



Pâmela Felipe Guebara

**ÓXIDOS DERIVADOS DE HIDROMAGNESITAS E HIDROTALCITAS
MODIFICADAS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS NA
SÍNTESE DE BIODIESEL ETÍLICO**

Pâmela Felipe Guebara

**ÓXIDOS DERIVADOS DE HIDROMAGNESITAS E HIDROTALCITAS
MODIFICADAS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS NA
SÍNTESE DE BIODIESEL ETÍLICO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de Concentração – Química Ambiental, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Boscolo

São José do Rio Preto

2016

Guebara, Pâmela Felipe.

Óxidos derivados de hidromagnesitas e hidrotalcitas modificadas como catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel etílico / Pâmela Felipe Guebara. -- São José do Rio Preto, 2016
110 f. : il., tabs.

Orientador: Maurício Boscolo

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química inorgânica. 2. Óxidos. 3. Hidromagnesita. 4. Catálise heterogênea. 5. Biocombustíveis. 6. Biodiesel. I. Boscolo, Maurício. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 546

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Pâmela Felipe Guebara

**ÓXIDOS DERIVADOS DE HIDROMAGNESITAS E HIDROTALCITAS
MODIFICADAS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS NA
SÍNTESE DE BIODIESEL ETÍLICO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de Concentração – Química Ambiental, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Maurício Boscolo
UNESP – São José do Rio Preto
Orientador

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Prof. Dr. Márcia Cristina Bisinoti
UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto

2016

À minha família, que diante de todas as dificuldades, sempre me deu o incentivo necessário para que eu nunca desistisse.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me dar força em todos os momentos de extrema dificuldade!

À minha avó, Izolina, por seu papel de avó e mãe me amparando em todos os aspectos da minha vida!

Aos meus pais, Tânia e José Carlos, que mesmo não entendendo nada do meu trabalho, sempre me apoiaram e com muito orgulho me incentivaram a continuar!

À minha irmã, Tamires, que me tirou os sorrisos em momentos de tensão!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Maurício Boscolo, por me acolher em seu grupo de pesquisa, pelos ensinamentos e confiança para realização deste trabalho!

A minha amiga Manoela, que me orientou para que eu iniciasse esse processo!

Ao meu companheiro, Ronaldo, que durante todo esse tempo me defendeu, apoiou e acolheu com seu jeito único e amável, e que mesmo não tendo base nenhuma de química, sempre me exaltou com muito orgulho ao apresentar meus estudos para seus amigos e família!

Aos colegas do grupo “LSQA pela convivência diária e por toda a ajuda dedicada!

Aos colegas de departamento (sem citar nomes), que sempre me ajudaram a fazer análises necessárias para o desenvolvimento do projeto, ou que de alguma forma, se “arriscaram” no troca-troca, empresta-empresta de materiais sem que fosse necessário passar pela burocracia dos seus orientadores!

Aos professores, técnicos, funcionários e amigos do Departamento de Química, principalmente a Dani, que contribuiu de forma especial para que eu chegasse até aqui.

Aos amigos e colegas da Prefeitura Municipal de Elisiário, principalmente a Alessandra, Alzira e o Prefeito Dé que sempre “quebraram meu galho” quando era preciso que eu me ausentasse do trabalho por conta das disciplinas, congressos, reuniões e entrega de relatórios!

*“A menos que modifiquemos à nossa maneira
de pensar, não seremos capazes de resolver
os problemas causados pela forma como nos
acostumamos a ver o mundo. ”*

Albert Einstein

RESUMO

A procura por combustíveis alternativos tem se tornado atrativa para substituição do petrodiesel visando benefícios ambientais e econômicos. Seguindo essa tendência, o biodiesel, um combustível renovável e biodegradável, pode ser produzido por reação de transesterificação a partir de ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras. Contudo, para que este tipo de reação aconteça com bom rendimento é necessário a utilização de catalisadores, que podem ser homogêneos ou heterogêneos. Neste contexto, o presente trabalho envolve a preparação por co-precipitação de hidromagnesitas ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e hidrotalcitas ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) modificadas com diferentes cátions (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+}) empregadas como precursores de óxidos catalisadores (calcinados a 450, 600 e 800°C), e a avaliação de seus potenciais catalíticos na síntese de biodiesel etílico. Estes precursores (hidromagnesitas e hidrotalcitas) são de fácil obtenção em laboratório e tem baixo custo de produção. Os materiais precursores e os seus respectivos óxidos foram caracterizados por TGA, XRD, FTIR-ATR, BET e Acidez_(adsorção de butilamina) e alcalinidade_(adsorção de CO_2). Os materiais de referência foram óxidos derivados de hidromagnesita e hidrotalcita sem modificações. A síntese de biodiesel foi conduzida a 120°C por 12 h usando 20% (m/m) de catalisador por massa de óleo de soja, e a proporção dos reagentes de 1:20 (mol/mol) de óleo de soja/etanol. Os ésteres alquílicos foram quantificados por GC-FID. A reação de transesterificação catalisada pelo óxido de referência derivado de hidromagnesita teve rendimento de 40%, enquanto que a catálise com o óxido modificado com 20% de Ca^{2+} alcançou 80% de conversão dos ácidos graxos, e apresentou o maior tamanho de cristalito determinado por XRD e maior relação alcalinidade/acidez. A reação catalisada com o óxido de referência derivado de hidrotalcita converteu 12% dos ácidos graxos, enquanto que sua modificação com 20% de Ca^{2+} alcançou 89% de rendimento, além da maior alcalinidade em comparação aos demais materiais catalisadores.

Palavras-chave: Bioenergia, Biodiesel etílico, Hidromagnesitas, Hidrotalcitas; Catálise heterogênea.

ABSTRACT

The search for alternative fuels has become attractive to replace of petroleum diesel aiming environmental and economic benefits. Following this trend, biodiesel, a renewable and biodegradable fuel, can be produced by transesterification reaction as from fatty acids as vegetable oil and fat. However, for this kind reaction happens in good the use of catalyst is required, which can be homogeneous or heterogeneous. In this context, this work involves the preparation of co-precipitation hydromagnesites ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and hydrotalcites ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) modified with different cations (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+}) appointed as precursors of the catalysts oxide (calcined at 450, 600 and 800°C), and evaluation of their potential catalytic in ethyl biodiesel synthesis. These precursors (hydromagnesites and hydrotalcites) are readily available in the laboratory and they have low production cost. The precursor materials and their respective oxides were characterized by TGA, XRD, FTIR-ATR, BET, acidity(butylamine adsorption) and basicity(CO_2 adsorption). The reference materials were hydromagnesites and hydrotalcites unchanged derivative oxides. The biodiesel synthesis was conducted at 120°C for 12 h using 20% (m/m) catalyst to soybean oil mass, and the proportion of reactants 1:20 (mol/mol) of soybean oil/ethanol. The alkyl esters were quantified to GC-FID. The transesterification reaction catalyzed with reference oxide derivative of hydromagnesite had 40% yield while catalysis with the modified oxide with 20% Ca^{2+} reached 80% conversion of fatty acids, and presented the highest crystallite size determined by XRD and higher relative basicity/acidity. The reaction catalyzed with reference oxide derivative of hydrotalcite converted 12% of the fatty acids, while their modification with 20% Ca^{2+} reached 89% yield, beyond the higher basicity compared to other catalysts materials.

Keywords: Bioenergy; Ethylic biodiesel; Hydromagnesites; Hydrotalcites; Heterogeneous catalysis;

Índice de Figuras

Figura 1: Produção anual e sazonal de biodiesel no Brasil.	19
Figura 2: Resumo de síntese da reação de transesterificação dos ácidos graxos.	23
Figura 3: Mecanismo de transesterificação ácida onde “L” representa o sítio ácido de Lewis.	25
Figura 4: Mecanismo de transesterificação onde “B” representa o sítio básico de Lewis.	26
Figura 5: Estrutura lamelar da brucita.	27
Figura 6: Arranjo octaédrico da brucita.	28
Figura 7: Estrutura lamelar da brucita unida por interações fracas.....	28
Figura 8: Estrutura monoclinico prismático da hidromagnesita.	29
Figura 9: Aplicações de materiais do tipo hidrotalcita.....	31
Figura 10: Estrutura tridimensional de uma hidrotalcita.....	32
Figura 11: Possíveis arranjos de sistema cristalino para hidrotalcitas.	33
Figura 12: Efeito memória dos óxidos provenientes de hidrotalcitas.	34
Figura 13: Difratogramas de raios X da hidromagnesita de referência e modificada com metais divalentes (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e Cu^{2+}).....	47
Figura 14: Difratogramas de raios X da hidromagnesita com cálcio 20% com amido e com açúcar.....	49
Figura 15: Difratogramas de raios X da hidromagnesita com Ag^+ (0,5; 1,0 e 3,0%), Ti^{4+} (0,5; 1,0 e 3,0%) e Nb^{5+} (0,5; 1,0 e 3,0%).	51
Figura 16: Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada primeira (DTG) da hidromagnesita.	52
Figura 17: Curvas de TG e DTG das variações de hidromagnesitas com metais divalentes, sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Ca^{2+} , (d) 20% de Ca^{2+} , (e) 10% de Cu^{2+} , (f) 20% de Cu^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Continua).	54
Figura 17: Curvas de TG e DTG das variações de hidromagnesitas com metais divalentes, sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Ca^{2+} , (d) 20% de Ca^{2+} , (e) 10% de Cu^{2+} , (f) 20% de Cu^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Conclusão).....	55
Figura 18: Curvas de TG e DTG das variações da hidromagnesita modificadas com cálcio a 20%, sendo que (a) HM_Ca20% (b) com amido e (c) com açúcar.....	57
Figura 19: Curvas de TG e DTG das hidromagnesitas modificadas com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+} em diferentes proporções, sendo que (a) HM de referência, (b) 0,5% de Ag^+ , (c) 1,0% de Ag^+ , (d)	

3,0% de Ag^+ , (e) 0,5% de Ti^{4+} , (f) 1,0% de Ti^{4+} , (g) 3,0% de Ti^{4+} , (h) 0,5% de Nb^{5+} , (i) 1,0% de Nb^{5+} e (j) 3,0% de Nb^{5+} (Continua).....	58
Figura 19: Curvas de TG e DTG das hidromagnesitas modificadas com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+} em diferentes proporções, sendo que (a) HM de referência, (b) 0,5% de Ag^+ , (c) 1,0% de Ag^+ , (d) 3,0% de Ag^+ , (e) 0,5% de Ti^{4+} , (f) 1,0% de Ti^{4+} , (g) 3,0% de Ti^{4+} , (h) 0,5% de Nb^{5+} , (i) 1,0% de Nb^{5+} e (j) 3,0% de Nb^{5+} (Continua).....	59
Figura 19: Curvas de TG e DTG das hidromagnesitas modificadas com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+} em diferentes proporções, sendo que (a) HM de referência, (b) 0,5% de Ag^+ , (c) 1,0% de Ag^+ , (d) 3,0% de Ag^+ , (e) 0,5% de Ti^{4+} , (f) 1,0% de Ti^{4+} , (g) 3,0% de Ti^{4+} , (h) 0,5% de Nb^{5+} , (i) 1,0% de Nb^{5+} e (j) 3,0% de Nb^{5+} (Conclusão).	60
Figura 20: Espectros na região do infravermelho para a hidromagnesita e suas modificações com metais divalentes (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e Cu^{2+}).....	62
Figura 21: Espectros na região do infravermelho para HM_Ca20% com amido e com açúcar.	63
Figura 22: Espectros na região do infravermelho para as hidromagnesitas modificadas em diferentes proporções com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+}	64
Figura 23: Difrátogramas de raios X dos óxidos provenientes de hidromagnesita em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C).	65
Figura 24: Difrátogramas de raios X dos óxidos provenientes de hidromagnesitas modificadas com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C), sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Cu^{2+} , (d) 20% de Cu^{2+} , (e) 10% de Ca^{2+} , (f) 20% de Ca^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Continua).....	66
Figura 24: Difrátogramas de raios X dos óxidos provenientes de hidromagnesitas modificadas com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C), sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Cu^{2+} , (d) 20% de Cu^{2+} , (e) 10% de Ca^{2+} , (f) 20% de Ca^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Conclusão).	67
Figura 25: Difrátogramas de raios X da hidromagnesita modificada com cálcio a 20% com amido e com açúcar calcinados a 600°C.	69
Figura 26: Difrátogramas de raios X dos óxidos de magnésio modificados com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+} calcinados a 600°C.....	70
Figura 27: Espectros na região do infravermelho de óxidos proveniente de hidromagnesita em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C).	71
Figura 28: Espectros na região do infravermelho dos óxidos provenientes de hidromagnesita modificados com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C), sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Cu^{2+} , (d) 20% de Cu^{2+} , (e) 10% de Ca^{2+} , (f) 20% de Ca^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Continua).	72

Figura 28: Espectros na região do infravermelho dos óxidos provenientes de hidromagnesita modificados com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C), sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Cu^{2+} , (d) 20% de Cu^{2+} , (e) 10% de Ca^{2+} , (f) 20% de Ca^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Conclusão).....	73
Figura 29: Espectros na região do infravermelho para os óxidos derivados de hidromagnesitas modificadas com cálcio a 20% com amido e com açúcar calcinados a 600°C.	74
Figura 30: Espectros na região do infravermelho para os óxidos de magnésio modificados com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+} calcinados a 600°C.	75
Figura 31: Difrátogramas de raios X da hidrotalcita e suas modificações com metais divalentes (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e Cu^{2+}).	80
Figura 32: Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada primeira (DTG) da hidrotalcita.	83
Figura 33: Curvas de TG e DTG das modificações de hidrotalcitas com metais divalentes, sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Cu^{2+} , (d) 20% de Cu^{2+} , (e) 10% de Ca^{2+} , (f) 20% de Ca^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Continua).....	83
Figura 33: Curvas de TG e DTG das modificações de hidrotalcitas com metais divalentes, sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Cu^{2+} , (d) 20% de Cu^{2+} , (e) 10% de Ca^{2+} , (f) 20% de Ca^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Conclusão).	84
Figura 34: Espectros na região do infravermelho para a hidrotalcita e suas modificações com metais divalentes (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e Cu^{2+}).	86
Figura 35: Difrátogramas de raios X do óxido proveniente de hidrotalcitas em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C).	87
Figura 36: Difrátogramas de raios X dos óxidos provenientes de hidrotalcitas modificados com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C), sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Cu^{2+} , (d) 20% de Cu^{2+} , (e) 10% de Ca^{2+} , (f) 20% de Ca^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Continua).....	88
Figura 36: Difrátogramas de raios X dos óxidos provenientes de hidrotalcitas modificados com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C), sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Cu^{2+} , (d) 20% de Cu^{2+} , (e) 10% de Ca^{2+} , (f) 20% de Ca^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Conclusão).	89
Figura 37: Espectros na Região do Infravermelho dos óxidos provenientes de hidrotalcitas calcinados a três temperaturas (450, 600 e 800°C).	92
Figura 38: Espectros na região do infravermelho dos óxidos provenientes de hidrotalcitas modificadas com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C), sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Cu^{2+} , (d) 20% de Cu^{2+} , (e) 10% de Ca^{2+} , (f) 20% de Ca^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Continua).	93

Figura 38: Espectros na região do infravermelho dos óxidos provenientes de hidrotalcitas modificadas com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C), sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Cu^{2+} , (d) 20% de Cu^{2+} , (e) 10% de Ca^{2+} , (f) 20% de Ca^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Conclusão).....	94
Figura 39: Atividade catalítica (%) dos óxidos provenientes de hidromagnesitas modificadas com diferentes metais divalentes calcinados a 450°C.....	97
Figura 40: Atividade catalítica (%) dos óxidos provenientes de hidromagnesitas modificadas com diferentes metais divalentes calcinados a 600°C.....	97
Figura 41: Atividade catalítica (%) dos óxidos provenientes de hidromagnesitas modificadas com diferentes metais divalentes calcinados a 800°C.....	98
Figura 42: Atividade catalítica (%) dos óxidos provenientes de hidromagnesita modificada com cálcio a 20% com amido e com açúcar calcinados a 600°C.....	99
Figura 43: Influência do modelador no tamanho do cristalito e na atividade catalítica do óxido modificado com cálcio (20%).	100
Figura 44: Atividade catalítica (%) dos óxidos provenientes de hidromagnesitas modificados com metais de diferentes valências calcinados a 600°C.....	100
Figura 45: Atividade catalítica (%) dos óxidos provenientes de hidrotalcitas modificadas com diferentes metais divalentes calcinados a 450°C.	101
Figura 46: Atividade catalítica (%) dos óxidos provenientes de hidrotalcitas modificadas com diferentes metais divalentes calcinados a 600°C.	102
Figura 47: Atividade catalítica (%) dos óxidos provenientes de hidrotalcitas modificadas com diferentes metais divalentes calcinados a 800°C.	102

Índice de Tabelas

Tabela 1: Características principais e consumo anual dos óleos empregados na síntese de biodiesel.	21
Tabela 2: Composição do óleo proveniente da soja.	22
Tabela 3: Reagentes utilizados.	38
Tabela 4: Precursores do tipo hidromagnesita e suas modificações em função de suas composições (Continua).	39
Tabela 4: Precursores do tipo hidromagnesita e suas modificações em função de suas composições (Conclusão).	40
Tabela 5: Precursores do tipo hidrotalcita e suas modificações em função de suas composições.	41
Tabela 6: Óxidos derivados de hidromagnesitas empregados como catalisadores (Continua).	41
Tabela 6: Óxidos derivados de hidromagnesitas empregados como catalisadores (Conclusão).	42
Tabela 7: Óxidos derivados de hidrotalcitas empregados como catalisadores.	42
Tabela 8: Dados estruturais de difratogramas de raios X dos precursores do tipo hidromagnesita.	49
Tabela 9: Dados estruturais de difratogramas de raios X da hidromagnesita com cálcio a 20% com amido e com açúcar.	50
Tabela 10: Dados estruturais de difratogramas de raios X da hidromagnesita modificadas com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+}	51
Tabela 11: Decomposição térmica (%) das hidromagnesitas e suas modificações com metais divalentes.	56
Tabela 12: Decomposição térmica (%) da hidromagnesita modificada com cálcio a 20% com amido e com açúcar.	58
Tabela 13: Decomposição térmica (%) das hidromagnesitas modificadas com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+} em diferentes proporções.	61
Tabela 14: Dados estruturais dos óxidos binários do tipo hidromagnesita modificados com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C).	68
Tabela 15: Dados estruturais dos óxidos mistos modificados com cálcio a 20% com amido e com açúcar a 600°C.	68
Tabela 16: Dados estruturais dos óxidos de magnésio modificados com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+} calcinados a 600°C.	70

Tabela 17: Área superficial específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) do MgO (padrão) e dos óxidos provenientes de hidromagnesita modificados com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C)	76
Tabela 18: Área superficial específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) dos óxidos mistos modificados com cálcio 20% com amido e com açúcar calcinados a 600°C.	77
Tabela 19: Área superficial específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) para os óxidos modificados com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+} calcinados a 600°C.	77
Tabela 20: Níveis de alcalinidade ($\mu\text{mol}_{\text{CO}_2}\cdot\text{g}_{\text{amostra}}^{-1}$) e acidez ($\mu\text{mol}_{\text{CO}_2}\cdot\text{g}_{\text{amostra}}^{-1}$) dos óxidos provenientes de hidromagnesita modificados com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C).....	78
Tabela 21: Parâmetros de rede dos precursores do tipo hidrotalcitas.	81
Tabela 22: Decomposição térmica (%) das hidrotalcitas e suas modificações com metais divalentes	85
Tabela 23: Dados estruturais dos óxidos mistos provenientes de hidrotalcita e suas modificações com metais divalentes (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}) em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C).....	90
Tabela 24: Área superficial específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) do MgAl_2O_4 (Referência) e óxidos mistos provenientes de hidrotalcitas modificadas.....	91
Tabela 25: Níveis de acidez ($\mu\text{mol}_{\text{CO}_2}\cdot\text{g}_{\text{amostra}}^{-1}$) e alcalinidade ($\mu\text{mol}_{\text{CO}_2}\cdot\text{g}_{\text{amostra}}^{-1}$) dos óxidos mistos provenientes das hidrotalcitas modificadas calcinadas em temperaturas distintas.	95

Sumário

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. Biocombustíveis	18
2.2. Biodiesel	20
2.2.1. <i>Matérias Primas Para a Produção de Biodiesel</i>	20
2.2.2. <i>Síntese do Biodiesel</i>	22
2.3. Precursores dos Óxidos Catalisadores	26
2.3.1. <i>Brucita (Mg(OH)₂)</i>	26
2.3.2. <i>Hidromagnesitas</i>	29
2.2.3. <i>Hidrotalcitas</i>	30
2.4. Métodos de Síntese dos Materiais Catalisadores	34
3. OBJETIVOS	36
3.1. Objetivos Gerais	36
3.2. Objetivos Específicos	36
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	38
4.1. Materiais	38
4.2. Síntese dos Óxidos Derivados de Hidromagnesitas e de Hidrotalcitas	38
4.2.1. <i>Síntese do Precursor Tipo Hidromagnesita</i>	38
4.2.2. <i>Síntese do Precursor do Tipo Hidrotalcita</i>	40
4.2.3. <i>Síntese dos Óxidos Catalisadores Derivados de Hidromagnesitas e de Hidrotalcitas</i>	41
4.3. Métodos de Caracterização dos Catalisadores	42
4.3.1. <i>Análise Térmica (TG)</i>	42
4.3.2. <i>Espectroscopia de Infravermelho (FTIR-ATR)</i>	43
4.3.3. <i>Alcalinidade</i>	43
4.3.4. <i>Área Superficial Específica (BET)</i>	43
4.3.5. <i>Difração de Raios X</i>	44
4.3.6. <i>Acidez</i>	45
4.4. Teste do Potencial Catalítico dos Óxidos Provenientes de Hidromagnesitas e Hidrotalcitas	45
4.4.1. <i>Método de Caracterização do Biodiesel</i>	46

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1. HIDROMAGNESITAS	47
5.1.1. Caracterização dos Precursores do Tipo Hidromagnesitas	47
5.1.2. Caracterização dos Óxidos Derivados de Hidromagnesitas	64
5.2. HIDROTALCITAS	80
5.2.1. Caracterização dos Precursores do Tipo Hidrotalcita	80
5.2.2. Caracterização dos Óxidos Catalíticos Provenientes de Hidrotalcitas	87
5.3. TESTE DO POTENCIAL CATALÍTICO DOS ÓXIDOS SINTETIZADOS UTILIZADOS PARA SÍNTESE DE BIODIESEL	96
<i>5.3.1. Teste Catalítico dos Óxidos Provenientes das Hidromagnesitas</i>	97
<i>5.3.2. Teste Catalítico dos Óxidos Provenientes de Hidrotalcitas</i>	101
6. CONCLUSÕES	104
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

1. INTRODUÇÃO

A escassez dos combustíveis fósseis, a grande elevação no consumo de energia e, principalmente, os problemas ambientais devido às excessivas emissões de gases poluentes derivados de combustíveis não renováveis, têm sido uma preocupação nos últimos anos. Este contexto incitou a busca por combustíveis renováveis como uma garantia de crescimento sustentável para a sociedade e minimização destes problemas, atuando de forma decisiva para construção do cenário atual do setor energético.

