

## Síntese, caracterização e modificação da hidroxiapatita com zinco para aplicação na reação de esterificação

Synthesis, characterization and modification of hydroxyapatite with zinc for application in the esterification reaction

Tharcilla de Santana Souza<sup>1</sup>, Fernando Cesário Rangel<sup>1</sup>,  
Miriam Sanae Tokumoto<sup>1</sup>, Ivon Pinheiro Lôbo<sup>1</sup>,  
Rosenira Serpa da Cruz<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Grupo Bioenergia e Meio Ambiente - Universidade Estadual de Santa Cruz, Campus Soane Nazaré de Andrade, Rodovia Jorge Amado, Bairro Salobrinho, CEP 45662-900, Ilhéus, Bahia, Brasil.  
e-mail: thacirllasouza@hotmail.com

### RESUMO

A hidroxiapatita tem se destacado entre os materiais cerâmicos devido a sua versatilidade estrutural, pois permite a substituição do  $\text{Ca}^{2+}$  ou do  $\text{PO}_4^{3-}$  da sua estrutura possibilitando diversas aplicações. A utilização da hidroxiapatita como suporte e, ou catalisador tem recebido destaque como tema de pesquisa. Com isso, o objetivo deste trabalho foi a síntese, modificação e caracterização da hidroxiapatita para aplicação como catalisador em reação de esterificação. A hidroxiapatita foi obtida pelo método de precipitação e modificada por troca iônica no estado sólido, utilizando  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  como precursor. As cerâmicas resultantes foram caracterizadas por análise térmica, espectrometria na região do Infravermelho por transformada de Fourier, difração de Raios-X e teste de acidez de Bronsted. Os catalisadores preparados, o HAP e o Zn-HAP foram avaliados frente à reação de esterificação do ácido oléico com metanol com as seguintes condições reacionais: razão metanol : ácido oléico (20:1), 10% m/m de catalisador e 3 h de reação a 150 °C apresentando conversões de 16,9% e 37,0%, respectivamente. Estes resultados são interessantes, principalmente do ponto de vista econômico, por se tratar de materiais de baixo custo utilizados como suporte para catalisadores heterogêneos.

**Palavras-chave:** Precipitação, troca iônica, esterificação.

### ABSTRACT

Hydroxyapatite has stood out among the ceramic materials due to their structural versatility as it allows the replacement of  $\text{Ca}^{2+}$  or  $\text{PO}_4^{3-}$  its structure enabling various applications. One area that is gaining prominence is the application of hydroxyapatite as support and or catalyst. Thus, the objective of this work was the synthesis, modification and characterization of hydroxyapatite for use as a catalyst in esterification reaction. The hydroxyapatite was obtained by the precipitation method and was modified by solid state ion-exchange method using  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  as precursor. The resulting ceramics were characterized by thermal analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-ray diffraction and Bronsted acidity test. The catalysts HAP and Zn-HAP prepared were evaluated against the esterification reaction of oleic acid with methanol under the following reaction conditions: ratio methanol: oleic acid (20:1), 10% m/m of catalyst and 3h reaction at 150 °C showing conversions of 16.9% and 37.0%, respectively. These results are interesting, mainly from the economical point of view, since they are low cost materials used as support for heterogeneous catalysts.

**Keywords:** Precipitation, ion exchange and esterification.

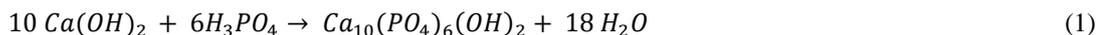
### 1. INTRODUÇÃO

Entre as cerâmicas com melhor desempenho, estão os biovidros, a alumina, o beta-fosfato tricálcico ( $\beta$ -TCP) e a hidroxiapatita (HAP), cuja fórmula química é  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  e possui aplicações em diversos campos desde a área biomédica até a tecnológica [1]. A estrutura da hidroxiapatita permite diversas substituições

atômicas durante seu processamento que podem modificar a sua aplicação, conforme às modificações químicas e estruturais. Dentre as possibilidades de modificações o  $\text{Ca}^{2+}$  pode ser substituído por metais como o  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , os grupos fosfatos por carbonatos e vanadatos e as hidroxilas por carbonatos, flúor e cloro [2].

