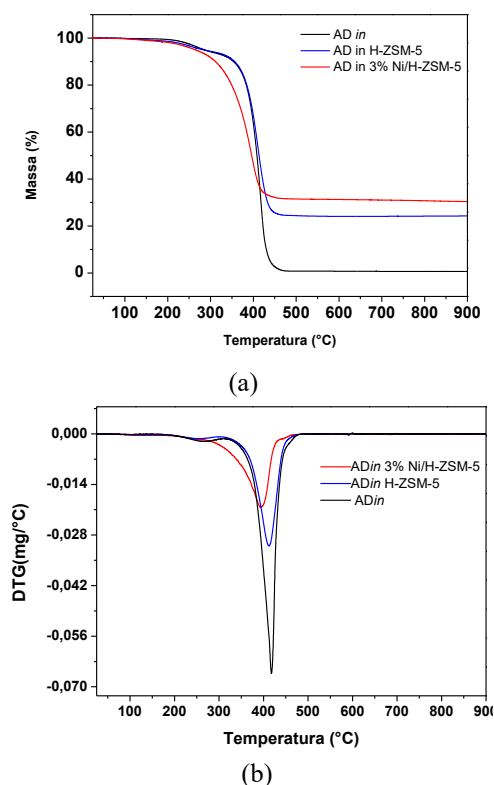


Figura 5. (a) Curvas termogravimétricas (TG) e (b) derivadas (DTG) do azeite de dendê *in natura* (AD *in*) na presença e na

ausência dos catalisadores. Condições: 1:100 em massa dos catalisadores/azeite de dendê, temperatura 25°C à 900°C, sob vazão de nitrogênio de 50 mL min^{-1} , em taxa de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

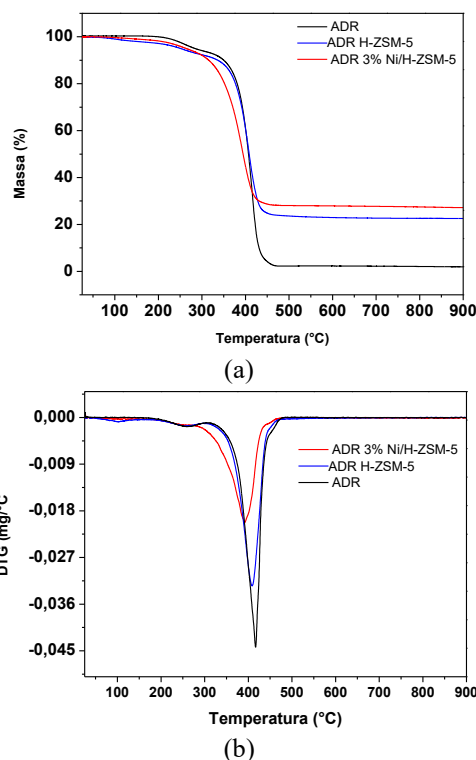


Figura 6. (a) Curvas termogravimétricas (TG) e (b) derivadas (DTG) do azeite de dendê residual (ADR), na presença e na ausência dos catalisadores. Condições: 1:100 em massa dos catalisadores/azeite de dendê, temperatura 25°C à 900°C, sob vazão de nitrogênio de 50 mL min^{-1} , em taxa de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Pela Figura 5, observa-se dois eventos de perda de massa na amostra do azeite *in natura*: i) entre 180 e 250°C, referente à volatilização de ácidos graxos leves (ácido linoleico e linolênico), compostos voláteis presentes no mesocarpo de dendê e/ou à degradação do betacaroteno, substância responsável pela cor alaranjada do azeite de dendê (14); ii) na região de 262-435°C, ocorre a decomposição e volatilização dos triglicerídeos, particularmente de ácidos graxos monoinsaturados (14, 15). A análise da forma da curva DTG nesta região de temperaturas revela uma assimetria que sugere a presença de um terceiro evento de perda de massa, ocorrendo entre 435-485°C, que pode ser atribuída a volatilização de ácidos graxos saturados, como os ácidos palmítico e mirístico (15). A análise quantitativa das curvas TG é mostrada na Tabela 2.

Analisando as curvas TG e DTG do azeite dendê *in natura* na presença do catalisador H-ZSM-5 foi possível observar que ocorreu uma diminuição na intensidade do pico principal, porém, a temperatura de *onset* permanece a mesma. Obviamente, o resíduo observado em altas

temperaturas é maior devido a presença do catalisador. Contudo, o teor de catalisador empregado foi de aproximadamente 4,20% sugerindo que na presença do H-ZSM-5 houve formação significativa de coque (depósitos carbonáceos).

Na curva TG/DTG contendo o azeite de dendê *in natura* na presença do catalisador Ni/H-ZSM-5, observa-se que ocorreu não somente a diminuição no pico principal do DTG como também a diminuição na temperatura de *onset*. O presente resultado evidencia desta forma que, o catalisador bifuncional teve um melhor desempenho no craqueamento do azeite de dendê (4).