Desde 2005, o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira mediante a Lei 11.097 pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), por meio da obrigatoriedade da adição de 5% em todo o diesel comercializado no Brasil (B5). Em 2014, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) aumentou a porcentagem de adição para 7% (B7). Essa contínua elevação do percentual de adição e os investimentos em combustíveis alternativos colocaram o Brasil no quadro dos maiores produtores mundiais de biodiesel (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2015).

O biodiesel é proveniente de biomassa como óleo de soja, algodão, palma, mamona, girassol e canola, bem como de gordura animal e óleos residuais de fritura. Sendo assim, a transesterificação de óleos vegetais revelou-se como importante via na obtenção de biocombustíveis provenientes de fontes renováveis (CASTANHEIRA, 2014).

A reação de transesterificação, método usado na síntese industrial, se dá a partir de catálise homogênea ou heterogênea podendo ser tanto básica quanto ácida. O catalisador homogêneo básico (NaOH ou KOH) é o mais empregado por causa do baixo custo e alta taxa de conversão de ácidos graxos. Contudo a reação de saponificação, a purificação dos produtos e impossibilidade de reutilização do catalisador são as principais dificuldades enfrentadas na produção industrial de biodiesel (ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009).

Neste contexto, a utilização de catalisadores heterogêneos do tipo óxidos derivados de hidromagnesita e hidrotalcita, têm-se mostrado bastante eficiente como catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação para a produção de biodiesel. A mistura binária desses óxidos metálicos com íons divalentes, sintetizados

de maneira simplificada por meio de métodos tradicionais, geram tanto um aumento em sua estabilidade quanto na taxa de conversão dos ácidos graxos (CASTANHEIRA, 2014; LEE, 2013).

A necessidade da obtenção de catalisadores com alto rendimento na reação de transesterificação, principalmente para aplicação industrial, fez com que houvesse um interesse na pesquisa que visa a produção de óxidos catalíticos.

Dessa maneira, decidiu-se preparar tanto as hidromagnesitas quanto as hidrotalcitas por meio do método habitual, a co-precipitação, contudo objetivando um catalisador que atendesse as necessidades de mercado (baixo custo, regenerabilidade e elevada conversão catalítica).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biocombustíveis

Os biocombustíveis podem ser definidos como todo combustível ou fonte de energia limpa, originário de biomassa renovável que se apresenta em abundância na natureza ou produzido em média e pequena escala. Eles são gerados para o uso em motores de combustão interna substituindo parcialmente ou totalmente os combustíveis de origem fóssil, baseado na definição técnica da Lei 9.478 de 06 de agosto de 1997 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2015; SANTOS, 2007).

A segurança no abastecimento energético, a redução da emissão de gases poluentes, as alterações climáticas, as metas de consumo e produção de energia de fonte limpa e o constante interesse na busca de combustíveis alternativos aponta os biocombustíveis como substituintes em potencial dos combustíveis fósseis (SANTOS, 2007).

Atualmente, existem vários tipos de biocombustíveis presentes no mercado, dentre eles destacam-se o bioetanol, biogás, biomassa e o biodiesel, sendo que este último apresenta um destaque como combustível substituinte do diesel de petróleo (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2015; MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2015).

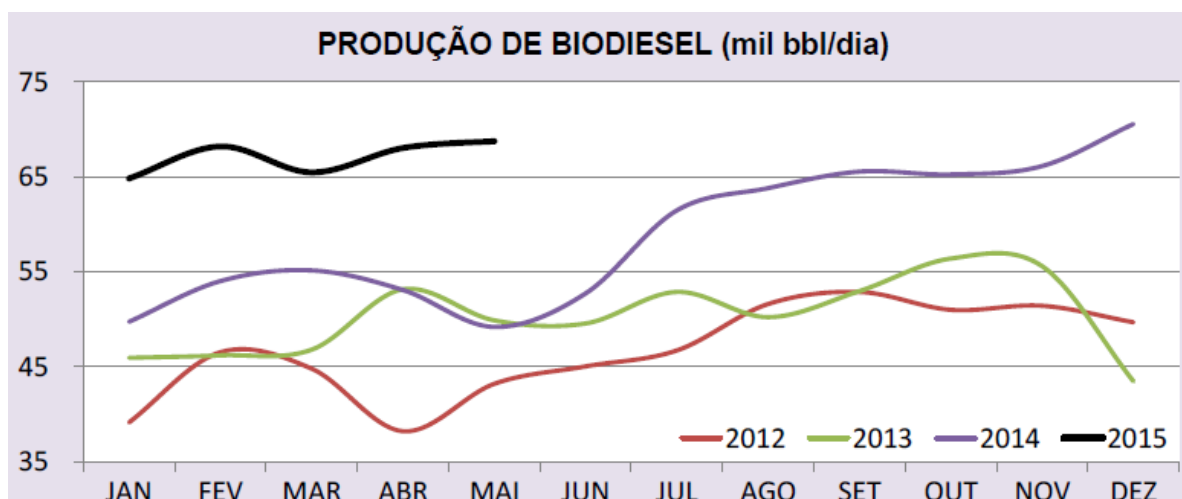
O aumento no consumo de biodiesel de alguns países no cenário internacional, demonstra que os combustíveis fósseis estão sendo, paulatinamente, substituídos por blendas (Mistura diesel de petróleo com porcentagens de biodiesel) e, dentre outros usos, aplicado principalmente para transporte de carga e pessoas. Um grande exemplo da elevação do consumo de biocombustíveis ocorre na União Europeia que estabeleceu a meta de 20% de toda sua energia consumida ser proveniente de fonte renovável (DE MULDER, 2011).

Com o decorrer dos anos o Brasil intensificou sua busca por combustíveis renováveis, acumulando grande experiência. O maior exemplo foi a implantação do Proálcool, programa que tinha como principal objetivo o desenvolvimento e implantação do consumo de etanol como substituto da gasolina, tendo início em 1975 e composto por duas etapas: A primeira focada no uso de blendas de gasolina e álcool

e a segunda fase, iniciada em 1979 teve como foco principal a substituição total da gasolina pelo etanol (BRAGA; BRAGA, 2012).

Já com a consolidação do etanol na base energética, o Brasil implantou em 2005 o PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel) introduzindo assim o biodiesel na plataforma energética brasileira (BRASIL, 2005). A sua produção encontra-se em ascendência (Figura 1) devido a obrigatoriedade do acréscimo de 7% do biodiesel ao diesel de petróleo (B7) (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2015), a partir de 1º de janeiro de 2016 o Conselho Nacional de Política Energética autorizou o uso do B20 e B30 para consumidores de maior porte atendidos diretamente pelas distribuidoras, veículos das frotas cativas, consumidores atendidos por ponto de abastecimento, transporte ferroviário e uso agrícola e industrial (PORTAL BRASIL, 2016).

Figura 1: Produção anual e sazonal de biodiesel no Brasil.



*bbl: Unidade de medida aplicada geralmente a petróleo líquido (Barril), equivalente a aproximadamente 159 litros.

Fonte: MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2015.

A dificuldade enfrentada pelo biodiesel para sua inserção no mercado consumidor é o seu elevado custo em relação ao diesel de petróleo (no início do primeiro semestre de 2016 alcançou valores inferiores a 32 dólares o barril). Contudo, no segundo semestre de 2015 o preço médio do litro pago ao produtor de biodiesel caiu 11,35% (R\$ 2,171), promovendo um incentivo a este setor de biocombustível (PORTAL BRASIL, 2016).

2.2 Biodiesel

Biodiesel pode ser definido quimicamente como ésteres de ácido graxo de cadeia longa derivados de biolipídios renováveis e que segundo Parente (2003, p.13) é definido como:

Combustível renovável e biodegradável, sucedâneo ao óleo diesel mineral, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta.

A grande vantagem do biodiesel é o fato de ser obtido através de fontes renováveis. Os ésteres têm algumas características relevantes como maior poder lubrificante (devido a sua alta viscosidade), menor efeito poluente (baixa emissão de CO, CO₂, SO₂ e hidrocarbonetos), eliminação da emissão de fumaça preta (associado ao diesel de petróleo) (KULKARNI; DALAI, 2013). O biodiesel é tido como melhor combustível em relação ao diesel nos seguintes pontos (BELLUCCI, 2009; NETO, 2000):

- Baixo teor de enxofre e compostos aromáticos;
- Alto número de cetano;
- Maior ponto de fulgor;
- Característica lubrificante, que pode aumentar a vida útil do motor;

2.2.1 *Matérias Primas Para a Produção de Biodiesel*

2.2.1.1 Glicerídeo

Os motores a ignição com compressão operam diretamente com glicerídeo vegetal e animal, mas isso causa danos ao motor devido a sua queima incompleta, outro fator é a alta viscosidade do óleo que proporciona degradação da pulverização do cilindro gerando a redução da eficiência da atomização, contaminação do óleo lubrificante e produção de fumaça preta, desta forma com o uso frequente o motor é prejudicado, além da produção de gases tóxicos (CANDEIA, 2009; UNIÃO DOS PRODUTORES DE BIOENERGIA, 2015).

Há uma extensa variedade de óleos, contudo somente os enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos podem sofrer a conversão em biodiesel, alguns deles são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Características principais e consumo anual dos óleos empregados na síntese de biodiesel.

Matéria Prima	Produtividade anual (Kg/há)	Teor de óleo no grão (%)	Consumo de Matérias primas B100 (1000 m ³)		
			2011	2012	2013
Óleo de soja	2.400	18-20	2.171	2.105	2.231
Óleo de algodão	1.800	15-20	98	116	64
Gordura animal ^{1*}	-	-	358	458	578
Outros materiais graxos ^{2*}	-	-	44	39	46

^{1*}Inclui gordura bovina, gordura de frango e gordura de porco.

^{2*}Inclui óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de nabo-forrageiro, óleo de girassol, óleo de mamona, óleo de sésamo, óleo de fritura usado e outros.

Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2015; MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2015.

A elevação de produção de biodiesel fez com que houvesse uma busca pela matéria prima que mais se adequasse ao quadro brasileiro, sendo assim, a Tabela 1 traz as matérias primas mais usadas no Brasil na produção de biodiesel (INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA, 2015).

A qualidade do biodiesel obtido a partir da reação de transesterificação está relacionada diretamente com a qualidade da matéria-prima (composição e características físico-químicas) que lhe deu origem, já que este apresenta a mesma cadeia hidrofílica da matéria prima utilizada. O conhecimento da composição química do óleo vegetal (tipo de ácidos graxos) é o passo primordial para a avaliação da qualidade do óleo bruto e de seus produtos de transformação (SILVA, 2005).

A Tabela 2 mostra a composição do óleo de soja comercial, bem como seus valores de referência.

Tabela 2: Composição do óleo proveniente da soja.

Ácidos Graxos	Estrutura	Valores de Referência (%)
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 – 14,0
Ácido Esteárico	C18:0	1,5 – 5,5
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1 (9)	19,0 – 30,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2 (9,12)	44,0 – 62,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3 (19,12,15)	4,0 – 11,0

Fonte: SILVA, 2012.

Cerca de 86% dos ácidos graxos da soja são insaturados e o ácido linoleico é predominante em sua composição (NETO, 2000).

2.2.1.2 Álcoois de Cadeia Curta

A síntese de biodiesel envolve o uso de álcoois de cadeia curta como metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. No setor industrial, o uso do metanol é mais popular devido a suas características físico-químicas (cadeia curta e polaridade), não apresenta higroscopicidade, contem elevado grau de pureza, além de apresentar bom custo/benefício, contudo é de origem fóssil e tóxico. Neste caso, o etanol vem sendo empregado na síntese com a ideia da obtenção de um biocombustível oriundo de 100% de matéria prima renovável além de ser abundante no Brasil. Entretanto, uma grande dificuldade enfrentada na síntese de biodiesel com etanol é devida à saponificação dos glicerídeos, por ser higroscópico, que além da perda de reagentes dificulta a separação dos ésteres da glicerina (KNOTHE, 2006).

2.2.2 Síntese do Biodiesel

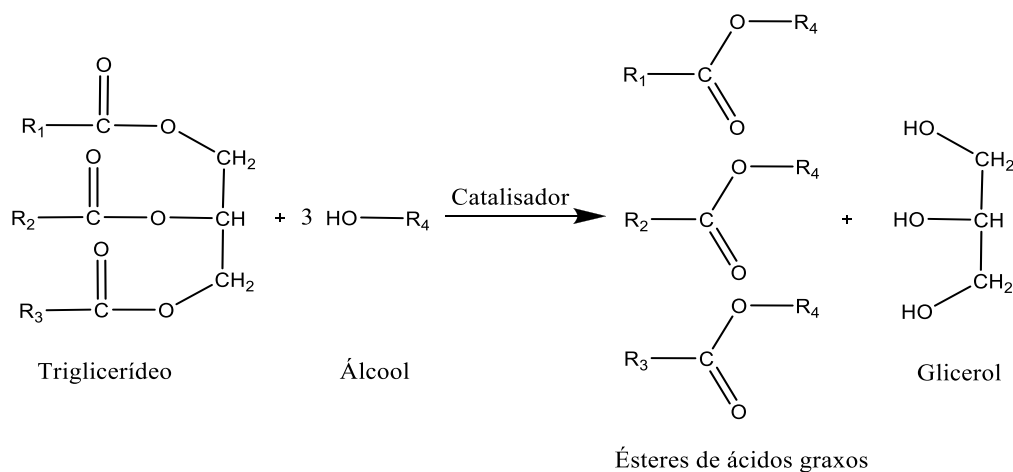
Há vários processos para a síntese do biodiesel sendo que os principais são: esterificação e transesterificação, sendo este último o mais utilizado.

A reação de transesterificação consiste na reação entre um glicerídeo com um álcool de cadeia curta (metílico ou etílico), mediante a utilização de um catalisador ácido, alcalino ou enzimático, que podem ser homogêneos ou heterogêneos, tendo como resultado uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (Figura 2). Os catalisadores homogêneos alcalinos (NaOH ou KOH) são

amplamente utilizado pela indústria por causa do baixo custo e alta taxa de conversão de ácidos graxos. Nesta reação, o álcool é usado em excesso para deslocar o equilíbrio no sentido de formação dos produtos (ésteres alquílicos) (ALBUQUEQUER, 2006; DE OLIVEIRA, 2006).

A reação de transesterificação sofre influência de diversos fatores como pureza de reagentes, tipo de álcool utilizado na síntese, espécie e quantidade de catalisador, razão molar óleo/álcool, agitação da mistura, temperatura e o tempo da reação (MONTEIRO, 2005).

Figura 2: Resumo de síntese da reação de transesterificação dos ácidos graxos.



* Sendo R₁, R₂ e R₃ cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R₄ grupo alquil do álcool.

Fonte: BESSE, 2014.

2.2.2.1 Catálise Homogênea

Na catálise homogênea (ácida ou alcalina), o catalisador não pode ser recuperado. No caso de catálise ácida, o catalisador mais utilizado é o ácido sulfúrico, que tem como vantagem a conversão de ácidos graxos livres (esterificação), todavia, possui baixo rendimento, elevado tempo de reação, além de ser altamente corrosivo. Dentre os catalisadores alcalinos os mais utilizados estão os hidróxidos (sódio e potássio) com ótimo custo/benefício, demonstram elevada atividade catalítica e não são corrosivos frente aos catalisadores ácidos (PINTO, 2005).

2.2.2.2 Catálise Heterogênea

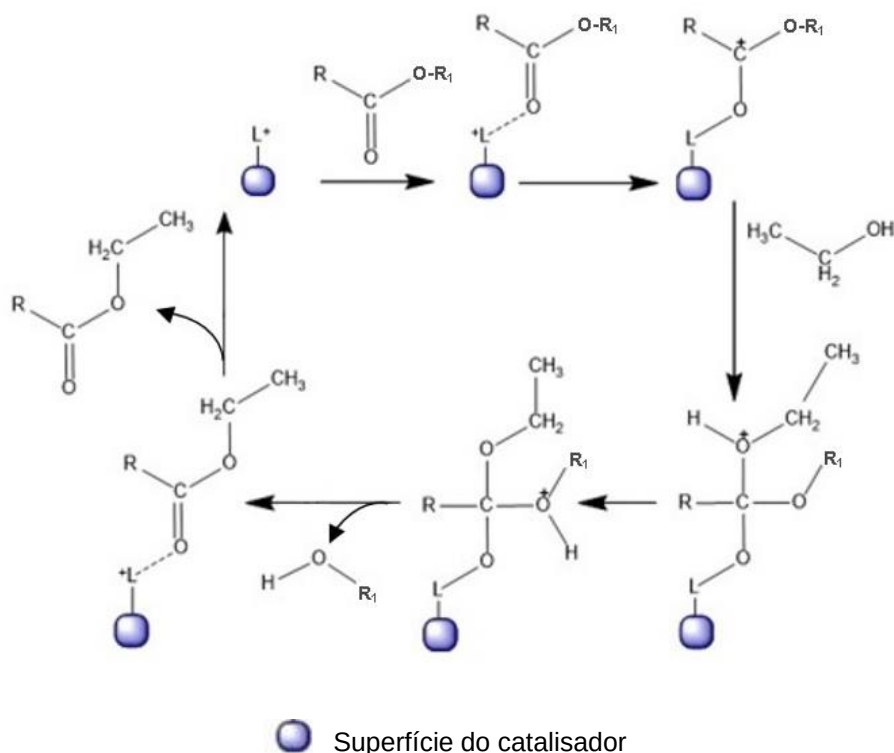
Existe uma constante busca por catalisadores que permitam a realização de reações de transesterificação com aspectos mais brandos, como a utilização de menor temperatura de síntese, sua recuperação e reutilização. Sendo assim, o uso de catalisador heterogêneo é interessante, uma vez que a etapa de neutralização do catalisador homogêneo ácido ou básico eleva o volume de resíduos finais neste tipo de processo (que apresentam necessidade de tratamento antes do seu descarte). Desta forma, o catalisador sólido simplifica significativamente essa etapa por ser removido por filtração e sua reciclagem não necessitar de neutralização, apresentando-se como um catalisador mais vantajoso (ARMOR, 1997; CANAKCI; VAN GERPEN, 1999).

O desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos seus sítios catalíticos, os quais podem ser ácidos ou alcalinos ou um misto de ambos (KLEIN; HURLBUT, 1993).

2.2.2.2.1 Catálise Heterogênea Ácida

A catálise ácida realiza, simultaneamente, as reações de esterificação e transesterificação. Sólidos que possuem sítios ácidos e/ou alcalinos de Lewis estão entre os mais testados como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel (CORDEIRO, 2011). A Figura 3 mostra a ação destes catalisadores a partir de um mecanismo associado à ação de ácidos de Lewis em reações de esterificação.

Figura 3: Mecanismo de transesterificação ácida onde “L” representa o sítio ácido de Lewis.



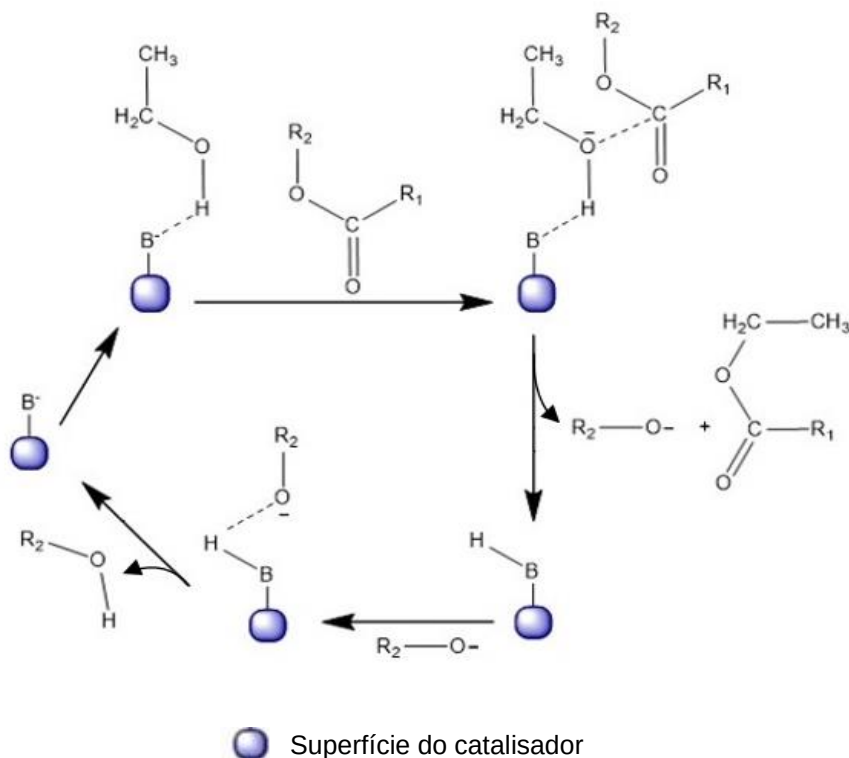
Fonte: BESSE, 2014.

As moléculas de ácidos graxos são adsorvidas na superfície do catalisador devido à interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e do metal presente na estrutura do catalisador, promovendo um aumento na densidade de carga positiva no carbono da carbonila, favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila alcoólica, resultando na formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina uma molécula de glicerol e o éster graxo formado permanece adsorvido na superfície do catalisador. Com a dessorção do éster alquílico, o catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos (BESSE, 2014).

2.2.2.2.2 Catálise Heterogênea Alcalina

A catálise alcalina proporciona maiores rendimentos frente a catálise ácida. A Figura 4 esquematiza um mecanismo associado à ação de bases de Lewis em reações de esterificação.

Figura 4: Mecanismo de transesterificação onde “B” representa o sítio básico de Lewis.



Fonte: BESSE, 2014.