A HAP pode ser obtida de maneira natural ou sintética. Diferentes métodos podem ser encontrados na literatura para produção ou modificação da HAP sintética, dentre eles podemos citar: precipitação [3], o método sol-gel [4] e a troca iônica [5]. O processo de troca iônica pode ser classificado de duas maneiras bem distintas: a troca iônica em solução salina [6] e a troca iônica em estado sólido [7].

A HAP sintetizada pelo método de precipitação, a partir da reação do ácido fosfórico em solução com uma suspensão de hidróxido de cálcio, proporciona a obtenção de um produto com alto teor de pureza, visto que são obtidos apenas HAP e água, conforme a equação (1) [3].



A troca iônica em estado sólido é um método de modificação simples, além de apresentar vantagens em comparação à troca iônica em meio aquoso, como alta eficiência, rapidez e fácil escalabilidade, o que o torna um método apropriado para a preparação de materiais para aplicações comerciais [8].

A propriedade ácido-base ajustável da HAP tem chamado a atenção de pesquisadores para a sua aplicação como catalisador para várias reações, como desidratação e desidrogenação de álcoois primários a altas temperaturas [9], a oxidação de alcanos, alquilação Friedel-Crafts, adição de Michael e como catalisador na produção de biodiesel [10].

No que se refere à produção de biodiesel, processos fabris atualmente empregados utilizam catalisadores alcalinos homogêneos, o que contribui para oneração do processo, uma vez que se fazem necessárias matérias primas com baixo teor de ácidos graxos livres e de umidade. Além disso, esse tipo de catalisador atribui ao processo um maior número de etapas para purificação do produto final. Uma alternativa seria o emprego de catalisadores heterogêneos ácidos capazes de esterificar os ácidos graxos livres e minimizar o número de etapas do processo de fabricação.

Diante do exposto, este trabalho visa sintetizar e caracterizar a HAP modificada com zinco, com propriedades adequadas para sua utilização como catalisador em reação de esterificação de ácidos graxos com metanol.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Síntese pelo método de precipitação

A síntese da HAP foi realizada pelo método de precipitação [11], iniciando-se com a formação de uma quantidade apropriada de suspensão de hidróxido de cálcio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , usando hidróxido de cálcio como material de partida. A suspensão foi vigorosamente agitada e aquecida a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h. Após esse período, uma solução de ácido fosfórico a  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  foi adicionada a uma taxa de 1-2 gotas por segundo, sob agitação, até a formação de um precipitado gelatinoso. O precipitado obtido foi deixado na solução mãe por 12 h. Após a decantação, o precipitado foi lavado, filtrado e seco em estufa a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h. Em seguida, foi macerado e o pó levado a um forno tipo mufla, a uma temperatura de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h. Este catalisador foi denominado como HAP.

### 2.2 Modificação da hidroxiapatita com $\text{Zn}^{2+}$ pelo método de troca iônica em estado sólido

A modificação do catalisador de HAP foi realizada pelo método de troca iônica em estado sólido [12]. Tipicamente, 25 g de HAP e 22,91 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (razão molar HAP: $\text{Zn}^{2+}$  80:20) foram colocados em um almofariz de porcelana e macerados por 1 h até a homogeneização dos sólidos. Após este período, o sólido foi colocado para secar num forno tipo mufla com taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até o patamar de  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  e mantido por 24 h. Após a secagem o sólido resultante foi calcinado por 1 h a uma temperatura de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para remover as espécies que ficaram fracamente ligadas à estrutura da HAP, uma parte do sólido sintetizado foi pré-lixiviado com metanol por 5 h no extrator soxhlet. Esse catalisador foi denominado de Zn-HAP.

### 2.3 Análise térmica

As análises de TGA-DTA foram conduzidas em equipamento da Shimadzu DTG - 60/60H. As amostras dos sólidos foram aquecidas à taxa de  $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , da temperatura ambiente até  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em fluxo de nitrogênio a  $50\text{ mL min}^{-1}$ , empregando porta-amostra de alumina.