A curva TG/DTG do azeite de dendê residual, na ausência e na presença dos catalisadores é mostrada na Figura 6. Comparando as curvas TG da amostra de azeite de dendê *in natura* e do azeite de dendê residual, não se observa diferença significativa no formato e, portanto, os eventos térmicos associados devem ser os mesmos já descritos na Figura 5. A única diferença perceptível encontra-se na quantidade de resíduo, que é levemente maior no azeite de dendê residual do que no azeite de dendê *in natura*, como pode ser visto na Tabela 2. No entanto, essa diferença é aproximadamente da mesma ordem de grandeza observada nos dois outros eventos térmicos.

Naturalmente, por conta da baixa diferença entre as matérias-primas empregadas, as curvas TG/DTG na presença dos catalisadores H-ZSM-5 e 3%Ni/H-ZSM-5 também são similares às da Figura 5.

A análise quantitativa das curvas termogravimétricas é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Faixas de temperatura do craqueamento do azeite de dendê *in natura* e azeite de dendê residual, na presença e na ausência dos catalisadores

Amostras	Faixas de temperatura (°C)	Massa (%)	Resíduo (%)	C(%)
AD <i>in</i>	180 - 260 260 - 435	5,99 93,20	0,81	0,81
AD <i>in</i> H-ZSM-5	180 - 260 260 - 435	5,35 70,14	24,51	20,31
AD <i>in</i> Ni/H-ZSM-5	178 - 260 260 - 430	2,19 66,22	31,59	27,29
ADR	165 - 253 253 - 434	5,83 91,92	2,25	2,25
ADR H-ZSM-5	165 - 253 253 - 434	7,2 68,91	23,84	19,94
ADR Ni/H-ZSM-5	168 - 262 262 - 430	1,56 70,37	28,07	23,37

Conclusões

O zeólito ZSM-5 foi sintetizado por transformação interzeolítica a partir do zeólito Y, sem a presença de

agentes orgânicos direcionadores de estrutura. A análise de FRX indicou que o zeólito obtido possui uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 26,2$ e que os sítios de troca iônica estão ocupados por íons H^+ e Na^+ . Depois da impregnação com 3% de níquel, notou-se picos de óxido de níquel por DRX e o teor de Ni por FRX foi de 2,29%. A análise textural mostrou uma diminuição na área superficial e no volume de microporos, o que indica que partículas de óxido de níquel em escala nanométrica (14,5 nm) podem estar obstruindo parcialmente os canais do zeólito ZSM-5. Este material foi testado no craqueamento termocatalítico simulado por Termogravimetria, evidenciando que o catalisador diminui a temperatura de *onset*, o que significa que o craqueamento catalítico é facilitado na presença do catalisador.

Agradecimentos

E.G.Santos agradece a FAPESB pela bolsa de estudos. Os autores agradecem aos projetos USINA (FINEP 0057/21), CATSUS-H2 (CNPq, processo n. 405869/2022-3) e FGTL (FINEP 2435/22).

Referências

1. K. Rambabu; G. Bharath; N. Sivarajasekar; S. Velu; P.N. Sudha; S. Wongsakulphasatch; F. Banat, *Fuel*, **2023**, 331, 0016-2361.
2. S. H. Kim; H. Ko; M. R. Lee J.-K. Kim; Y.-W. Suh, *Fuel*, **2024**, 364, 0016-2361.
3. E. F. de Melo; D. M. A. Melo; W. S. P. dos Anjos; L. A. S. Correia; J. A. O. Marques; T. M. Braga, *Biom. Bioener.* **2025**, 194, 0961-9534.
4. B. H. H. Goh; C. T. Chog; H. C. Ong; T. S. T. Katrasnik; V. Józsa; J. H. Ng; B. Tian; S. Karmarkar; V. Ashokkumar, *Ener. Conv. Manag.* **2022**, 251, 0196-8904.
5. G. Mongkhonsiri; N. Thongchul; A. Arpornwichanop; J. H. Lee; R. Gani; S. Assabumrungrat, *Sust. Prod. and Cons.* **2023**, 42, 2352-5509.
6. L. M. de Souza; P. A. S. Mendes; D. A. G. Aranda, **2020**, 149, 0960-1481.
7. F. S. Guimarães, Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia, 2019.
8. M. B. dos Santos, K. C. Vianna, H.O. Pastore, H.M. Andrade, A.J. Mascarenhas. Micropor. Mesopor. Mat. 2020, 306, 110413.
9. S. Mitova. *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Ed.; Synthesis Commission of the International Zeolite Association, **2016**; Vol. 2. 405.
10. F. S. Guimarães, Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia, 2019.
11. ICDD, International Centre for Diffraction Data.
12. M. Thommes, K. Kaneko; A. V. Neimark; J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso; J. Rouquerol; K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87, 2014-1117.
13. M. M. Dubinin, L. V. Radushkevich. *Proc. Acad. Sci. USSR*, **1947**, 55, 331-333.
14. P. D. Gurak, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2011.
15. C. Fabiani; A. L. Pisello; M. Barbanera; L. F. Cabeza, *J. Ener. Stor.* **2020**, 2352-152X.