A interação do sítio básico de Lewis do catalisador ocorre com uma molécula de álcool em uma reação de transesterificação. Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente com a consequente formação de um intermediário tetraédrico, formando uma molécula de éster alquílico e um íon alcóxido. O íon alcóxido por sua vez remove um próton da superfície do catalisador e forma uma molécula de álcool regenerando o sítio alcalino, que se torna disponível para participar de um novo ciclo catalítico (BESSE, 2014).

2.3 Precursores dos Óxidos Catalisadores

2.3.1 Brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)

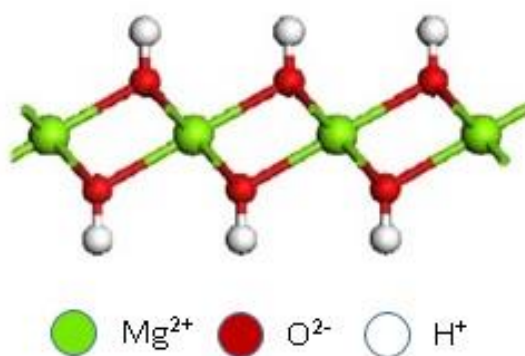
A brucita é um material usado tanto na medicina quanto na indústria, devido a algumas vantagens como: estabilidade térmica, resistência ao fogo, baixa toxicidade

e baixo custo (KUMARI, 2009). É um mineral que ocorre naturalmente como produto de alteração do periclásio (MgO) quando em contato com dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) metamorfoseada e desta forma, frequentemente encontra-se impurezas em seus minérios (KLEIN; HURLBUT, 1993).

2.3.1.1 Aspectos Estruturais da Brucita

A brucita apresenta estrutura lamelar (Figura 5) composta por duas folhas de hidroxilas paralelas ao plano basal e a folha de camada central composta por íons magnésio (KLEIN; HURLBUT, 1993), e sua lamela é a base para a formação de estruturas do tipo hidrotalcita.

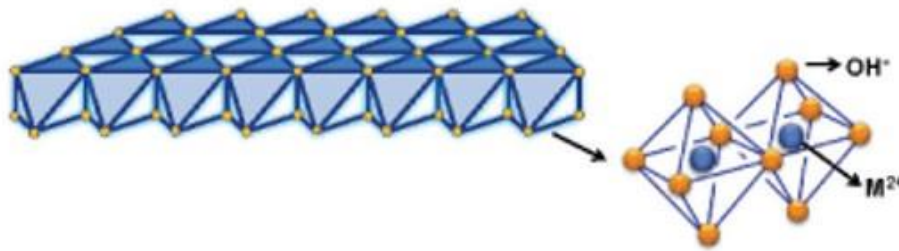
Figura 5: Estrutura lamelar da brucita.



Fonte: ZHANG, 2014.

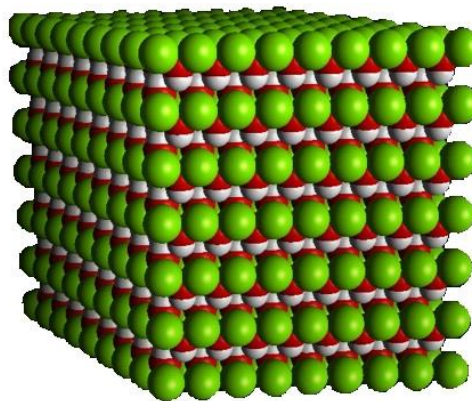
O íon magnésio (carga 2+) na estrutura da brucita está ligado a seis hidroxilas (carga 1-) coordenados em um arranjo octaédrico (Figura 6), que possui uma carga $+2/6 = +1/3$ (carga de 1 magnésio dividido entre as hidroxilas de seis ligações). Cada hidroxila presente na estrutura está ligada a três íons magnésio possuindo uma carga de $-1/3$ (carga da hidroxila dividida entre três magnésios). O resultado é uma folha neutra devido a neutralização das cargas (ARIZAGA, 2004). Desta forma, as lamelas da brucita (Figura 7) são mantidas por ligações de hidrogênio e forças de van der Waals, característica que reflete diretamente em suas propriedades, como exemplo apresentar folha flexível (mas não elástica) e clivagem perfeita e são facilmente desestabilizadas (KLOPROGGE; FROST, 1999).

Figura 6: Arranjo octaédrico da brucita.



Fonte: CUNHA, 2010.

Figura 7: Estrutura lamelar da brucita unida por interações fracas.



Fonte: ARIZONA STATE UNIVERSITY, 2015.

A brucita tem espaçamento basal de 4,8 Å e este valor é adotado como referência na estrutura de materiais do tipo hidrotalcitas (WYPYCH; ARÍZAGA, 2005). Raramente a matriz da brucita é citada nas reações, fato devido à limitação do número de moléculas que podem penetrar no espaçamento interlamelar devido à sua estrutura coesa. Sendo assim, a substituição do Magnésio por cátions maiores torna a estrutura octaédrica instável (ZHANG, 2014).

Na precipitação de magnésio em meio básico contendo íons carbonato em temperaturas acima de 40°C ocorre a formação de um material chamado hidromagnesita ($Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$) (FERNANDEZ, 2000).

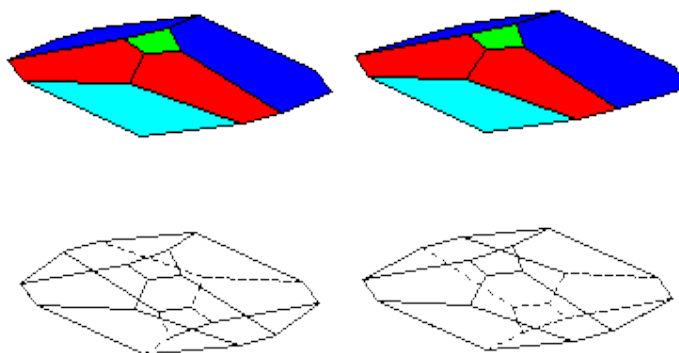
2.3.2 Hidromagnesitas

A hidromagnesita é um mineral natural, formado por alterações na estrutura da brucita e do periclásio, encontrado facilmente em cavernas ao redor do mundo, geralmente associada a calcita e aragonita. Em meados do século XX a hidromagnesita ficou conhecida como um material branqueador de casas, hoje é usado na indústria farmacêutica, de borracha, de fertilizantes, em processamento de urânio, mas é empregada principalmente como retardador de chama (HOLLINGBERY; HULL, 2010).

2.3.2.1 Aspectos Estruturais das Hidromagnesitas

A hidromagnesita, também conhecida como hidrocarbonato de magnésio, é um cristal transparente, incolor a branco, que na presença de luz apresenta clivagem perfeita (MINERALOGY DATABASE, 2015). É composta basicamente por cátions de magnésio, hidroxilas e ânions carbonato, representada pela fórmula $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, reconhecida pela Sociedade Americana de Mineralogia (santos, 2007). Sua estrutura cristalina é formada por duas fases importantes, a magnesita ($MgCO_3$) e a brucita ($Mg(OH)_2$), formando um cristal monoclinico prismática (Figura 8) (MINERALOGY DATABASE, 2015).

Figura 8: Estrutura monoclinico prismático da hidromagnesita.



Fonte: MINERALOGY DATABASE, 2015.

A calcinação de hidromagnesitas da origem a óxidos com potencial catalítico, e modificações em suas composições podem promover alterações interessantes na atividade catalítica.

2.3.2.2 Caráter Alcalino dos Óxidos Provenientes de Hidromagnesitas

A hidromagnesita quando calcinada perde água de hidratação, carbonato e as hidroxilas da sua estrutura formando o óxido de magnésio, material que possui caráter alcalino, propriedade que é importante na catálise para reações de transesterificação.

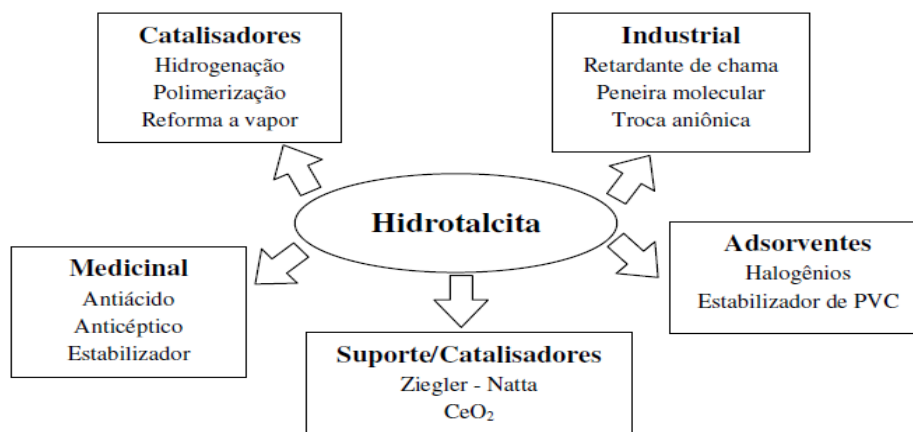
A alta densidade eletrônica sobre os átomos de oxigênio na estrutura do óxido contribui para a formação de fortes sítios catalíticos alcalinos e sua abundância é inversamente proporcional ao aumento da temperatura de calcinação (DI COSIMO; DÍEZ; APESTEGUÍA, 2014).

2.3.3 *Hidrotalcitas*

As hidrotalcitas são hidróxidos duplos lamelares (HDL), formados por lamelas do tipo brucita, da família de argilas aniônicas (termo usado para diferenciar das argilas catiônicas as quais contêm cátions no lugar de ânions para a neutralização da estrutura (CREPALDI, VALIM, 1998). Originadas naturalmente de formações metamórficas ou depósitos salinos, já que não são necessárias condições extremas de pressão e temperatura para sua formação (OCELLI; ROBSON, 1992).

Os materiais do tipo hidrotalcita apresentam uma gama de aplicações práticas tanto em sua forma natural quanto em sua forma calcinada (Figura 9).

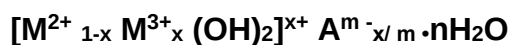
Figura 9: Aplicações de materiais do tipo hidrotalcita.



Fonte: CIPOLLI, 2012.

2.3.3.1 Aspectos Estruturais das Hidrotalcitas

As hidrotalcitas são compostas basicamente por lamelas contendo cátions de magnésio e alumínio intercaladas por ânions carbonato, sendo representadas pela seguinte fórmula geral:



Onde: M^{2+} é um cátion metálico divalente;

M^{3+} é um cátion metálico trivalente;

A^{m-} é um ânion intercalado com carga m^- ;

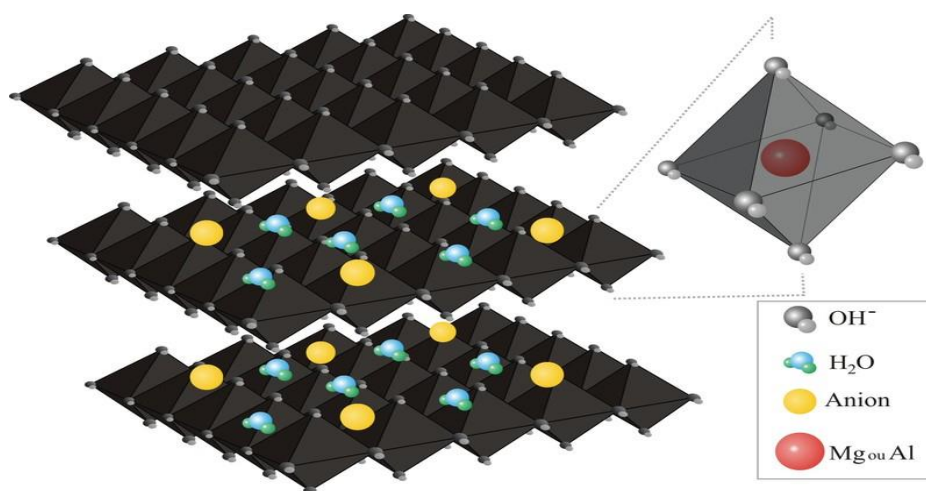
x é a razão dos cátions di- e trivalentes;

n é o número de moléculas de água intercaladas.

As lamelas da hidrotalcita substituem alguns dos íons divalentes por trivalentes resultando em uma lamela positivamente carregada necessitando de ânions interlamelares para a neutralização da molécula. O espaço interlamelar é constituído basicamente por moléculas de água e ânions, podendo ser orgânicos ou inorgânicos, onde o espaçamento é determinado por seu tamanho e orientação (OCELLI; ROBSON, 1992).

A Figura 10 esquematiza a estrutura de um hidróxido duplo lamelar formado por octaedros cujos espaços centrais são ocupados por cátions di- e trivalentes, os vértices por hidroxilas e entre as camadas de octaedros (lamelas) alojados ânions e água.

Figura 10: Estrutura tridimensional de uma hidrotalcita.

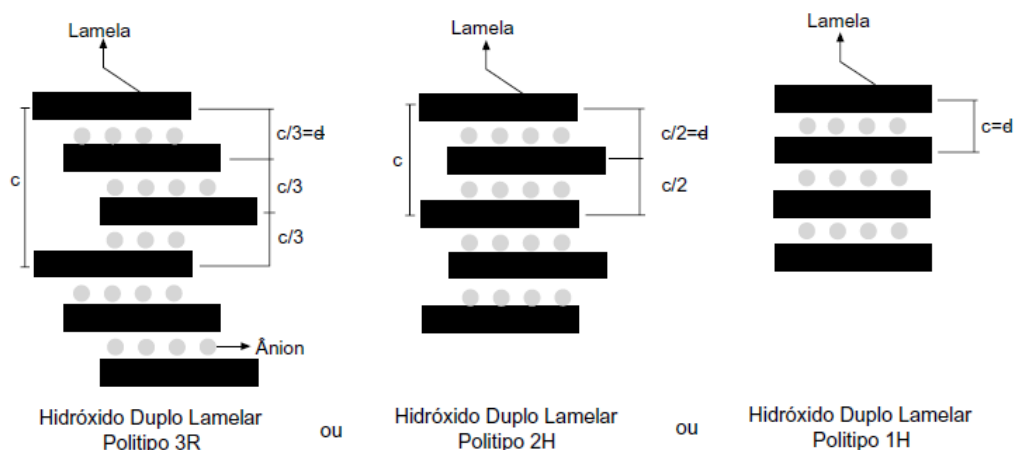


Fonte: Elaborado pelo grupo de pesquisa.

Materiais tipo hidrotalcitas, isto é, materiais que apresentam a estrutura descrita anteriormente têm despertado o interesse em diversas áreas tecnológicas devido a suas propriedades químicas (CHAGAS, 2010).

A literatura descreve dois tipos de arranjos no sistema cristalino que se diferenciam pela sequência de empilhamento das lamelas (Figura 11): o romboédrico (3R) e o hexagonal (2H) (CREPALDI; VALIM, 1998). Os dois sistemas estruturais podem ser identificados somente por raios X, já que apresentam as mesmas propriedades físicas assim como seus óxidos. Para as hidrotalcitas cristalizadas com sequência de empilhamento do tipo 3R, os parâmetros de rede são “**a**” e “**c=3c**” (em que *c* corresponde a uma camada de brucita e seu domínio interlamelar), já para as hidrotalcitas do tipo 2H, os parâmetros são “**a**” e “**c=2c**”. Há a ocorrência de uma terceira sequência de empilhamento chamada 1H, em que os parâmetros de rede são “**a**” e “**c=c**”, porém esta variedade é altamente hidratada e o ânion interlamelar é o sulfato. O sistema romboédrico é obtido por síntese simples enquanto o hexagonal é necessário altas temperaturas para sua obtenção (CAVANI, F.; TRIFIRÓ, F.; VACCARI, 1991).

Figura 11: Possíveis arranjos de sistema cristalino para hidrotalcitas.



Fonte: CREPALDI; VALIM, 1998.

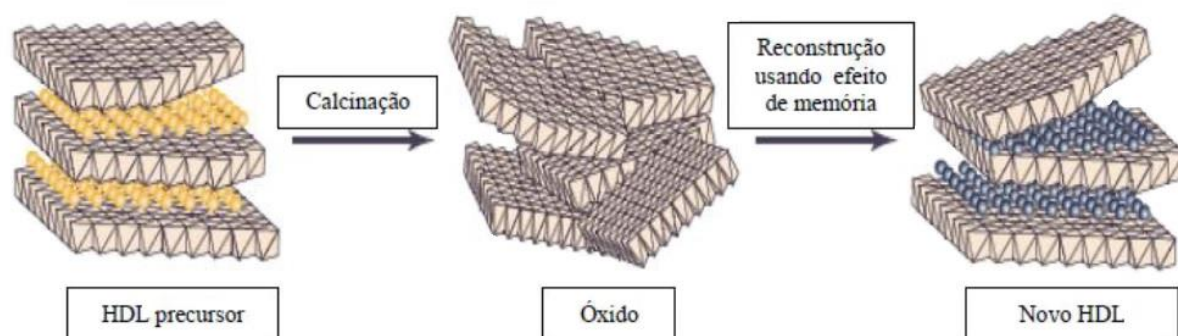
A calcinação das hidrotalcitas dá origem a óxidos com potencial catalítico para reações de transesterificação, e modificações em sua composição podem promover alterações na atividade catalítica.

2.3.3.2 Óxidos Derivados de Hidrotalcitas

A calcinação de materiais do tipo hidrotalcita leva a formação de óxidos mistos com estrutura desordenada e efeito memória da estrutura original, que com a decomposição térmica ocorre a liberação de água e gás carbônico sem ocorrer a desaluminização das camadas de brucita, aumentando consideravelmente a área superficial do material (CREPALDI; VALIM, 1998).

Os óxidos derivados de hidrotalcitas possuem na mesma estrutura sítios catalíticos que atuam como ácido e como base de Lewis com capacidade de incorporação de água e gás carbônico simplesmente por estar em contato com o ar atmosférico (Figura 12) (CAVANI, F.; TRIFIRÓ, F.; VACCARI, 1991).

Figura 12: Efeito memória dos óxidos provenientes de hidrotalcitas.



Fonte: SIMONETTI, 2011.

As hidrotalcitas podem ser recompostas rapidamente quando a temperatura de calcinação não exceder 600°C. Acima desta temperatura alguma reversibilidade é observada. Quando o ciclo calcinação/hidratação for repetido várias vezes ocorre o decaimento de ânions interlamelares e cátions trivalentes das camadas de brucitas (CAVANI, F.; TRIFIRÓ, F.; VACCARI, 1991).

2.4 Métodos de Síntese dos Materiais Catalisadores

A metodologia usada na síntese desses materiais (hidromagnesita e hidrotalcita) é de suma importância para a obtenção de cristais com morfologia prevista, tamanho de partículas, níveis de aglomeração e estruturas cristalográficas desejadas (SIERRA-FERNANDEZ, 2014).

Há vários métodos para a síntese de hidrotalcitas e hidromagnesitas como por exemplo, a hidratação de óxidos, método sal-óxido, síntese hidrotérmica e a co-precipitação ou método sal-base (LI, 2000). A co-precipitação consiste na adição de uma solução contendo sais metálicos em uma solução alcalina contendo o ânion a ser incorporado na estrutura, possibilitando a obtenção de um produto com estrutura organizada e de baixo custo. Mesmo sendo um método simples há vários fatores que influenciam a morfologia do material, como o tipo de ânion, base utilizada, tempo e temperatura de reação (CREPALDI; VALIM, 1998; HENRIST, 2003). Desta forma, as estruturas da hidromagnesita e da hidrotalcita poderão ocorrer em formatos variados, sendo que o principal será a forma de plaquetas devido a estrutura lamelar. Também

é possível ocorrer um crescimento desordenado das partículas ou até no formato de glóbulos (LI, 2000).

A precipitação deverá ser simultânea sem que ocorra a separação de fases cristalinas. Para isso é necessário um controle rígido de alguns parâmetros como pH da solução, grau de agitação (geralmente vigorosa), tempo de gotejamento, tempo de maturação e temperatura de reação. Em alguns casos é necessário o controle de viscosidade, concentração de reagentes e controle na diferença de solubilidade entre todos os precipitantes (CREPALDI; PAVAN; VALIM, 2000; VIEIRA, 2000).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo o estudo da influência da adição de metais divalentes (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e Cu^{2+}), de diferentes valências (Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+}) e o efeito dos bio-modeladores nas propriedades estruturais tanto das hidromagnesitas quanto das hidrotalcitas e seus respectivos óxidos, além de seu potencial catalítico para a produção de biodiesel etílico.

3.2 Objetivos Específicos

O conjunto de objetivos está focado na síntese, caracterização estrutural e avaliação da atividade catalíticas dos óxidos derivados de hidromagnesitas e hidrotalcitas modificadas. Desta forma os objetivos específicos são:

- Preparação dos óxidos catalíticos provenientes de hidromagnesitas e suas variações com metais divalentes (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e Cu^{2+}) e metais de diferentes valências (Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+}) por co-precipitação;
- Preparação dos óxidos catalíticos provenientes de hidrotalcitas e suas variações com metais divalentes (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e Cu^{2+}) por co-precipitação;
- Caracterização das hidromagnesitas e hidrotalcitas modificadas por análise termogravimétrica (TG);
- Caracterização dos precursores (hidromagnesitas e hidrotalcitas) e dos óxidos catalisadores por difração de raios (DRX);
- Identificação das ligações químicas dos precursores (hidromagnesitas e hidrotalcitas) e dos óxidos catalisadores por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR);
- Análise da alcalinidade e acidez dos óxidos catalisadores por análise termogravimétrica (TG).
- Determinação da área superficial específica dos óxidos catalisadores por BET;

- Investigação da atividade catalítica por cromatografia gasosa (GC) dos óxidos catalíticos produzidos;
- Efeito das diferentes temperaturas de calcinação tanto na estrutura dos materiais quanto na atividade catalítica;
- Efeito da adição de bio-modeladores na estrutura dos materiais quanto na atividade catalítica;

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Materiais

Durante os procedimentos de síntese foram utilizados diferentes sais dos íons precipitados para a formação dos catalisadores (Tabela 3). Todas as soluções foram preparadas em água destilada.

Tabela 3: Reagentes utilizados.