### 2.4 Espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos com um espectrofotômetro Thermo Scientific Nicolet, modelo iS10 por FTIR, com faixa de  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$  e uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas na forma de pastilha de KBr com uma proporção de 1% do sólido

### 2.5 Difração de Raios-X

Os padrões de Raios-X foram obtidos em um difratômetro, marca Rigaku, modelo Miniflex 600, utilizando como fonte de radiação o  $\text{CuK}\alpha$  operando à  $40\text{ kV}$  e  $1,5\text{ mA}$ , com filtro de níquel. A região analisada foi de  $2\theta = 5\text{ a }80^{\circ}$ , em uma velocidade de  $1^{\circ}\text{ min}^{-1}$ .

### 2.6 Teste de acidez de Bronsted

O teste de acidez de Bronsted foi conduzido segundo BRUM *et al* [13] em que o número de sítios ácidos de Bronsted disponíveis foi determinado por titulação. Para isso,  $100\text{ mg}$  do material foram deixados em contato com  $20\text{ mL}$  de  $\text{NaOH }0,1\text{ mol L}^{-1}$ , por  $3\text{ h}$ , sob leve agitação. Após esse período, foram retiradas alíquotas de  $5\text{ mL}$  da solução básica que foram tituladas com  $\text{HCl }0,1\text{ mol.L}^{-1}$ , para se verificar a quantidade de  $\text{NaOH}$  que reagiu com o material. A acidez foi determinada em  $\text{mmol de H}^+$  por grama de material.

### 2.7 Avaliação dos materiais frente à esterificação do ácido oléico com metanol

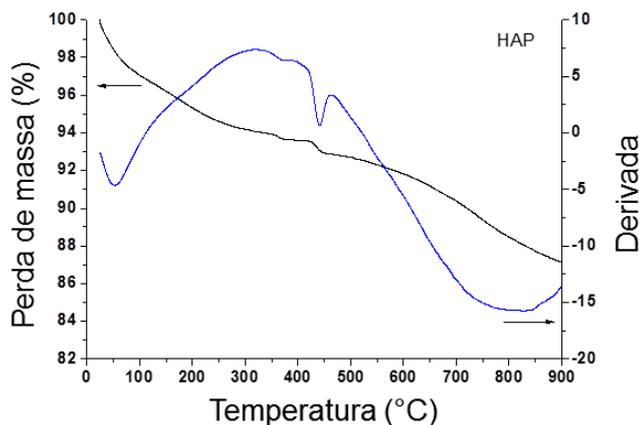
A atividade catalítica dos materiais foi avaliada frente à reação de esterificação do ácido oléico (molécula modelo) com metanol, em um reator Parr® de  $300\text{ mL}$  tendo como condições reacionais: razão molar álcool/ácido 20:1, 10% em massa do catalisador em relação à massa de ácido oléico, temperatura  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante  $3\text{ h}$ . Antes de iniciar a reação, o catalisador foi ativado a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  por  $1\text{ h}$  com o intuito de desobstruir os poros do material e consequentemente aumentar a área de contato do catalisador com os reagentes. Após as reações, a acidez remanescente foi determinada utilizando um titulador potenciométrico modelo 798 MPT Titrimo da Metrohm, sendo titulado com a solução de  $\text{NaOH }0,1\text{ mol L}^{-1}$ .

## 3. RESULTADOS

### 3.1 Caracterização físico-química dos materiais

#### 3.1.1 Análise Térmica

Na Figura 1 é mostrado o resultado da análise termogravimétrica (TG e DTG) do sólido HAP.