Nome	Fórmula Química	Massa Molecular (g.mol ⁻¹)	Marca
Nitrato de magnésio	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	256,4	Vetec
Nitrato de alumínio	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	375,1	Synth
Nitrato de bário	Ba(NO ₃) ₂	261,4	Dinâmica
Nitrato de zinco	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	297,5	Synth
Nitrato de cálcio	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	236,1	Synth
Nitrato de cobre	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	241,6	Synth
Nitrato de prata	AgNO ₃	170,0	Synth
Oxisulfato de titânio IV	TiOSO ₄	160,0	Sigma-Aldrich
Cloreto de nióbio V	NbCl ₅	270,2	Sigma-Aldrich

4.2 Síntese dos Óxidos Derivados de Hidromagnesitas e de Hidrotalcitas

4.2.1 Síntese do Precursor Tipo Hidromagnesita

A síntese das hidromagnesitas e seus materiais modificados com diferentes metais foi realizada pela reação de co-precipitação em que, foi preparada uma solução de 300 mL contendo 64,0 g de nitrato de magnésio (0,25 mols) a qual foi adicionada, paulatinamente, a uma solução aquosa de 200 mL contendo 7,0 g de carbonato de sódio (0,07 mols) a 60°C, sob agitação vigorosa resultando em um precipitado. Durante o preparo foi mantido o controle do pH por volta de 10 com adição de solução de hidróxido de sódio (4 mols.L⁻¹). Ao término, o sistema foi mantido em 60°C por 4 dias para maturação do precipitado, o qual foi isolado por filtração a vácuo, lavado três

vezes com água destilada e seco a 100°C por 12 horas (CREPALDI; VALIM, 1998). O sólido resultante foi triturado e peneirado em malha de 0,140 mm.

Outros metais divalentes (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e Cu^{2+}) foram empregados como agentes modificadores da hidromagnesita de referência substituindo parcialmente o magnésio nas proporções de 10 e 20%, para os metais de diferentes valências (Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+}) a adição foi na proporção de 0,5; 1,0 e 3,0%, os sais destes metais foram adicionados a solução de nitrato de magnésio. Segundo Dávila (2008), a adição de agentes modeladores, como a sacarose e o amido, quando incorporados a estrutura do material podem causar modificações em seu aspecto físico e são eliminados durante o processo de calcinação, podendo alterar as características catalíticas do material. Neste contexto, para a amostra de hidromagnesita modificada com cálcio a 20% foi adicionado 5,0 g de amido (HM_Ca20%_AM) e 10,0 g de açúcar (HM_Ca20%_AC). Todos os materiais sintetizados foram nomeados de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4: Precursores do tipo hidromagnesita e suas modificações em função de suas composições (Continua).

Nome da Amostra	Hidromagnesita
HM	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
HM_Ba10%	HM com Ba 10%
HM_Ba20%	HM com Ba 20%
HM_Zn10%	HM com Zn 10%
HM_Zn20%	HM com Zn 20%
HM_Ca10%	HM com Ca 10%
HM_Ca20%	HM com Ca 20%
HM_Cu10%	HM com Cu 10%
HM_Cu20%	HM com Cu 20%
HM_Ca20%_AM	HM com Ca 20% com amido
HM_Ca20%_AC	HM com Ca 20% com açúcar
HM_Ag0,5%	HM com Ag 0,5%
HM_Ag1,0%	HM com Ag 1,0%
HM_Ag3,0%	HM com Ag 3,0%
HM_Ti0,5%	HM com Ti 0,5%
HM_Ti1,0%	HM com Ti 1,0%

Tabela 5: Precursores do tipo hidromagnesita e suas modificações em função de suas composições (Conclusão).

Nome da Amostra	Hidromagnesita
HM_Ti3,0%	HM com Ti 3,0%
HM_Nb0,5%	HM com Nb 0,5%
HM_Nb1,0%	HM com Nb 1,0%
HM_Nb1,0%	HM com Nb 1,0%

4.2.2 Síntese do Precursor do Tipo Hidrotalcita

A síntese das hidromagnesitas e seus materiais modificados com diferentes metais foi realizada pela reação de co-precipitação em que, foi preparada uma solução de 300 mL contendo 46,15 g de nitrato de magnésio (0,18 mols) e 22,51 g de nitrato de alumínio (0,06 mols) a qual foi adicionada, paulatinamente, a uma solução aquosa de 200 mL contendo 7,0 g de carbonato de sódio (0,07 mols) a 60°C, sob agitação vigorosa resultando em um precipitado. Durante o preparo foi mantido o controle do pH por volta de 10 com adição de solução de hidróxido de sódio (4 mol.L⁻¹). Ao término, o sistema foi mantido em 60°C por 4 dias para maturação do precipitado, o qual foi isolado por filtração a vácuo, lavado três vezes com água destilada e seco a 100°C por 12 horas (CREPALDI; VALIM, 1998). O sólido resultante foi triturado e peneirado em malha de 0,140 mm.

Outros metais divalentes (Ba²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ e Cu²⁺) foram empregados como agentes modificadores da hidrotalcita de referência substituindo parcialmente o magnésio nas proporções de 10 e 20%, os sais destes metais foram adicionados a solução de nitrato de magnésio. Todos os materiais sintetizados foram nomeados de acordo com a Tabela 5.

Tabela 6: Precursores do tipo hidrotalcita e suas modificações em função de suas composições.

Nome da Amostra	Hidrotalcita
HT	Hidrotalcita preparada na proporção 3:1 de $Mg^{2+}:Al^{3+}$
HT _Ba10%	HT com Ba 10%
HT _Ba20%	HT com Ba 20%
HT _Zn10%	HT com Zn 10%
HT _Zn20%	HT com Zn 20%
HT _Ca10%	HT com Ca 10%
HT _Ca20%	HT com Ca 20%
HT _Cu10%	HT com Cu 10%
HT _Cu20%	HT com Cu 20%

4.2.3 Síntese dos Óxidos Catalisadores Derivados de Hidromagnesitas e de Hidrotalcitas

Os precursores do tipo hidromagnesita e do tipo hidrotalcita foram calcinados em uma única etapa a diferentes temperaturas (450; 600 e 800°C) em forno tipo mufla e o resfriamento foi realizado ainda dentro do forno (CREPALDI; VALIM, 1998). A identificação de cada óxido está descrita na Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 7: Óxidos derivados de hidromagnesitas empregados como catalisadores (Continua).

Nome da Amostra	Óxido Proveniente de Hidromagnesita
OXHM	MgO (Padrão)
OXHM _Ba10%	OXHM com Ba 10%
OXHM _Ba20%	OXHM com Ba 20%
OXHM _Zn10%	OXHM com Zn 10%
OXHM _Zn20%	OXHM com Zn 20%
OXHM _Ca10%	OXHM com Ca 10%
OXHM _Ca20%	OXHM com Ca 20%
OXHM _Cu10%	OXHM com Cu 10%
OXHM _Cu20%	OXHM com Cu 20%
OXHM _Ca20%_AM	OXHM com Ca 20% com amido
OXHM _Ca20%_AM	OXHM com Ca 20% com açúcar

Tabela 8: Óxidos derivados de hidromagnesitas empregados como catalisadores (Conclusão).

Nome da Amostra	Óxido Proveniente de Hidromagnesita
OXHM_Ag0,5%	OXHM com Ag 0,5%
OXHM_Ag1,0%	OXHM com Ag 1,0%
OXHM_Ag3,0%	OXHM com Ag 3,0%
OXHM_Ti0,5%	OXHM com Ti 0,5%
OXHM_Ti1,0%	OXHM com Ti 1,0%
OXHM_Ti3,0%	OXHM com Ti 3,0%
OXHM_Nb0,5%	OXHM com Nb 0,5%
OXHM_Nb1,0%	OXHM com Nb 1,0%
OXHM_Nb3,0%	OXHM com Nb 3,0%

Tabela 9: Óxidos derivados de hidrotalcitas empregados como catalisadores.

Nome da Amostra	Óxido Proveniente de Hidrotalcita
OXHT	MgAl ₂ O ₄
OXHT_Ba10%	OXHT com Ba 10%
OXHT_Ba20%	OXHT com Ba 20%
OXHT_Zn10%	OXHT com Zn 10%
OXHT_Zn20%	OXHT com Zn 20%
OXHT_Ca10%	OXHT com Ca 10%
OXHT_Ca20%	OXHT com Ca 20%
OXHT_Cu10%	OXHT com Cu 10%
OXHT_Cu20%	OXHT com Cu 20%

4.3 Métodos de Caracterização dos Catalisadores

4.3.1 Análise Térmica (TG)

O estudo baseado na análise térmica tem como proposta a variação de massa de uma amostra resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação e condensação) ou química (degradação, decomposição, formação e oxidação) (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; OZAWA, 2000).

As análises termogravimétricas foram realizadas com fluxo de ar a vazão de 100 mL.min⁻¹, com uma rampa de aquecimento de 15°C.min⁻¹ até uma temperatura de 600°C utilizando a balança termogravimétrica, modelo TGA 4000 – Perkin Elmer®, para a análise padronizou-se uma massa de aproximadamente 10 mg.

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR-ATR)

Os espectros de transmissão na região do infravermelho dos sistemas de hidrotalcitas ou hidromagnesitas e seus óxidos foram obtidos no espectrofotômetro Spectrum Two da Perkin-Elmer com ATR acoplado no intervalo correspondente a região entre 4000-700 cm⁻¹, com quatro acumulações.

4.3.3 Alcalinidade

Esta propriedade fornece importante informação sobre os diferentes níveis de alcalinidade de acordo com a composição do material e da temperatura de calcinação. A densidade e a força dos sítios catalíticos apresentam uma influência direta no rendimento da reação (MA, 2009).

A alcalinidade foi determinada utilizando a balança termogravimétrica modelo TGA 4000 – Perkin Elmer®. Para a análise foi padronizada aproximadamente 10 mg de amostra em panela de cerâmica. A rampa de aquecimento iniciou-se em 70°C alcançando a temperatura de 660°C com uma taxa de 50°C.min⁻¹ em atmosfera dinâmica de nitrogênio (20 mL.min⁻¹), seguida de isoterma de 660°C durante 2 min. Posteriormente houve o resfriamento até 50°C através de uma taxa de 40°C.min⁻¹, seguida de uma isoterma de 5 min a 50°C em atmosfera dinâmica de CO₂ 99,9% (20 mL.min⁻¹). O valor obtido na variação de massa após a inserção de CO₂ foi convertido proporcionalmente em $\mu\text{mol}_{\text{CO}_2}.\text{g}_{\text{amostra}}^{-1}$ (LIU, 2015).

4.3.4 Área Superficial Específica (BET)

Para a análise utilizou-se aproximadamente 0,5 g de amostra e os ensaios de fisissorção de foram realizados em um equipamento da marca Micrometrics modelo

Gemini VII utilizando gás nitrogênio para a adsorção, baixas temperaturas de operação e pressões relativas da ordem de 200 mmHg.

4.3.5 Difração de Raios X

As fases cristalinas foram identificadas por difração de raios X, utilizando um difratômetro da marca Rigaku®, Miniflex 300. As amostras foram submetidas à radiação CuK α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) em um intervalo angular de 5 a 70° com variação de 2 θ por minuto em temperatura ambiente.

A técnica de difração de raios X, além de permitir a identificação das fases presentes nos materiais, possibilitou a determinação do tamanho médio de cristalito utilizando-se a equação de Debye-Scherrer (Equação 01) (AZÁROFF; BUERGUER, 1958).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Equação 01

Onde β é a largura meia altura do pico corrigida (nm), θ o ângulo correspondente à difração, λ é o comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å), k é a constante de proporcionalidade, que depende da simetria de reflexão, o que em geral é igual a 0,9 quando se trata de pós e D é o tamanho médio de cristalito.

Para o cálculo dos parâmetros de rede estrutural das amostras de hidrotalcitas e seus derivados baseou-se nos parâmetros D_{003} , D_{006} e D_{110} . Neste caso, o a (dado pela equação 02) é equivalente à média das distâncias dos cátions na estrutura do material, enquanto que o parâmetro c (dado pela equação 03) representa a distância inter camada das hidrotalcitas. Os cálculos de distância são aplicados desta forma somente a picos pontiagudos, contudo se eles apresentarem base larga o parâmetro c será melhor determinado pela média da posição dos picos referentes aos planos (D_{003}) e (D_{006}), representado pela Equação 04, constituindo uma célula unitária hexagonal.

$$a = 2.d_{110}$$

Equação 02

$$c = 3.d_{003}$$

Equação 03

$$c = \frac{3}{(2.d(003)) + (2.d(006))}$$

Equação 04

($a = 2.d_{110}$), c distância inter camadas ($c = 3.d_{003}$) e $c = 3 / (2.d_{003}) + 2.d_{006}$) para uma célula unitária hexagonal. Para os materiais do tipo hidromagnesita e suas modificações foi usado o parâmetro D_{022} para o cálculo de D (SELVAMANI, 2011). Para os óxidos provenientes de hidromagnesitas e de hidrotalcitas o parâmetro D_{200} foi a base de cálculo para os dados estruturais a e D (BIRJEGA, 2005).

4.3.6 Acidez

Esta propriedade fornece importante informação sobre os diferentes níveis de acidez de acordo com a composição do material e da temperatura de calcinação. A densidade e a força dos sítios catalíticos ácidos apresentam uma influência direta no rendimento da reação (FARIAS, 2015).

A acidez foi determinada utilizando a balança termogravimétrica modelo TGA 4000 – Perkin Elmer®. Para a análise utilizou-se aproximadamente 10 mg de amostra em panela de cerâmica. A rampa de aquecimento iniciou-se em 70°C alcançando a temperatura de 660°C com uma taxa de 50°C.min⁻¹ em atmosfera dinâmica de nitrogênio (20 mL.min⁻¹), seguida de isoterma de 660°C durante 2 min. Posteriormente houve o resfriamento até 50°C através de uma taxa de 40°C.min⁻¹, seguida de uma isoterma de 5 min a 50°C em atmosfera dinâmica de butilamina (30 mL.min⁻¹)⁸⁴. O valor obtido na variação de massa após a inserção de butilamina foi convertido proporcionalmente em $\mu\text{mol}_{\text{CO}_2}.\text{g}_{\text{amostra}}^{-1}$ (SILVA, 2004).

4.4 Teste do Potencial Catalítico dos Óxidos Provenientes de Hidromagnesitas e Hidrotalcitas

Os óxidos sintetizados tiveram seu potencial catalítico analisado através da reação de transesterificação para a produção de biodiesel etílico, para isso, foram realizadas reações entre óleo de soja (3,22 mL) e álcool etílico (2,66 mL) na proporção

1:20 (mol/mol), 20% (m/m) do óxido catalítico (0,486 g) por massa de óleo de soja, a 120°C em reatores lacrados em pressão autogerada durante 12 horas, com o intuito de obter maiores rendimentos de ésteres alquílicos (HÁJEK, 2015).

4.4.1 *Método de Caracterização do Biodiesel*

4.4.1.1 Cromatografia Gasosa

Neste trabalho uma alíquota de 5 µL de biodiesel foi diluída 50 vezes em hexano e analisada em um equipamento GC-FID (Perkin Elmer®, Clarus 680). Para a análise foi injetado 1 µL de cada amostra diluída no cromatógrafo com coluna capilar Agilent J &W Biodiesel EN14103 de 30 m, 0.32 mm e 0.25 µm, para separação e quantificação dos ésteres produzidos. A rampa de aquecimento iniciou a 160°C até atingir a temperatura de 180°C com taxa de aquecimento 4°C·min⁻¹, posteriormente elevou-se até a temperatura de 230°C com taxa de aquecimento de 6°C·min⁻¹. Os parâmetros utilizados para as análises foram: Temperatura do injetor e do detector fixadas em 250°C e gás de arraste nitrogênio com vazão 1,0 mL·min⁻¹. A quantificação dos ésteres foi baseada em curvas analíticas utilizando padrões com pureza acima de 98%, sendo eles: linoleato de etila, linolenato de etila, oleato de etila e palmitato de etila.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

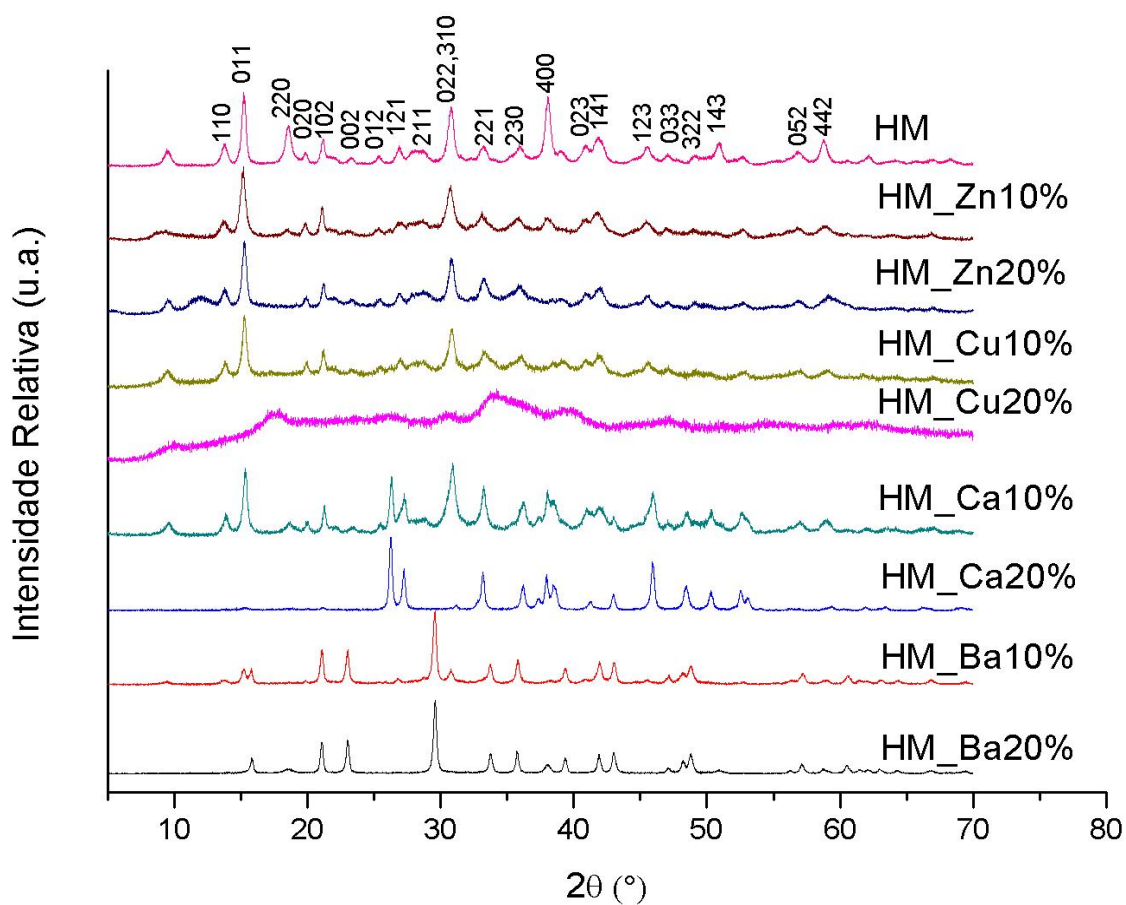
5.1 HIDROMAGNESITAS

5.1.1 Caracterização dos Precursores do Tipo Hidromagnesitas

5.1.1.1 Identificação das Fases Cristalinas da Hidromagnesita por Difração de Raios X

A Figura 13 traz os difratogramas de raios X obtidos para a hidromagnesita de referência e para os materiais com metais divalentes (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e Cu^{2+}) tratados hidrotermicamente.

Figura 13: Difratogramas de raios X da hidromagnesita de referência e modificada com metais divalentes (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e Cu^{2+}).



A distribuição dos átomos na célula unitária de cada fase cristalina na amostra é caracterizada por cada padrão de difração que por sua vez é definido por uma única distribuição de posições e intensidades dos picos. Assim, cada material cristalino tem sua própria “impressão digital”, a qual permite que os dados de difração sejam utilizados para identificação de materiais, possibilitando a realização de uma análise qualitativa de dados, comparada aos difratogramas depositados em bancos de dados (BIRJEGA, 2005; CHAGAS, 2010).

O material de referência possui no difratograma de raios x picos característicos da hidromagnesita indicados pelo índice de Miller correspondente (BADR-MOHAMMADI, 2014; SELVAMANI, 2011).

As hidromagnesitas modificadas com metais divalentes exibem uma cristalinidade menor em relação a hidromagnesita de referência, com exceção do material com cobre (20%) que tem baixa cristalinidade. A baixa cristalinidade dos materiais é caracterizada pelo alargamento dos picos de difração (LIMA, 2006), o que pode estar relacionado a um conjunto de fatores tais como: elevado grau de micro deformação na rede, fator de escala de tamanho de cristalito e desordem estrutural (LANFRENDI, 2005).

Os difratogramas dos materiais com Zn^{2+} (raio iônico 0,74 Å) e Cu (raio iônico 0,73 Å) em suas composições mantiveram os picos característicos da estrutura da hidromagnesita devido aos raios iônicos serem semelhantes ao do Mg^{2+} (raio iônico 0,72 Å) (FERNANDEZ, 2000).

Nos difratogramas apresentados os materiais com Ba^{2+} e com Ca^{2+} apresentaram picos diferentes da referência (Hidromagnesita) indicando a formação de fase segregada durante o processo de co-precipitação. As lamelas da hidromagnesita suportam a substituição do Mg^{2+} com elementos que tenham raio iônico próximo ao seu, neste caso os materiais com Ba^{2+} (raio iônico 1,35 Å) e o Ca (raio iônico 1,00 Å) têm raios iônicos maiores frente ao Magnésio formando carbonato de bário (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2006; ZELATI; AMIRABADIZADEH; KOMPANY, 2011) e aragonita, que é o carbonato de cálcio cristalizado com estrutura ortorrômbica (XU; PODUSKA, 2014).

A Tabela 8 traz o tamanho do cristalito para cada precursor sintetizado.

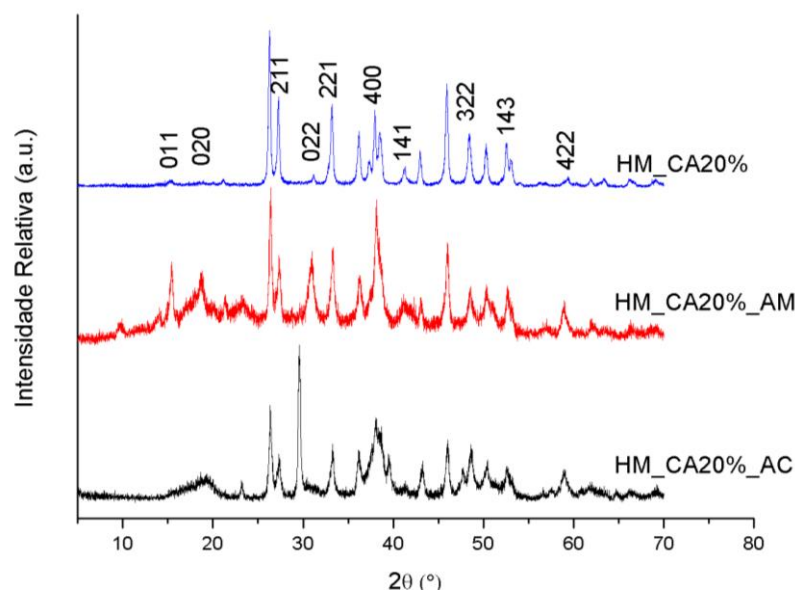
Tabela 10: Dados estruturais de difratogramas de raios X dos precursores do tipo hidromagnesita.

Hidromagnesita	Dados Estruturais
	D
HM	205
HM_Ba10%	221
HM_Ba20%	326
HM_Zn10%	163
HM_Zn20%	207
HM_Ca10%	223
HM_Ca20%	366
HM_Cu10%	219
HM_Cu20%	38

O tamanho médio do cristalito foi determinado pela equação de Debye-Scherrer baseando-se no parâmetro D_{022} . Os materiais com 10% em massa do metal divalente tiveram aproximadamente o mesmo tamanho do cristalito que a hidromagnesita de referência, com exceção do zinco. Em geral, quando essa proporção foi duplicada, o tamanho do cristalito aumentou, com exceção do cobre que diminuiu em 82,7%. Nos materiais com bário e cálcio (20%), o tamanho do cristalito aumentou em aproximadamente 50%, o que denota também um aumento da cristalinidade (HERRERO, 2007).

A Figura 14 traz os difratogramas de raios X para amostras de hidromagnesita com cálcio (20%) com amido e com açúcar.

Figura 14: Difratogramas de raios X da hidromagnesita com cálcio 20% com amido e com açúcar.



Com acréscimo tanto de açúcar quanto de amido durante o processo de precipitação, as amostras tiveram como resultado a drástica diminuição da cristalinidade das amostras, visualizado pelo alargamento dos picos de difração, sem reflexões definidas (LIMA, 2006), além da formação de fase de segregação em relação a hidromagnesita padrão. O difratograma da amostra HM_Ca20% com amido é semelhante ao difratograma da hidromagnesita de referência, enquanto que a adição de açúcar o material é semelhante ao HM_Ca20%.

A tabela 9 traz o tamanho do cristalito para as amostras com amido e com açúcar.

Tabela 11: Dados estruturais de difratogramas de raios X da hidromagnesita com cálcio a 20% com amido e com açúcar.

Hidromagnesita	Dados Estruturais
	D
HM_Ca20%_AC	239
HM_Ca20%_AM	227

O tamanho dos cristalitos dos materiais formados na presença de açúcar e de amido foi relativamente próximos entre si, no entanto quando comparados ao material de referência possui uma menor cristalinidade. Nestas amostras os carboidratos usados como modeladores dos cristais interferiram negativamente nas estruturas das hidromagnesitas.

A Tabela 10 traz os tamanhos dos cristalitos e a Figura 15 contém os difratogramas para as amostras modificadas com Ag^+ (0,5; 1,0 e 3,0%), Ti^{4+} (0,5; 1,0 e 3,0%) e Nb^{5+} (0,5; 1,0 e 3,0%).

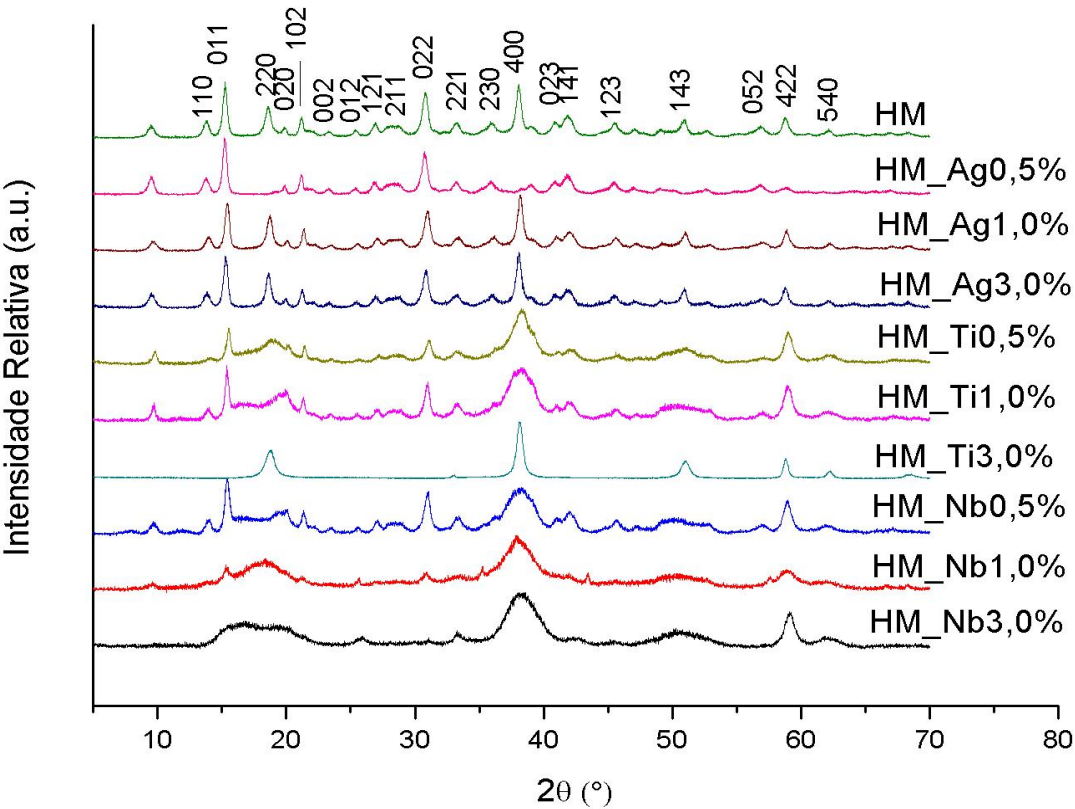
A dopagem com metais de diferentes valências e raios iônicos foi realizada com o intuito de observar as mudanças que ocorreriam na estrutura dos materiais devido a variação da valência desses metais.

Tabela 12: Dados estruturais de difratogramas de raios X da hidromagnesita modificadas com Ag⁺, Ti⁴⁺ e Nb⁵⁺.

Hidromagnesita	Dados Estruturais
	D
HM_Ag0,5%	206
HM_Ag1,0%	195
HM_Ag3,0%	196
HM_Ti0,5%	213
HM_Ti1,0%	ND*
HM_Ti3,0%	ND*
HM_Nb0,5%	211
HM_Nb1,0%	156
HM_Nb3,0%	25

ND* Pico não detectado.

Figura 15: Difratogramas de raios X da hidromagnesita com Ag⁺ (0,5; 1,0 e 3,0%), Ti⁴⁺ (0,5; 1,0 e 3,0%) e Nb⁵⁺ (0,5; 1,0 e 3,0%).



A modificação com prata (0,5%) apresentou diminuição da cristalinidade, além de não ter o pico em D₄₀₀ segundo o índice de Miller, contudo o aumento da porcentagem de prata acarretou no aumento da cristalinidade da amostra, visualizado

pela intensidade e afinamento dos picos. Não houve formação de fase segregada, mesmo com o raio iônico de 1,26 Å, provavelmente por influência da valência do metal.

A modificação com titânio (0,5%) manteve a estrutura original da hidromagnesita com diminuição da cristalinidade com alargamento de alguns picos. Contudo acima de 1,0% a maioria dos picos desapareceu restando apenas picos cristalinos bem definidos.

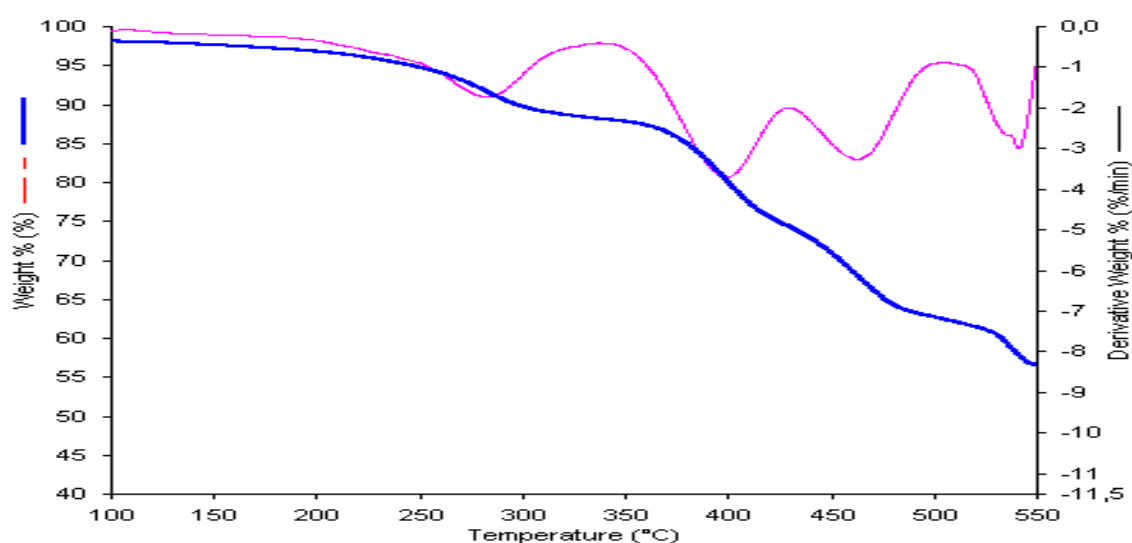
A modificação com nióbio (0,5%) manteve a característica de hidromagnesita com alargamento da base de alguns picos de difração. Com o aumento na proporção do metal dopante, gradativamente, os picos se alargaram, além da diminuição do tamanho do cristalito.

Mesmo com o alargamento e desaparecimento de alguns picos, os mais importantes foram mantidos na estrutura da hidromagnesitas modificadas e não formaram fase segregada.

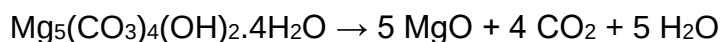
5.1.1.2 *Análise da Decomposição Térmica da Hidromagnesita e de Suas Modificações com Metais Divalentes*

A degradação térmica da hidromagnesita foi investigada por TG e sua derivada primeira (DTG) (Figura 16).

Figura 16: Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada primeira (DTG) da hidromagnesita.

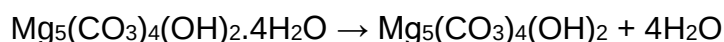


A hidromagnesita têm quatro picos de eventos endotérmicos e decompõe-se ao longo do intervalo de 200 a 550°C de acordo com a equação geral abaixo:



Pela DTG é possível observar quatro regiões de perda de massa entre 100°C e 600°C, totalizando 42% de variação em relação à massa inicial da amostra.

Na primeira etapa (200 – 300°C), perdeu-se 8% de massa correspondente a saída de água de hidratação da molécula:



Na segunda etapa (300 - 425°C) houve perda de massa de 15%, referente à descarbonatação parcial da estrutura. O terceiro evento (425 - 500°C) é referente a saída da hidroxila na forma de água (12%):



Finalmente, entre 500 - 550°C ocorre a perda do restante do carbonato presente na amostra (HOLLINGBERY; HULL; 2010):



A Figura 17 traz a evolução térmica das modificações de hidromagnesitas com os diferentes metais divalentes investigados por TG e suas derivadas primeiras (DTG).

Figura 17: Curvas de TG e DTG das variações de hidromagnesitas com metais divalentes, sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Ca^{2+} , (d) 20% de Ca^{2+} , (e) 10% de Cu^{2+} , (f) 20% de Cu^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Continua).

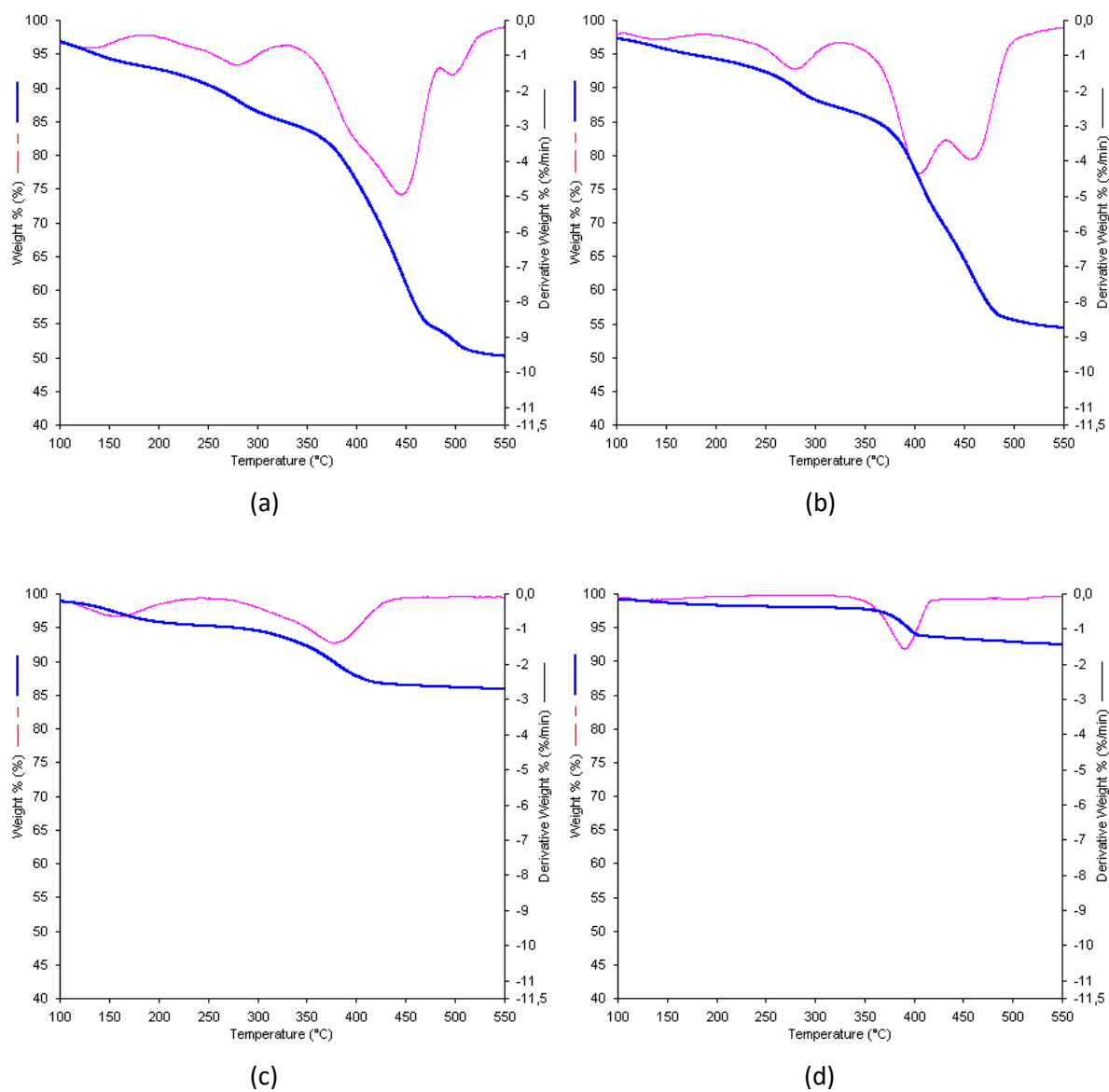
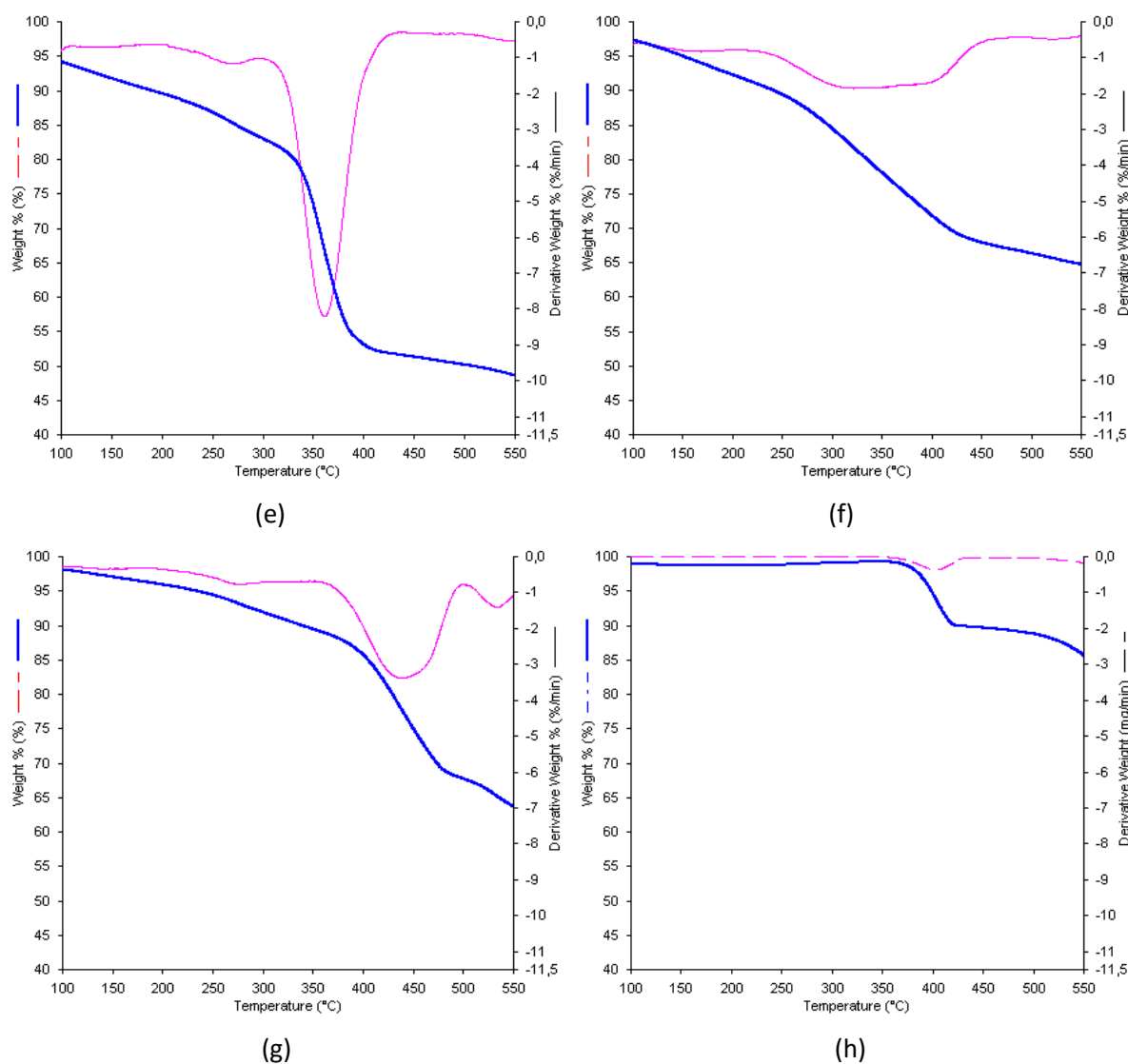


Figura 18: Curvas de TG e DTG das variações de hidromagnesitas com metais divalentes, sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Ca^{2+} , (d) 20% de Ca^{2+} , (e) 10% de Cu^{2+} , (f) 20% de Cu^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Conclusão).



A Tabela 11 contém os valores das perdas de massa da hidromagnesita e suas modificações com metais divalentes.

Com a substituição do magnésio pelos metais divalentes houve diminuição variada na quantidade de eventos térmicos e na perda total de massa.

Tabela 13: Decomposição térmica (%) das hidromagnesitas e suas modificações com metais divalentes.

Amostra	1° Evento	2° Evento	3° Evento	4° Evento	Perda Total de Massa
HM	8	15	12	6	42
HM_Ba10%	7	ND*	22	6	35
HM_Ba20%	ND*	ND*	9	9	18
HM_Zn10%	11	ND*	32	4	47
HM_Zn20%	10	17	15	ND*	42
HM_Ca10%	3	9	ND*	ND*	12
HM_Ca20%	ND*	ND*	4	ND*	4
HM_Cu10%	ND*	ND*	29	ND*	29
HM_Cu20%	ND*	ND*	19	ND*	19

ND* Evento não detectado.

Os materiais com zinco em suas composições têm padrão de perda de massa semelhante ao da hidromagnesita de referência (Figura 17 (a) e (b)) com aproximadamente a mesma porcentagem em massa de saída de água, hidroxila e carbonato, fato que pode ser atribuído a não formação de fase secundária durante a reação de co-precipitação. Na modificação com zinco (10%) a descarbonatação parcial e desidroxilação ocorrem na mesma faixa de temperatura, enquanto que Zn (20%) a perda do carbonato ocorre na mesma temperatura que a desidroxilação.

O mesmo comportamento era esperado para a substituição de magnésio pelo cobre (Figura 17 (e) e (f)), entretanto a decomposição térmica ocorreu em apenas 1 evento térmico, além de ter uma drástica redução na perda de massa (31% para Cu^{2+} 10% e 55% para Cu^{2+} 20%) em relação a hidromagnesita padrão (HM).

Os materiais com cálcio em sua composição têm a menor perda de massa de todas as modificações, o cálcio10% possui duas etapas de perda de massa (indicada pela DTG da Figura 17 (c)), a primeira referente a perda de água de hidratação e a segunda referente a saída do carbonato ligado ao Mg^{2+} , já que a temperatura de calcinação para o CaCO_3 é de 900 a 1000°C (SOARES, 2007), enquanto que a amostra a 20% não tem água de hidratação em sua estrutura e a perda de massa ocorre somente em uma etapa Figura 17 (d).

Os materiais com bário em sua composição têm apenas dois eventos de perda de massa (indicada pela DTG da Figura 17 (g) e (h)), sendo o primeiro referente a desidroxilação e a descarbonatação parcial do Mg^{2+} , e o segundo referente à completa

saída de carbonato ligado ao magnésio formando MgO. Nas condições de calcinação não haverá decomposição do BaCO_3 pois esse material necessita de temperatura superior a 1200°C para formar BaO (CORRÊA; PASCHOAL; ROCHA, 2013).

A Figura 18 traz a evolução térmica e a Tabela 12 contém os valores das perdas de massa das hidromagnesitas modificadas com cálcio a 20% com amido e com açúcar investigados por TG e sua derivada primeira (DTG).