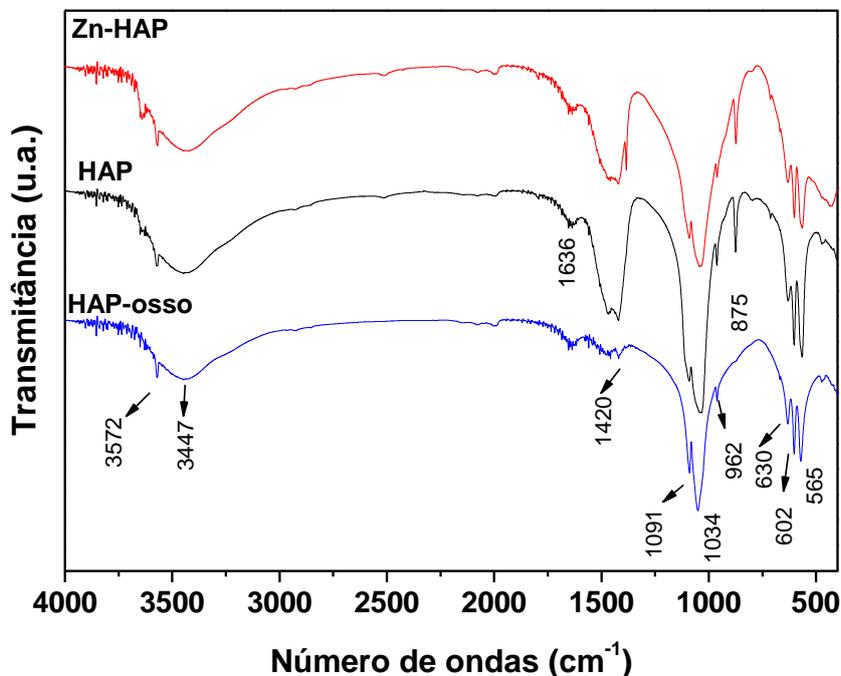


**Figura 1:** TG / DTA da amostra HAP.

Diversas mudanças ocorrem na estrutura e estequiometria da HAP quando sujeita a tratamentos térmicos. O aquecimento a temperaturas menores de 250 °C induz à perda de água fisicamente adsorvida. Em temperaturas entre 250 - 400 °C ocorre a perda de água reticular. Na faixa de temperatura entre 400 - 850 °C, os íons de  $\text{CO}_3^{2-}$  do tipo A que substituem os íons de - OH na rede da HAP do tipo B, que substituem os íons de  $\text{PO}_4^{3-}$ , são perdidos [14, 15].

### 3.1.2 Espectrometria na região do infravermelho

A Figura 2 mostra os espectros na região do infravermelho obtidos para as amostras de HAP, Zn-HAP e de uma HAP obtida do osso bovino para fins de comparação. Pode-se verificar que todas as amostras possuem os grupos característicos da HAP. Em uma primeira observação percebe-se uma grande similaridade do conjunto de bandas em todos os espectros.



**Figura 2:** Espectros de absorção na região do infravermelho das HAP-osso, HAP e Zn-HAP.

A Tabela 1 mostra um resumo dos números de onda característicos da hidroxiapatita encontrados nas amostras.

**Tabela 1:** Descrição das bandas de absorção em destaque na Figura 2.

NÚMERO DE ONDA (cm <sup>-1</sup> )	GRUPO CARACTERÍSTICO
3577	Vibração OH de moléculas de água
3447	Estiramento -OH
1636	deformação H-O-H de H <sub>2</sub> O
1420	Deformação axial da ligação C=O
1098	Estiramento assimétrico P-O
1043	Estiramento assimétrico P-O
963	Estiramento simétrico de P-O
875	Estiramento antissimétrico de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
630	Estiramento OH
602	Deformação O-P-O em HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
565	Deformação angular assimétrica O-P-O

### 3.1.3 Difração de Raios- X

A Figura 3 mostra os padrões de Raios-X das HAP, Zn-HAP e HAP osso e destaca os picos referentes ao ZnO de acordo com as fichas JCPDS número 36-1451.