Figura 19: Curvas de TG e DTG das variações da hidromagnesita modificadas com cálcio a 20%, sendo que (a) HM_Ca20% (b) com amido e (c) com açúcar.

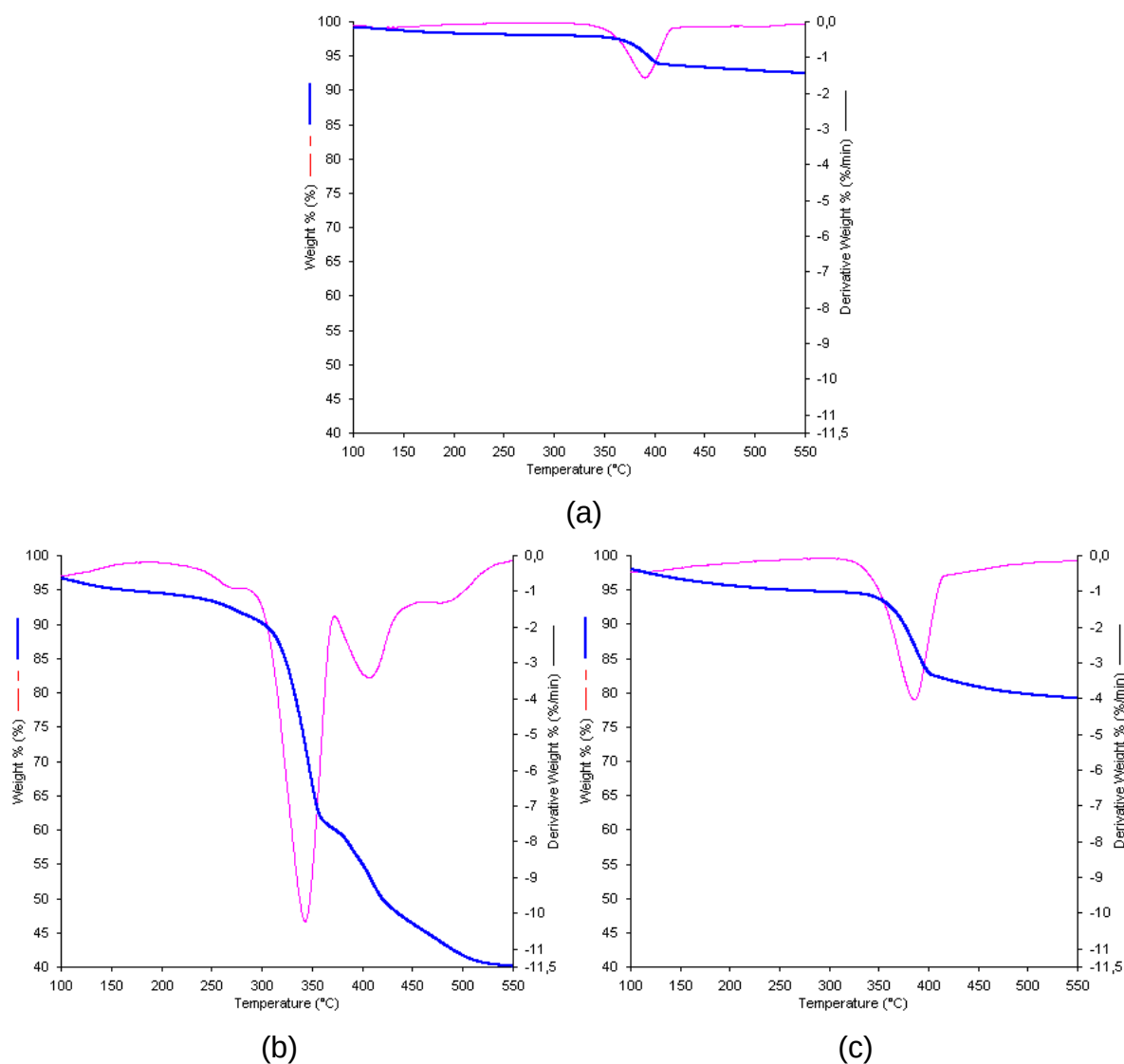


Tabela 14: Decomposição térmica (%) da hidromagnesita modificada com cálcio a 20% com amido e com açúcar.

Amostra	1º Evento	2º Evento	3º Evento	4º Evento	Perda Total de Massa
HM_Ca20%	ND*	ND*	4	ND*	4
HM_Ca20%_AM	ND*	ND*	31	12	43
HM_Ca20%_AC	ND*	ND*	12	ND*	12

ND* Evento não detectado.

A amostra com amido possui duas etapas de perda de massa (indicada pela DTG da Figura 18 (b)), a primeira referente a saída da hidroxila e da saída parcial do carbonato ligado ao Mg^{2+} e a segunda a descarbonatação total $MgCO_3$, restando no material $CaCO_3$, enquanto que na amostra com açúcar Figura 18 (c)) a saída da hidroxila e do carbonato ocorrem na mesma etapa igual a amostra HM_Ca20%. A perda total de massa foi superior a amostra HM_Ca20% devido a retenção de água na lamela, sendo de 12% para a adição de sacarose e 43% para o amido, semelhante a perda total da hidromagnesita padrão.

A Figura 19 traz a evolução térmica e a Tabela 13 contém os valores das perdas de massa das hidromagnesitas modificadas com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+} investigados por TG e sua derivada primeira (DTG).

Figura 20: Curvas de TG e DTG das hidromagnesitas modificadas com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+} em diferentes proporções, sendo que (a) HM de referência, (b) 0,5% de Ag^+ , (c) 1,0% de Ag^+ , (d) 3,0% de Ag^+ , (e) 0,5% de Ti^{4+} , (f) 1,0% de Ti^{4+} , (g) 3,0% de Ti^{4+} , (h) 0,5% de Nb^{5+} , (i) 1,0% de Nb^{5+} e (j) 3,0% de Nb^{5+} (Continua).

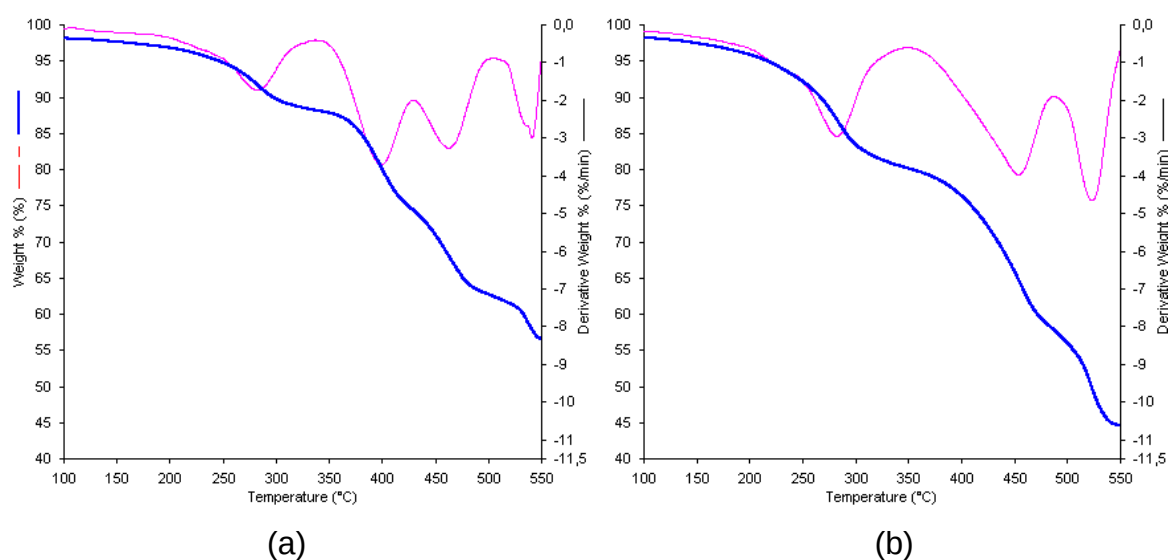
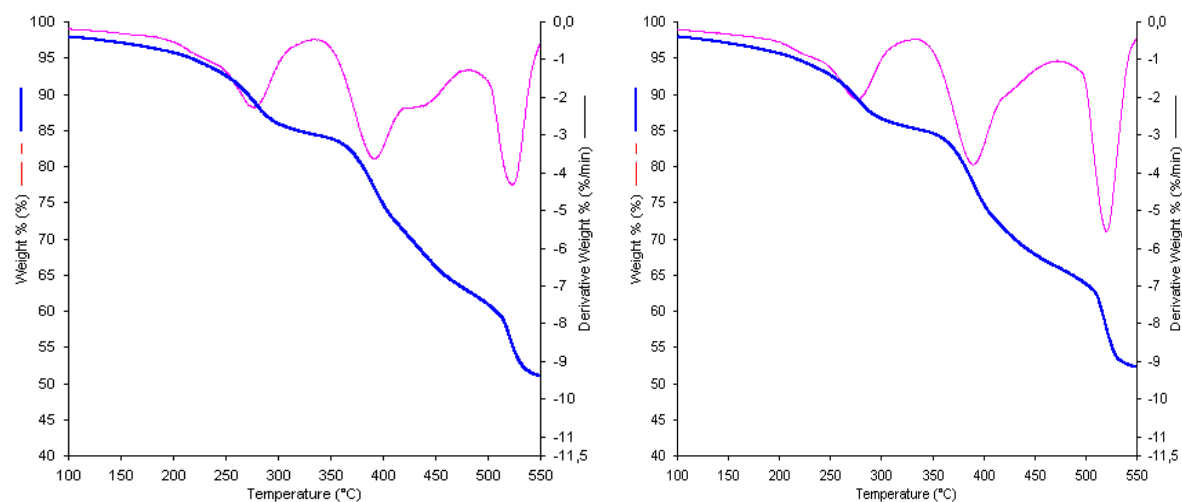
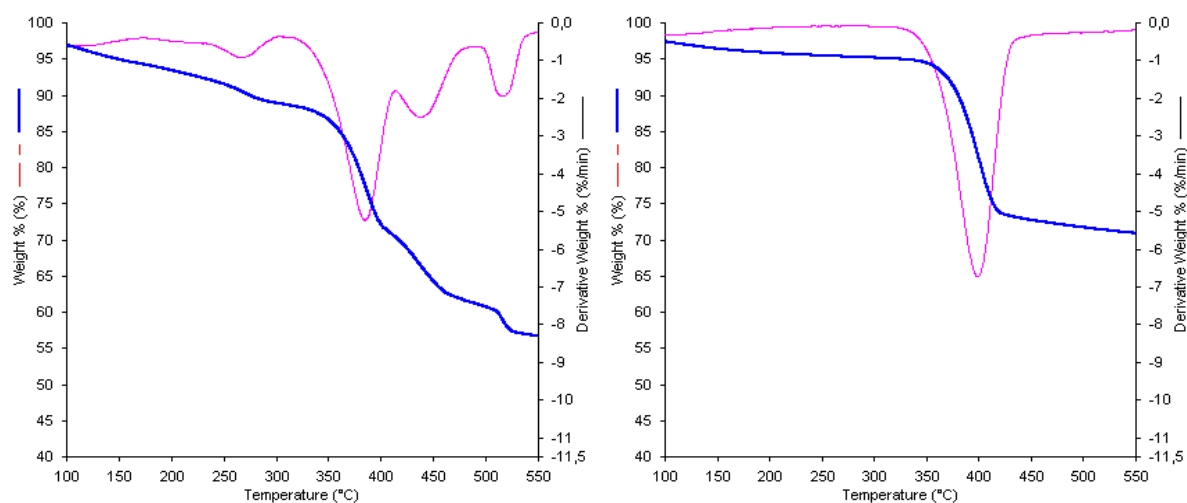


Figura 21: Curvas de TG e DTG das hidromagnesitas modificadas com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+} em diferentes proporções, sendo que (a) HM de referência, (b) 0,5% de Ag^+ , (c) 1,0% de Ag^+ , (d) 3,0% de Ag^+ , (e) 0,5% de Ti^{4+} , (f) 1,0% de Ti^{4+} , (g) 3,0% de Ti^{4+} , (h) 0,5% de Nb^{5+} , (i) 1,0% de Nb^{5+} e (j) 3,0% de Nb^{5+} (Continua).



(c)

(d)



(e)

(f)

Figura 22: Curvas de TG e DTG das hidromagnesitas modificadas com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+} em diferentes proporções, sendo que (a) HM de referência, (b) 0,5% de Ag^+ , (c) 1,0% de Ag^+ , (d) 3,0% de Ag^+ , (e) 0,5% de Ti^{4+} , (f) 1,0% de Ti^{4+} , (g) 3,0% de Ti^{4+} , (h) 0,5% de Nb^{5+} , (i) 1,0% de Nb^{5+} e (j) 3,0% de Nb^{5+} (Conclusão).

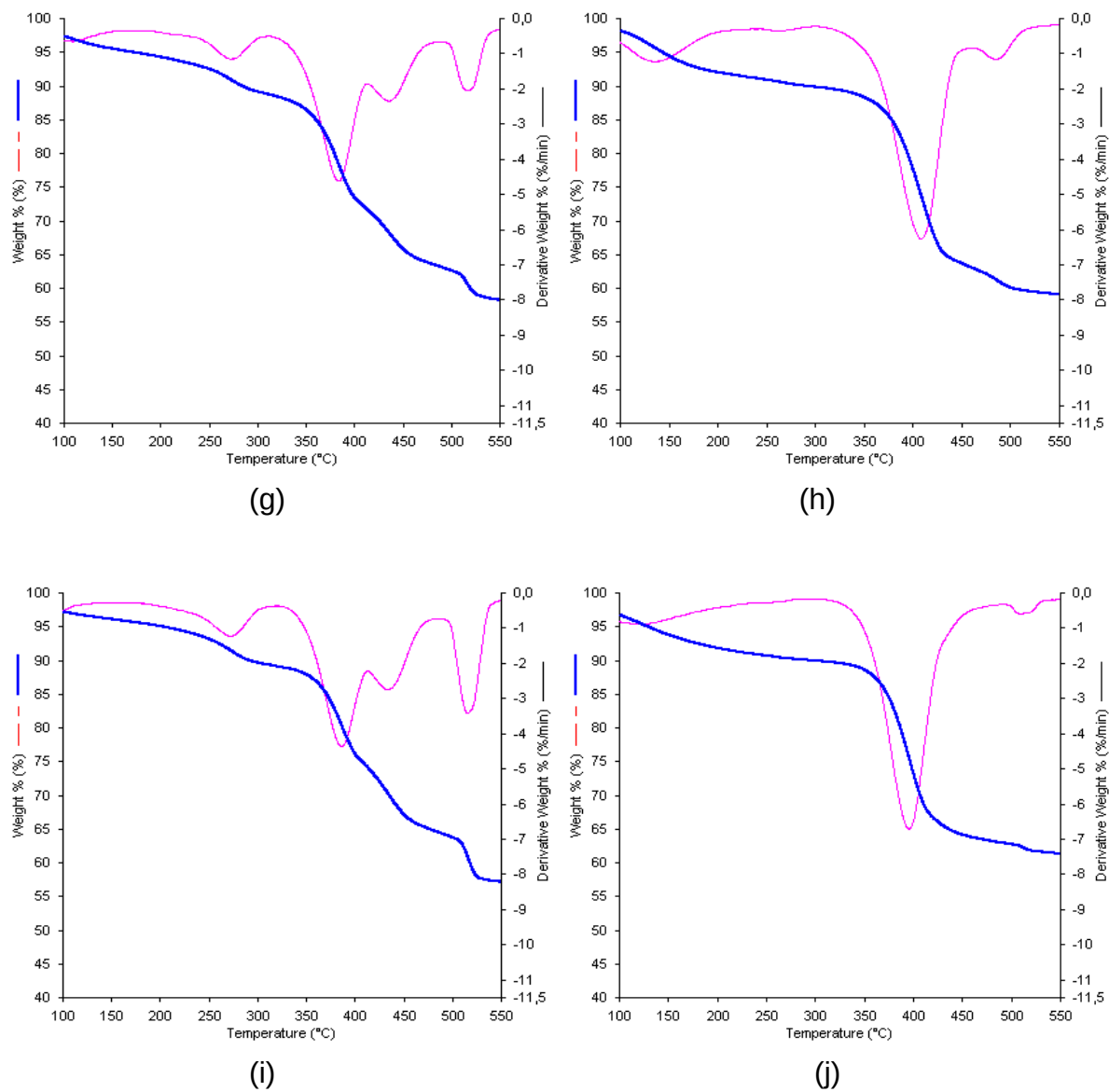


Tabela 15: Decomposição térmica (%) das hidromagnesitas modificadas com Ag⁺, Ti⁴⁺ e Nb⁵⁺ em diferentes proporções.

Amostra	1º Evento	2º Evento	3º Evento	4º Evento	Perda Total de Massa
HM	8	15	12	6	42
HM_Ag0,5%	15	-	22	14	51
HM_Ag1,0%	11	-	23	10	44
HM_Ag3,0%	11	-	18	15	44
HM_Ti0,5%	5	17	10	5	37
HM_Ti1,0%	-	-	23	-	23
HM_Ti3,0%	6	16	9	6	37
HM_Nb0,5%	-	-	30	-	30
HM_Nb1,0%	4	14	9	8	35
HM_Nb3,0%	-	-	26	-	26

A amostra de hidromagnesita modificada com prata tem um padrão de perda de massa semelhante ao da hidromagnesita de referência (Figura 19 (a), (b), (c) e (d)) com, aproximadamente, a mesma porcentagem em perda de massa de água, hidroxila e carbonato (com exceção da dopagem com 0,5% que foi 21% superior). A etapa de descarbonatação parcial e saída da hidroxila ocorre na mesma faixa de temperatura em relação ao material de referência.

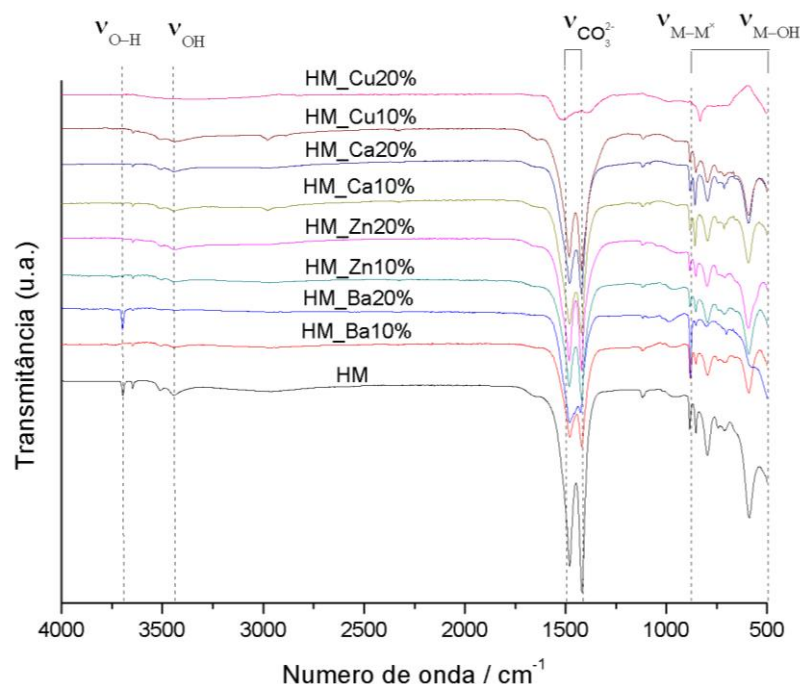
Os materiais modificados com titânio (0,5% e 3,0%) apresentam os mesmos perfis de perda de massa que a hidromagnesita de referência e aproximadamente mesma perda de massa total (37%). Contudo quando a hidromagnesita foi modificada com 1,0% de titânio, além da saída da hidroxila e do carbonato se darem em apenas uma faixa de temperatura (350 a 450°C), ocorre um decréscimo considerável na perda total de massa (45%).

Hidromagnesitas modificadas com nióbio (0,5; 1,0; 3,0%) têm valores de perda massa total menor que a dopagem com outros metais (29, 17 e 38%, respectivamente) e os perfis de perda de massa para as modificações com 0,5% e 3,0% indicaram desidroxilação e descarbonatação em uma faixa de temperatura (350 a 450°C), quando modificado com 1,0% de nióbio substituindo o magnésio o perfil de perda de massa é semelhante a hidromagnesita de referência.

5.1.1.3 Identificação dos Grupos Funcionais das Hidromagnesitas por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR-ATR)

Pela da técnica de espectroscopia de infravermelho foram identificadas as espécies químicas presentes nas amostras não calcinadas (Figura 20).

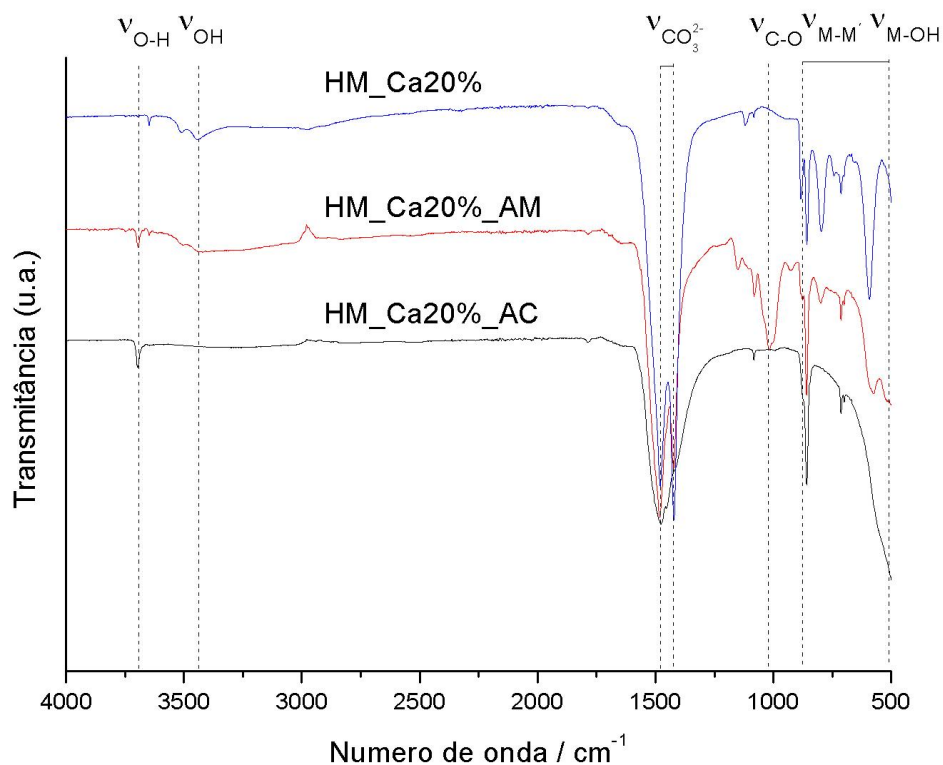
Figura 23: Espectros na região do infravermelho para a hidromagnesita e suas modificações com metais divalentes (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e Cu^{2+}).