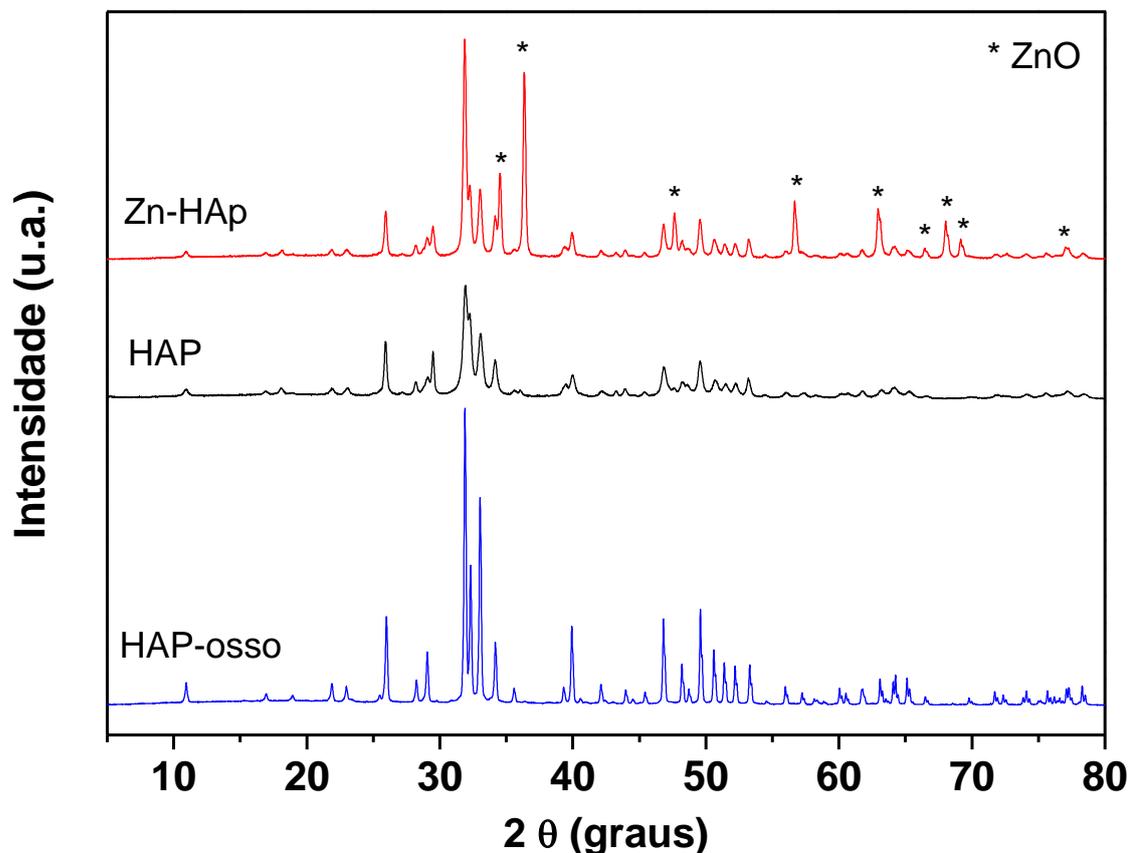

**Figura 3:** Padrões de difração para o Zn-HAP, HAP e HPA-osso.

Tabela 2 mostra os picos característicos da HAP e do ZnO de acordo com as fichas JCPDS números 09-432 e 36-1451, respectivamente e os picos e as intensidades encontradas nas amostras dos materiais.

**Tabela 2:** Alguns picos característicos de maior intensidade da HAP (JCPDS), ZnO (JCPDS) e das amostras HAP e Zn-HAP.

AMOSTRA	2θ / I %						
HAP (JCPDS)	31,8 / 100	33,0 / 60	49,5 / 40	46,8 / 30	34,0 / 25	48,0 / 20	39,8 / 20
ZnO (JCPDS)	31,8 / 57	34,4 / 44	36,2 / 100	47,5 / 23	56,6 / 32	62,9 / 29	67,9 / 23
HAP	26,1 / 69	31,8 / 148	32,9 / 87	34,1 / 63	39,8 / 40	49,8 / 58	-
Zn - HAP	25,7 / 72	31,9 / 294	32,8 / 107	34,4 / 133	36,4 / 269	56,4 / 94	62,9 / 74

### 3.1.5 Avaliação Catalítica

Foi realizada uma reação denominada de branco com apenas ácido oléico e metanol para avaliar o índice de conversão destes reagentes, esta reação apresentou uma conversão em éster metílicos de 11%, ressaltando que se trata de uma reação auto-catalisada, este valor foi descontado de todas as reações. A Tabela 3 mostra os resultados da conversão do ácido oleico e bem como os resultados da determinação da acidez de Bronsted dos materiais.

**Tabela 3:** Conversão total do ácido oléico e acidez de Bronsted dos materiais

Material	Conversão (%)*	Acidez (mmol L <sup>-1</sup> )
HAP	16,9	0,81
Zn-HAP	37,0	1,02

\*Condições da reação: Razão metanol:ácido oléico (20:1), 10% de catalisador, 150 °C por 3 h.

## 4. DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização físico-química dos materiais

#### 4.1.1 Análise Térmica

Como pode ser visto na Figura 1 a amostra HAP teve duas etapas de perda de massa; a primeira etapa de 35 a 425°C é atribuída à evaporação de água adsorvida na superfície e nos poros do material com a consequente absorção de energia (reação endotérmica) e a segunda etapa de 425 a 900 °C está relacionada à perda de carbonato da amostra [14], visto que, as amostras apresentam uma pequena quantidade de carbonato em decorrência do processo de síntese que ocorreu na presença de constituintes atmosféricos. Este fato é confirmado pelo FTIR no qual aparecem bandas características dos íons carbonato.

#### 4.1.2 Espectrometria na região do infravermelho

A presença do grupo fosfato PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> é confirmada pelos modos de estiramento assimétrico do P-O em uma faixa de 1034 -1098 cm<sup>-1</sup> e do modo de estiramento simétrico em 963 cm<sup>-1</sup>, o modo do grupo O-P-O foi observado em 565 cm<sup>-1</sup> no modo de deformação angular assimétrica. As bandas típicas da vibração, e de estiramento O-H do grupo OH da hidroxiapatita, respectivamente, 3577 cm<sup>-1</sup> e 630 cm<sup>-1</sup>. Uma indicação da presença de impurezas de carbonatos CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> são os picos em aproximadamente 1420 cm<sup>-1</sup> e 1454 cm<sup>-1</sup>, que são de média intensidade (HAP e Zn-HAP), sugerindo uma amostra com apatita moderadamente carbonatada [15].

A presença de carbonato indica que as condições do tratamento térmico empregadas no processo de calcinação não foram eficazes para a eliminação completa deste íon na estrutura da HAP. Este fato é confirmado pelo TG/DTA no qual mostra que a temperatura em que o sólido se mantém estável é a partir de 900 °C. Entretanto as amostras foram calcinadas a 600 °C, temperatura a qual não eliminou por completo todos os carbonatos da estrutura da HAP.

Na Figura 2 pode-se observar uma leve diminuição das bandas referentes ao grupo carbonato entre HAP e Zn-HAP. Este resultado pode ser um indicativo de que a presença do zinco inibe a incorporação do carbonato na estruturada HAP [16]. Em um outro estudo sobre a inserção de zinco na estrutura da hidroxiapatita, foram atribuídos valores de 736 e 740  $\text{cm}^{-1}$  para os picos correspondentes ao estiramento Zn-O do zinco intersticial [17]. Esses picos não foram observados em nenhuma das amostras desse trabalho. Entretanto, a presença de uma banda em torno de 455  $\text{cm}^{-1}$  na Zn-HAP pode estar relacionada com o estiramento Zn-O característico do óxido de zinco sugerindo que neste trabalho o ZnO está disperso na superfície do material.

#### 4.1.3 Difração de Raios-X

Através da análise comparativa do padrão de Raios-X da HAP padrão disponível no banco de dados JCPDS (ficha 9-432) verifica-se a presença de picos característicos da hidroxiapatita nas amostras. Dois grupos de reflexão de DRX podem ser usados para monitorar a formação da HAP; um em  $2\theta = 26,0^\circ$  e o outro grupo está variando de  $2\theta = 31,8$  ao  $2\theta = 32,9$  e  $39,8^\circ$ . Entretanto, em HAP que possuem grupos carbonatos os valores de  $2\theta$  são  $25,75^\circ$ ;  $32,1^\circ$  e  $33,4^\circ$ . Esta estrutura carbonatada pode ser comprovada pelos espectros de infravermelho onde foi possível verificar que grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  foram substituídos por grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  levando a formação de HAP carbonatadas [18].