Nos espectros das hidromagnesitas foram observadas bandas em 3500 cm^{-1} as quais foram atribuídas ao estiramento da vibração das ligações O-H do grupamento hidroxila das lamelas, banda de absorção em 1500 cm^{-1} e banda de absorção em 1400 cm^{-1} correspondente ao estiramento CO_3^{2-} , referente a materiais que tenham carbonato em sua composição. A banda em 1500 cm^{-1} é atribuída à redução da simetria do carbonato. As bandas na faixa de 800 a 500 cm^{-1} , presente em todas as amostras, está relacionada com a formação complexa do sistema carbonato-Mg que corresponde ao modo de deformação fora do plano de íons carbonato. Nas amostras HM_Ba20% e HM (referência) observou-se bandas de absorção em 3700 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação O-H livre (SANTOS; CORRÊA, 2011).

Foram identificadas as espécies químicas presentes nas amostras HM_Ca20% com amido e com açúcar não calcinadas (Figura 21).

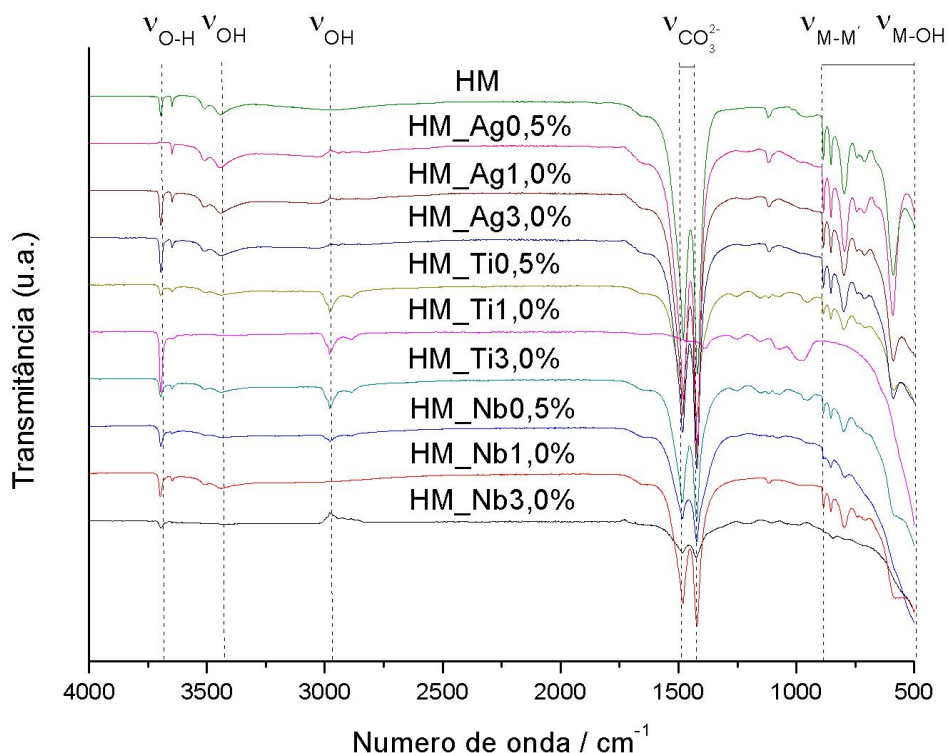
Figura 24: Espectros na região do infravermelho para HM_Ca20% com amido e com açúcar.



Os espectros de infravermelho das hidromagnesitas com cálcio 20% adicionado açúcar e amido mantiveram as mesmas características da amostra de referência. Em 3700 cm^{-1} observa-se a banda referente ao estiramento da ligação O-H livre. Na amostra HM_CA20%_AM observa-se a banda próxima a 1000 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C-O característico do amido (MINA, 2011), o que caracteriza a inserção do agente modelador na estrutura da amostra.

Pela espectroscopia de infravermelho foram também identificadas as espécies químicas presentes nas amostras de hidromagnesitas modificadas com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+} não calcinadas (Figura 22).

Figura 25: Espectros na região do infravermelho para as hidromagnesitas modificadas em diferentes proporções com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+} .



Os espectros de infravermelho de hidromagnesitas modificadas com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+} em diferentes proporções são semelhantes a amostra de referência (HM), apenas em 3000 cm^{-1} surge uma banda referente a ligação de hidrogênio entre a água e o ânion carbonato. Para a amostra HM_Ti1,0% a banda referente a ligação O-H livre é mais intensa. Para as amostras modificada com titânio a 1,0% e nióbio a 3,0% as bandas referentes ao estiramento CO_3^{2-} são menores, o que indica diminuição em sua composição.

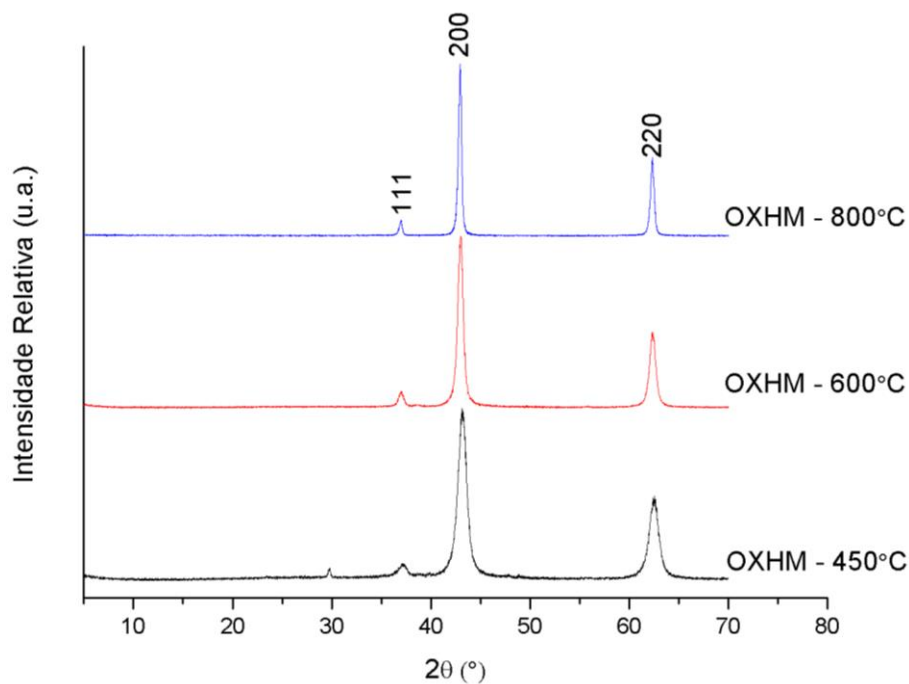
5.1.2 Caracterização dos Óxidos Derivados de Hidromagnesitas

5.1.2.1 Identificação das Fases Cristalinas dos Óxidos Derivados de Hidromagnesita por Difração de Raios X

As Figuras 23 e 24 mostram os difratogramas de raios X obtidos para os óxidos binários provenientes de hidromagnesita e suas modificações com metais divalentes

(Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e Cu^{2+}) tratados hidrotermicamente em três temperaturas (450, 600 e 800°C).

Figura 26: Difratogramas de raios X dos óxidos provenientes de hidromagnesita em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C).



Nos difratogramas de raios X, os materiais de referência possuem elevada cristalinidade e picos característicos do óxido de magnésio estão identificados pelos índices de Miller correspondentes. As amostras são conhecidas em bancos de dados como periclásio (MgO cristalizado no sistema cúbico) (BIRJEGA, 2005).

Figura 27: Difratogramas de raios X dos óxidos provenientes de hidromagnesitas modificadas com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C), sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Cu^{2+} , (d) 20% de Cu^{2+} , (e) 10% de Ca^{2+} , (f) 20% de Ca^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Continua).

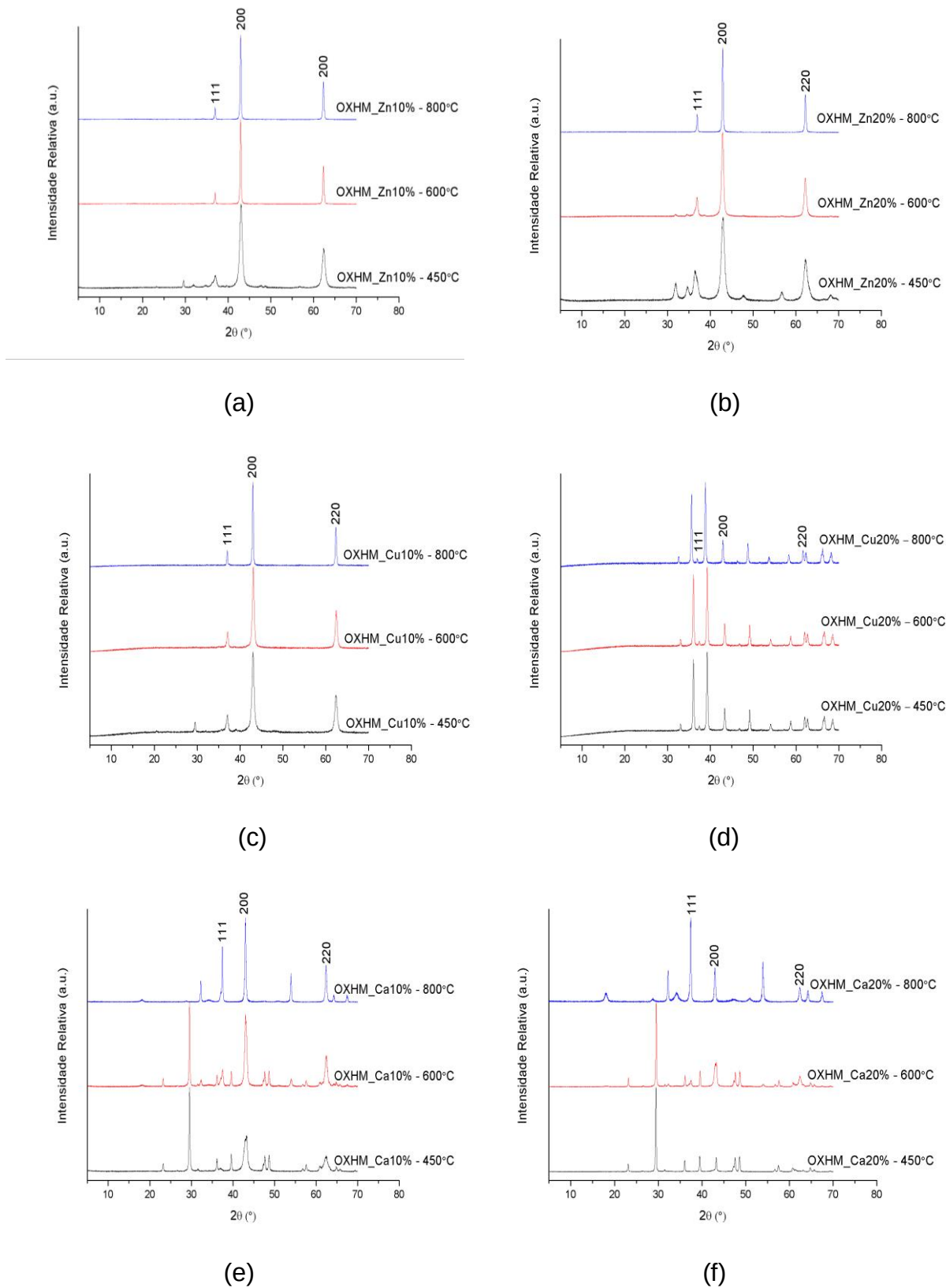
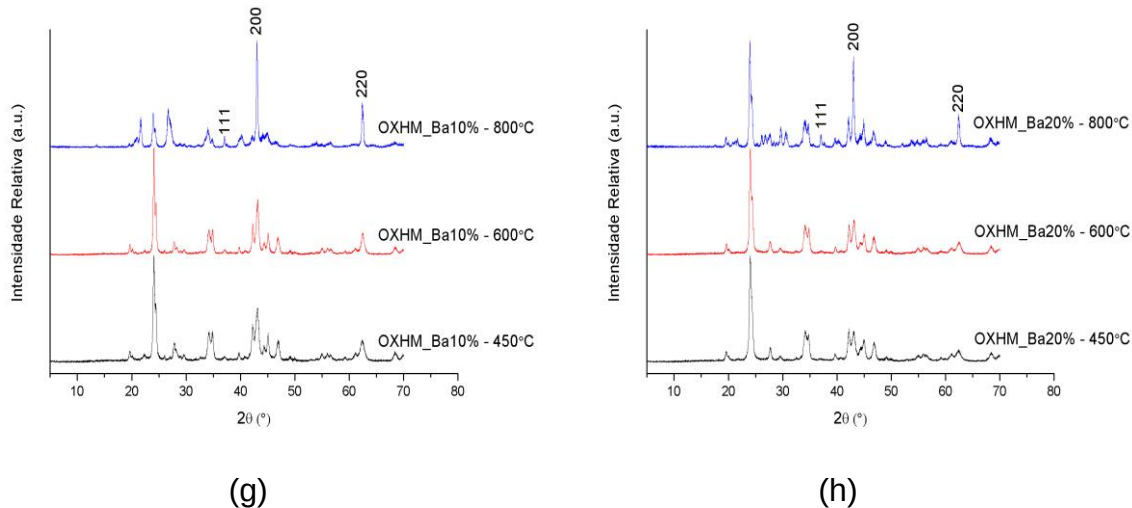


Figura 28: Difratogramas de raios X dos óxidos provenientes de hidromagnesitas modificadas com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C), sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Cu^{2+} , (d) 20% de Cu^{2+} , (e) 10% de Ca^{2+} , (f) 20% de Ca^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Conclusão).



Os difratogramas dos óxidos catalisadores da Figura 23 têm boa cristalinidade e o aumento da temperatura de calcinação contribui para a elevação da mesma, devido à presença de picos finos e intensos que indicam alto grau de cristalinidade. Na Figura 24, os difratogramas (a), (b) e (c) são semelhantes ao da figura 23, e sem formação de fase segregada, contudo com os demais óxidos binários formam fase secundária. Nos difratogramas (e) e (f), os picos não indicados são de $CaCO_3$, enquanto que nos difratogramas (g) e (h) os picos não identificação são constituídos por $BaCO_3$.

Na tabela 14 encontra-se o valor da distância entre os cátions (**a**) e o tamanho do cristalito (**D**), dados estruturais dos óxidos sintetizados, calculados pela equação de Debye-Scherrer, baseando-se no parâmetro D_{200} .

Tabela 16: Dados estruturais dos óxidos binários do tipo hidromagnesita modificados com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C).

Óxidos	Dados Estruturais dos Óxidos Mistos					
	450°C		600°C		800°C	
	a	D	a	D	a	D
OXHM	4,19	87	4,21	139	4,21	252
OXHM_Ba10%	4,19	133	4,19	172	4,20	391
OXHM_Ba20%	4,20	119	4,19	145	4,20	330
OXHM_Zn10%	4,20	121	4,20	191	4,21	384
OXHM_Zn20%	4,21	101	4,22	168	4,21	381
OXHM_Ca10%	4,18	129	4,20	150	4,21	308
OXHM_Ca20%	4,18	436	4,18	646	4,21	282
OXHM_Cu10%	4,20	159	4,20	194	4,21	385
OXHM_Cu20%	4,20	323	4,18	331	4,21	356

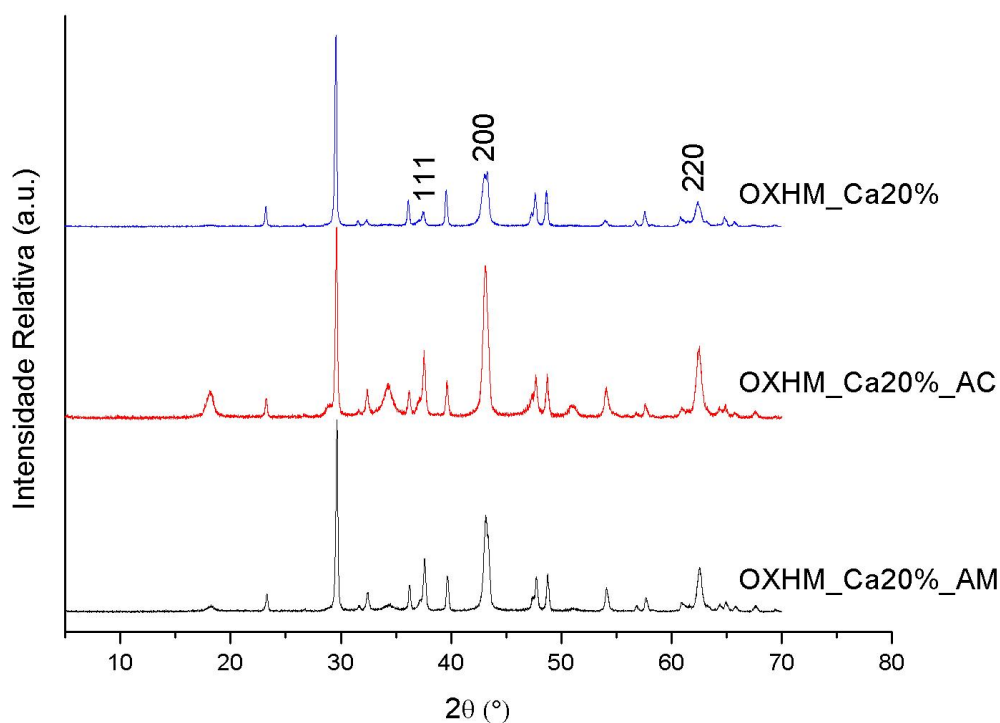
O tamanho do cristalito do óxido de magnésio calcinado a 800°C foi próximo ao da literatura, que é de 260,0 Å (MINERALOGY DATABASE, 2015). A substituição do magnésio e a elevação da temperatura de calcinação não interferiram na distância entre cátions na estrutura do óxido catalisador permanecendo em torno de 4,2 Å, mas o aumento da temperatura de calcinação acarretou no aumento da cristalinidade, com exceção da amostra OXHM_Ca20% que a 800°C diminuiu 56%.

Na tabela 15 encontram-se os dados estruturais e a Figura 25 apresenta os difratogramas obtidos para os óxidos mistos modificados com cálcio 20% com amido e com açúcar calcinados a 600°C.

Tabela 17: Dados estruturais dos óxidos mistos modificados com cálcio a 20% com amido e com açúcar a 600°C.

Óxidos	Dados Estruturais dos Óxidos Mistos	
	a	D
OXHM_Ca20%	4,18	646
OXHM_Ca20%_AM	4,20	171
OXHM_Ca20%_AC	4,19	604

Figura 29: Difratogramas de raios X da hidromagnesita modificada com cálcio a 20% com amido e com açúcar calcinados a 600°C.



Os difratogramas de hidromagnesitas modificadas com cálcio 20% com amido e com açúcar apresentaram semelhança com a amostra OXHM_Ca20%, com fase segregada composta por CaCO_3 . O difratograma da amostra com açúcar tem maior cristalinidade em relação a adição de amido devido ao aumento do pico e diminuição de sua base, e o tamanho do cristalito aproximadamente 3 vezes maior. As modificações nas amostras não interferiram na distância entre cátions na estrutura do óxido catalisador permanecendo em torno de 4,2 Å. O difratograma das amostras de hidromagnesitas modificadas com cálcio (20%) modeladas com amido e com açúcar (Figura 14) tiveram diminuição da cristalinidade, diferente dos seus óxidos em que os difratogramas (Figura 25) apresentaram maior cristalinidade que a referência (OXHM_Ca20%) principalmente com adição de açúcar em relação ao pico principal (D_{200}).

A Figura 26 traz os difratogramas de raios X e na Tabela 16 encontram-se os dados estruturais obtidos para os óxidos de magnésio modificados com Ag^+ , Tl^{4+} e Nb^{5+} calcinados a 600°C.

Figura 30: Difratogramas de raios X dos óxidos de magnésio modificados com Ag⁺, Ti⁴⁺ e Nb⁵⁺ calcinados a 600°C.

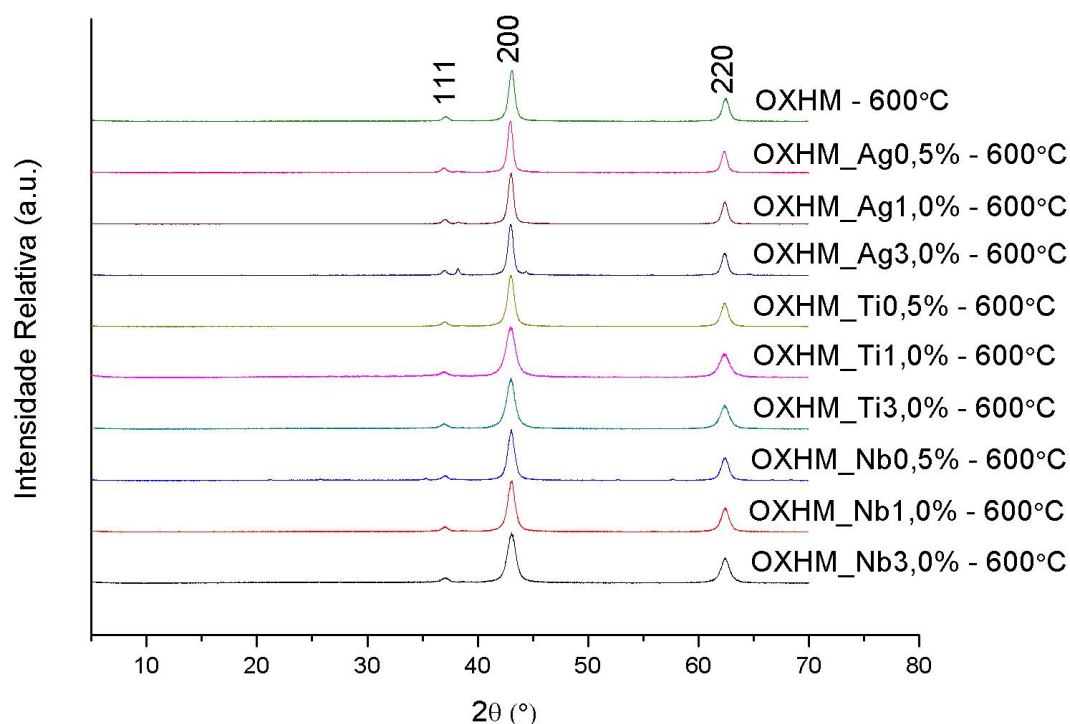


Tabela 18: Dados estruturais dos óxidos de magnésio modificados com Ag⁺, Ti⁴⁺ e Nb⁵⁺ calcinados a 600°C.