O difratograma da amostra Zn-HAP apresentou picos em  $36,2^\circ$  sendo este característico do ZnO, como pode ser visto na Figura 3. Os resultados estão de acordo com os obtidos no FTIR, de forma que não se pôde constatar a inserção do zinco na estrutura da HAP, por outro lado, estes sugerem a existência de ZnO cristalino disperso na superfície dos sólido. Provavelmente a temperatura utilizada na troca iônica não foi suficientemente elevada para causar a difusão dos íons  $\text{Zn}^{+2}$  até os sítios de troca da HAP [19].

#### 4.1.4 Avaliação Catalítica

Os resultados para a reação de esterificação do ácido oleico com metanol são mostrados na Tabela 3. A conversão do ácido oléico utilizando a Zn-HAP foi de 37%, mais que o dobro do resultado obtido para a mesma reação com a HAP. Os testes de acidez demonstraram uma maior acidez de Bronsted para o catalisador com a presença do zinco. Possivelmente esse efeito deve ser decorrente dos defeitos estruturais do ZnO provenientes da interação com a superfície da HAP, de forma que, o aumento da quantidade de vacâncias no metal o tornou suscetível à interação com o oxigênio dos grupos (OH) vicinais, contribuindo assim para o aumento da acidez de Bronsted. Estes resultados reforçam a possibilidade do uso da HAP como catalisador e como suporte para catalisadores heterogêneos.

### 5. CONCLUSÕES

A utilização da hidroxiapatita como suporte para catalisador heterogêneo mostrou-se viável visto que pode ser obtida a partir de matérias primas de baixo custo. O sólido sintetizado por precipitação e modificado por troca iônica em estado sólido apresentou uma atividade catalítica superior ao sólido sem a presença do zinco. Estudos estão sendo conduzidos para a otimização das condições reacionais e avaliação da estabilidade do catalisador frente a lixiviação das espécies ativas para o meio reacional e quanto a capacidade de reutilização.

### 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pela bolsa concedida e a FAPESB pelo projeto de pesquisa (TO RED0015/2013).

### 7. BIBLIOGRAFIA

- [1] HARABI, A., HARABI, E., “A modified milling system, using a bimodal distribution of highly resistant ceramics. Part 1. A natural hydroxyapatite study”, *Materials Science and Engineering C*, v. 51, pp. 206-215, 2015.
- [2] BOYD, A. R., RUTLEDGE, L., RANDOLPH, L.D., *et al.*, “Strontium- substituted hydroxyapatite coatings deposited via a co-deposition sputter technique”, *Materials Science and Engineering C*, v. 46, pp. 290-300, 2015.
- [3] ESFAHANI, H., SALAHI, E. TAYEBIFARD, A., *et al.*, “Structural and morphological analysis of zinc incorporated non-stoichiometric hydroxyapatite nano powders”, *Matéria (R.J)*, v. 21, n. 3, pp. 569 – 576, 2016.
- [4] ZHANG, W., CAO N., CHAI, Y., *et al.*, “Synthesis of nanosize single-crystal strontium hydroxyapatite

via a simple sol-gel method”, *Ceramics international*, v. 40, pp. 16061-16064, 2014.

[5] CAWTHRAY, J. F., CREAGH, A. L., HAYNES, C.A., *et al.*, “Ion exchange in hydroxyapatite with lanthanides”, *Inorganic chemistry*, v. 54, n. 4, pp. 1440-1445, 2015.

[6] ZHANG, M. Y., LIU, L.Z., WENG, L., *et al.*, “Fabrication and characterization of polyimide/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite films via surface modification and ion exchange technique”, *Pigment & Resin Technology*, v. 45, n. 1, pp. 30-37, 2016.

[7] CHEN, Y. H., HUANG, C. W., YEP, P.H., *et al.*, “A solid-state cation exchange reaction to form multiple metal oxide heterostructure nanowires”, *Nanoscale*, v. 8, n. 38, pp. 17039-17043, 2016.

[8] WICHTERLOVÁ, B. *et al.*, “Ion Exchange of Non-Framework Cations in Zeolites for Catalysis”, In: Centi, G., Wichterlová, B., Bell, A.T. (eds), *Catalysis by unique metal ion structures in solid matrices: from science to application*, chapter 2, Springer Science & Business Media, 2012.

[9] DASIREDDY, V. D., SINGH S., FRIEDRICH, H., “Oxidative dehydrogenation of n-octane using vanadium pentoxide-supported hydroxyapatite catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 421, pp. 58-69, 2012.

[10] CORRO, G., SÁNCHEZ N, PAL U, *et al.*, “Biodiesel production from waste frying oil using waste animal bone and solar heat”, *Waste Management*, v. 47, pp. 105-113, 2016.

[11] AFSHAR, A, GHORBANI, M., EHSANI, N., *et al.*, “Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite”, *Materials & Design*, v. 24, p. 197–202, 2003.

[12] NASSAR, E. J., SERRA, O. A. “Troca iônica no estado sólido de európio<sup>3+</sup> em zeólita y: influência do tempo de reação”, *Química Nova*, v. 21, p. 121-124, 1998.

[13] BRUM, S., SANTOS, V. D., DESTRO, P., *et al.*, “Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/ zircônia sulfatada como catalisadores.”, *Química Nova*, v. 34, n. 9, p. 1511-1516, 2011.

[14] SOFRONIA, A. M., BAIES, R. ANGHEL, E.M., *et al.*, “Thermal and structural characterization of synthetic and natural nanocrystalline hydroxyapatite”, *Materials Science and Engineering: C*, v. 43, pp. 153-163, 2014.

[15] MOHANDES, F., SALAVATI-NIASARI, M., FATHI, M., *et al.*, “Hydroxyapatite nanocrystals: Simple preparation, characterization and formation mechanism”, *Materials Science and Engineering C*, v. 45, pp. 29-36, 2014.

[16] BRITO, N. S., LIMA, T., LIMA, A., *et al.*, “Processo de síntese de cristais de hidroxiapatita dopada com Cr<sup>3+</sup> e Zn<sup>2+</sup> em diferentes concentrações”, *Scientia Plena*, v. 7, n.9, 2011.

[17] FRIEDERICHS, R. J., CHAPPELL, H. F., SHEPHERD, D.V., *et al.*, “Synthesis, characterization and modelling of zinc and silicate co-substituted hydroxyapatite”. *Journal of The Royal Society Interface*, v. 12, n. 108, 2015.

[18] BOIKO, J. *Influência da secagem e do tempo de envelhecimento na obtenção de compósitos de hidroxiapatita – colágeno bovino*, Dissertação de M.Sc., Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, Brasil, 2009.

[19] CHEN, G., SHAN, R., SHI, J., *et al.*, “Biodiesel production from palm oil using active and stable K doped hydroxyapatite catalysts”, *Energy Conversion and Management*, v. 98, pp. 463-469, 2015.

## ORCID

Rosenira Serpa	<a href="https://orcid.org/0000-0002-2163-4737">https://orcid.org/0000-0002-2163-4737</a>
Fernando Cesário Rangel	<a href="https://orcid.org/0000-0002-1698-9664">https://orcid.org/0000-0002-1698-9664</a>
Miriam Sanae Tokumoto	<a href="https://orcid.org/0000-0002-2692-6667">https://orcid.org/0000-0002-2692-6667</a>
Tharcila Souza	<a href="https://orcid.org/0000-0002-9560-2973">https://orcid.org/0000-0002-9560-2973</a>
Ivon Pinheiro Lôbo	<a href="https://orcid.org/0000-0001-8435-417X">https://orcid.org/0000-0001-8435-417X</a>