Óxidos	Dados Estruturais dos Óxidos Mistos	
	a	D
OXHM	4,21	139
OXHM_Ag0,5%	4,20	166
OXHM_Ag1,0%	4,20	161
OXHM_Ag3,0%	4,20	161
OXHM_Ti0,5%	4,20	121
OXHM_Ti1,0%	4,20	86
OXHM_Ti3,0%	4,20	96
OXHM_Nb0,5%	4,20	121
OXHM_Nb1,0%	4,20	115
OXHM_Nb3,0%	4,19	98

Os difratogramas dos óxidos de magnésio dopados com metais de diferentes valências e calcinados a 600°C apresentaram picos cristalinos e iguais a amostra de referência, sem formação de fase de segregada. As modificações nas amostras não

interferiram na distância entre cátions na estrutura do óxido catalisador permanecendo em torno de 4,2 Å.

O difratograma do MgO modificado com prata aumentou a cristalinidade em comparação a amostra de referência (HM), visualizado pela intensidade e afinamento do pico D₂₀₀ e o aumento do tamanho do cristalito. A substituição do Mg²⁺ pelo Ti⁴⁺ e pelo Nb⁵⁺ manteve a estrutura original do óxido de hidromagnesita, contudo a cristalinidade diminuiu com o aumento na porcentagem de metal dopado devido à natureza do metal modificado.

5.1.2.2 Identificação dos Grupos Funcionais dos Óxidos Mistos Provenientes de Hidromagnesitas por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR-ATR)

Pela técnica de espectroscopia de infravermelho foram identificadas as espécies químicas presentes nas amostras calcinadas a 450; 600 e 800°C (Figura 27 e 28).

Figura 31: Espectros na região do infravermelho de óxidos proveniente de hidromagnesita em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C).

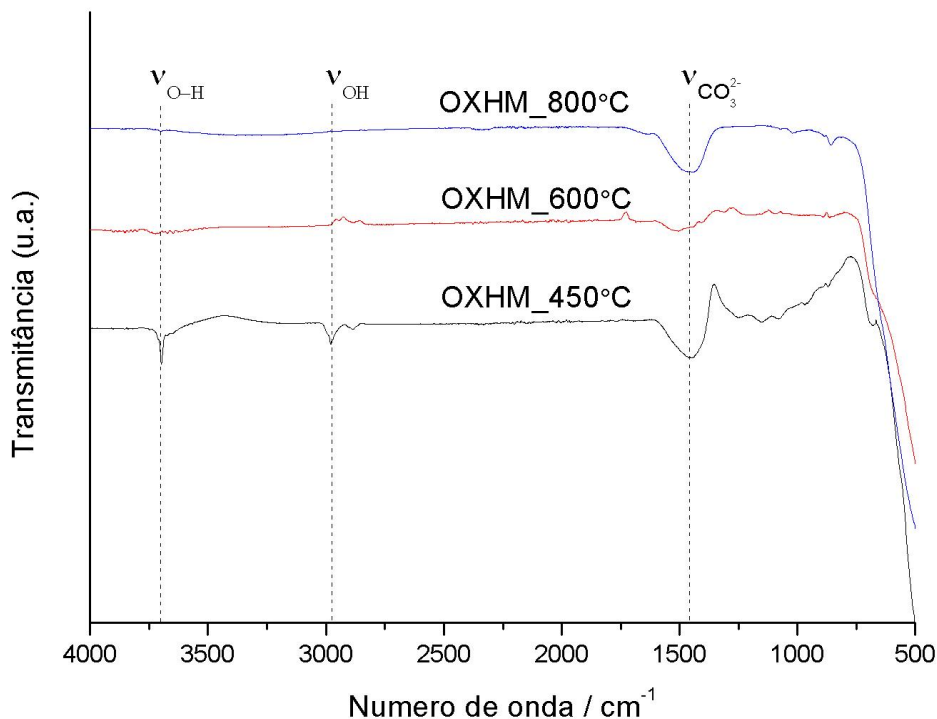
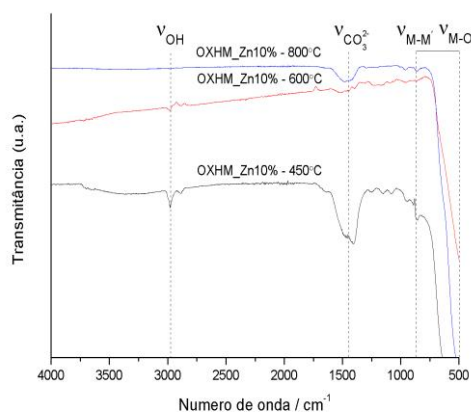
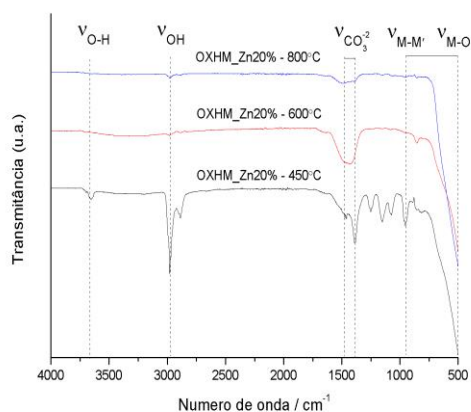


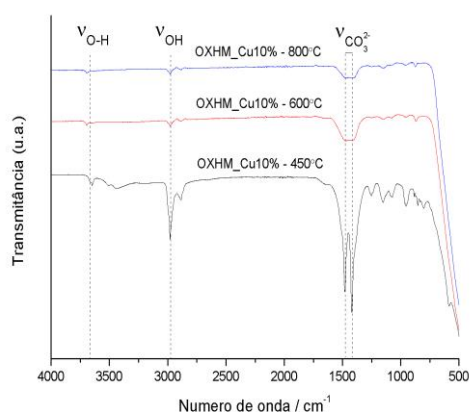
Figura 32: Espectros na região do infravermelho dos óxidos provenientes de hidromagnesita modificados com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C), sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Cu^{2+} , (d) 20% de Cu^{2+} , (e) 10% de Ca^{2+} , (f) 20% de Ca^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Continua).



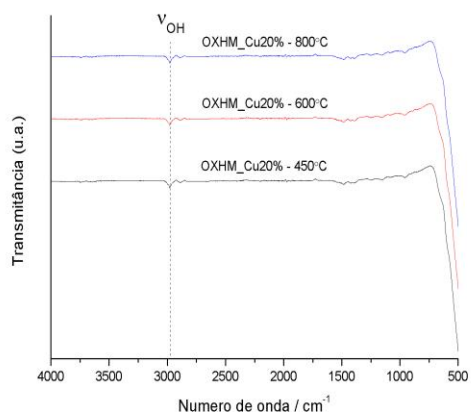
(a)



(b)

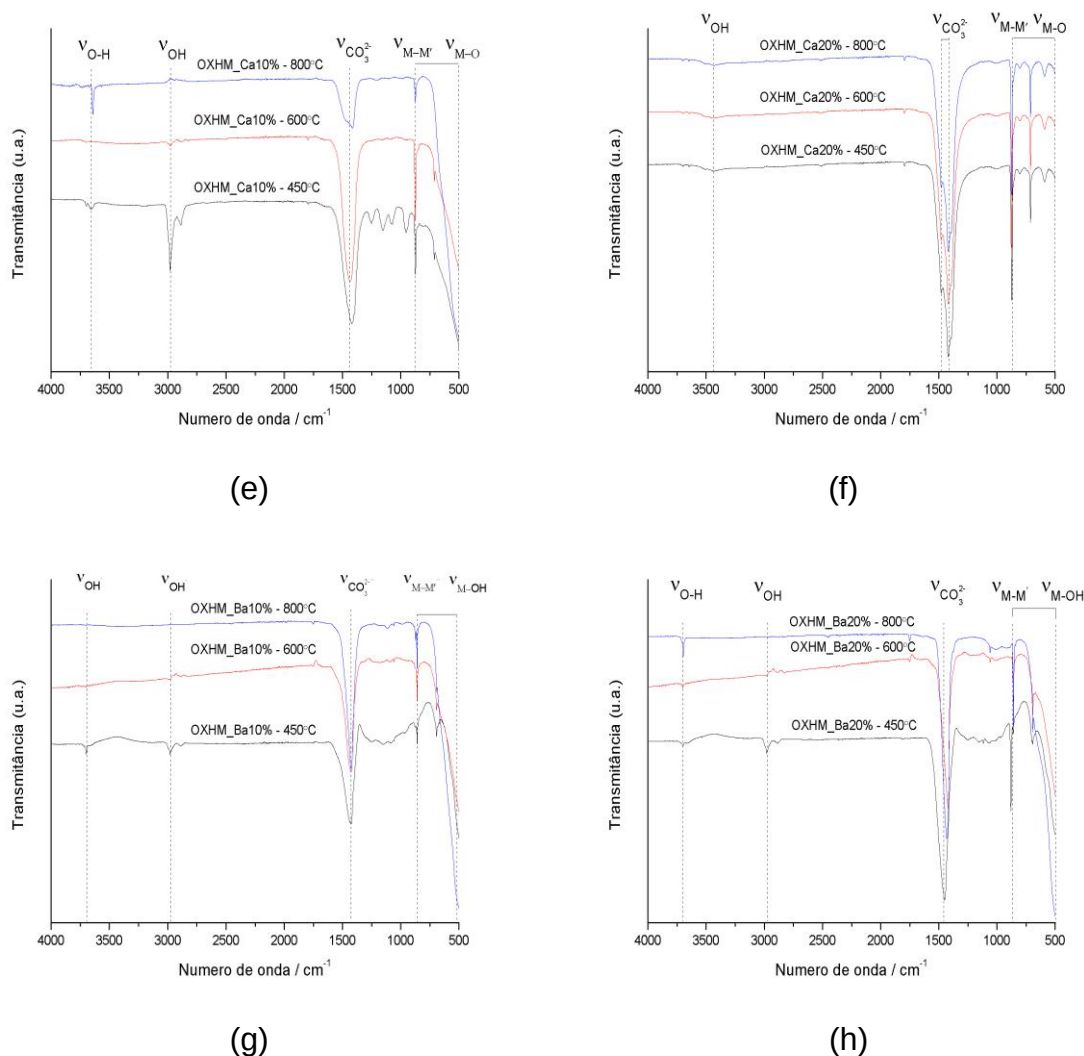


(c)



(d)

Figura 33: Espectros na região do infravermelho dos óxidos provenientes de hidromagnesita modificados com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C), sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Cu^{2+} , (d) 20% de Cu^{2+} , (e) 10% de Ca^{2+} , (f) 20% de Ca^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Conclusão).



Na Figura 28, os materiais apresentaram as bandas de absorção em 3700, 3500, 3000, 1500, 1400 e 800 - 500 cm^{-1} características de óxidos provenientes de hidromagnesita (Figura 27), com exceção do OXHMZn10% (a) e OXHMCu20% (d) que não há banda de absorção em 3700 cm^{-1} , OXHMBa10% (g) e OXHMCu20% (d) que não há banda atribuída às vibrações de estiramento da ligação O-H do grupamento hidroxila das lamelas e, por fim do OXHMCa20% (f) que não há a banda de absorção que caracteriza a ligação entre o hidrogênio da água e o ânion carbonato.

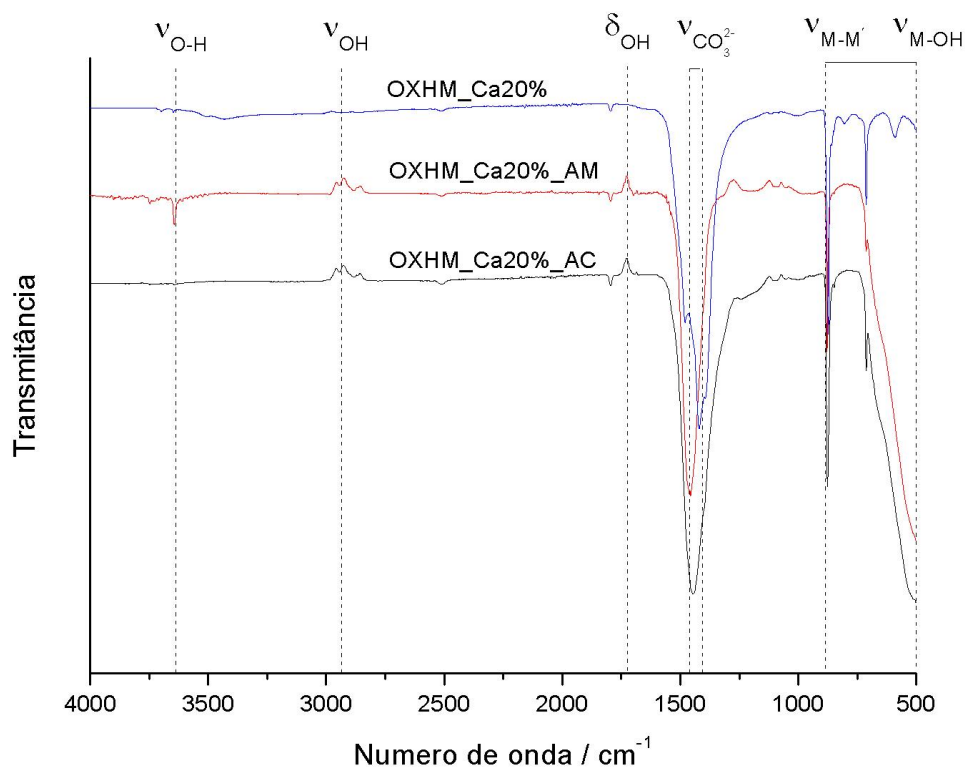
Os espectros OXHM_Ba20% (h), OXHM_Zn20% (b), OXHM_Ca10% (e) e OXHM-Cu10% (c) da Figura 28 calcinados a 450°C apresentaram a banda em 3000

cm^{-1} mais intensa referente a ligação de hidrogênio entre a água e o ânion carbonato. A medida que a temperatura de calcinação aumenta as bandas de absorção em 155 e 1400 cm^{-1} diminuem, resultado da descarbonatação. Contudo, nos materiais OXHM_Ba20% (h) e OXHM_Ca20% (f) não ocorre este efeito já que são necessárias temperaturas acima de 1200°C (CORRÊA; PASCHOAL; ROCHA, 2013) e 1000°C (SOARES, 2007), respectivamente, para a descarbonatação.

Os espectros dos materiais com cálcio em sua composição têm banda em 1700 cm^{-1} que é atribuída ao modo de deformação O-H das moléculas de água.

A Figura 29 traz os espectros na região do infravermelho para os óxidos modificados com cálcio a 20% com amido e com açúcar calcinados a 600°C.

Figura 34: Espectros na região do infravermelho para os óxidos derivados de hidromagnesitas modificadas com cálcio a 20% com amido e com açúcar calcinados a 600°C.

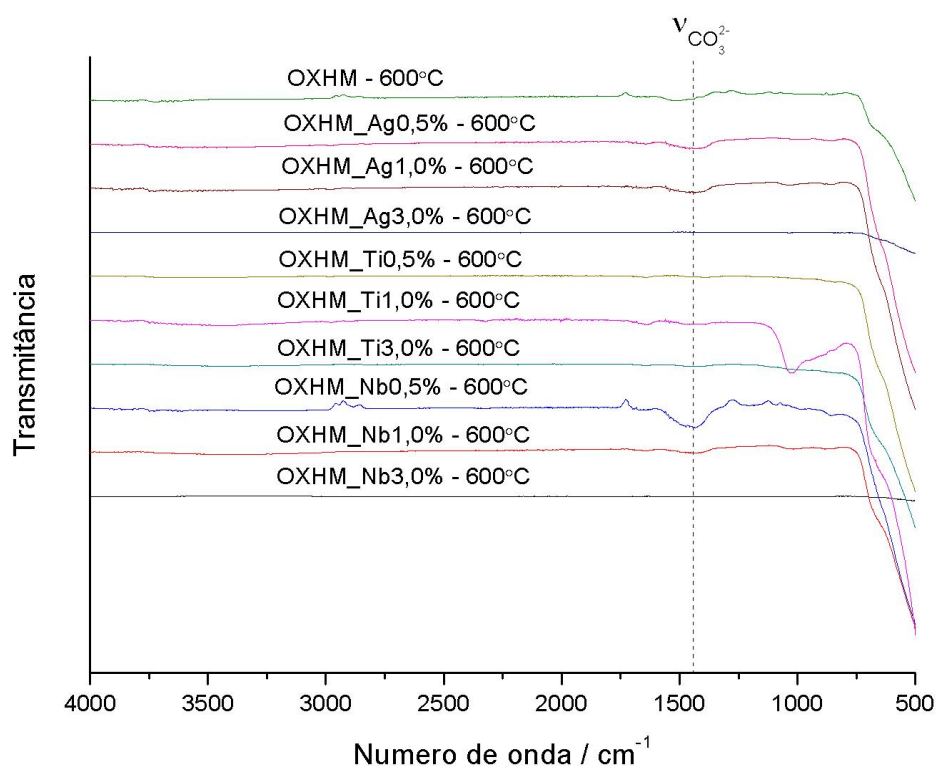


Os espectros na região do infravermelho para amostras com açúcar e com amido apresentaram as mesmas bandas de absorção que a amostra OXMH_Ca20% em 1500 e na faixa de 800 a 500 cm^{-1} . Próximo a 3000 cm^{-1} observa-se a banda de estiramento da ligação de hidrogênio entre a água e o ânion carbonato e na amostra com amido, observa-se banda em 3700 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação OH

livre. A presença dos carboidratos durante a calcinação alterou o pico do carbonato que apresentando apenas um pico próximo a 1500 cm^{-1} , característico do carbonato assimétrico. A banda próxima a 1000 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C-O característico do amido, não apareceu após a calcinação a 600°C indicando a saída de todo o modelador inserido na estrutura do material.

A Figura 30 traz os espectros de FTIR para os óxidos modificados com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+} calcinados a 600°C .

Figura 35: Espectros na região do infravermelho para os óxidos de magnésio modificados com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+} calcinados a 600°C .



Tanto espectros na região do infravermelho (Figura 30) quanto os difratogramas de raios x (Figura 24) dos óxidos modificados com metais com diferentes valências, foram semelhantes a amostra de referência. Os espectros da Figura 30 indicaram a saída de todos os grupamentos funcionais com a calcinação, exceto nas amostras com prata e com nióbio (0,5%) que apresentaram bandas referentes ao estiramento da ligação de CO_3^{2-} devido a descarbonatação parcial das amostras.

5.1.2.3 Área Superficial Específica dos Óxidos Provenientes de Hidromagnesitas

A área superficial específica dos óxidos provenientes de hidromagnesitas foi determinada pelo método BET. Na Tabela 17 encontram-se os valores de área superficial específica para o MgO (Padrão) e óxidos mistos calcinados a 450; 600 e 800°C. Para melhor visualização dos resultados foi feita uma variação gradiente de coloração do cinza ao branco em função dos valores determinados.

Tabela 19: Área superficial específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) do MgO (padrão) e dos óxidos provenientes de hidromagnesita modificados com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C)

Amostra	450°C	600°C	800°C
OXHM	104	131	33
OXHM_Ba10%	159	54	9
OXHM_Ba20%	46	40	15
OXHM_Zn10%	76	64	11
OXHM_Zn20%	71	70	24
OXHM_Ca10%	80	48	28
OXHM_Ca20%	12	12	12
OXHM_Cu10%	62	19	8
OXHM_Cu20%	112	48	6

As maiores áreas superficiais foram encontradas no óxido misto OXHM_Ba10% (450°C), seguido pelo OXHM (Padrão) (600°C) e pelo OXHM_Cu20% (450°C). As menores temperaturas contribuem para as maiores áreas superficiais com exceção do MgO padrão que é a 600°C e do OXHM_Ca20% que se manteve estável em todas as calcinações.

Lee e Park (2003) preparam materiais do tipo óxido de magnésio por diferente método e tiveram como resultado área superficial média de $37 \text{ m}^2/\text{g}$. Desta forma, o material de referência sintetizado neste trabalho têm área superficial muito maior que a apresentada na literatura. Além da diferente metodologia, parâmetros como tempo de tratamento, velocidade de adição e a concentração de soluções utilizadas que interferem diretamente na precipitação, alterando a forma e porosidade das partículas formadas.

Não há nenhuma correlação entre os óxidos binários dos diferentes metais divalentes. Contudo, quando comparados com o MgO houve uma queda da área superficial devido a diminuição de óxido de magnésio na composição, já que este apresenta superfície mais porosa que os outros óxidos metálicos (LEE, 2013).

Na Tabela 18 encontram-se os valores de área superficial específica para a amostra OXHM_Ca20% com açúcar e com amido calcinado a 600°C.

Tabela 20: Área superficial específica (m^2g^{-1}) dos óxidos mistos modificados com cálcio 20% com amido e com açúcar calcinados a 600°C.

Amostra	600°C
OXHM_Ca20%	12
OXHM_Cu10%_AC	22
OXHM_Cu20%_AM	21

A inserção dos bio-modeladores amido e açúcar na estrutura da hidromagnesita modificada com cálcio foi com o intuito de aumentar a área superficial do óxido catalisador e assim, como esperado, a área superficial aumentou cerca de 67%, mas continuou menor que o óxido de referência ($131 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

Na Tabela 19 encontram-se os valores das áreas superficiais específicas para os óxidos modificados com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+} calcinados a 600°C.

Tabela 21: Área superficial específica (m^2g^{-1}) para os óxidos modificados com Ag^+ , Ti^{4+} e Nb^{5+} calcinados a 600°C.

Amostra	600°C
OXHM	131
OXHM_Ag0,5%	64
OXHM_Ag1,0%	58
OXHM_Ag3,0%	63
OXHM_Ti0,5%	101
OXHM_Ti1,0%	100
OXHM_Ti3,0%	140
OXHM_Nb0,5%	48
OXHM_Nb1,0%	89
OXHM_Nb3,0%	128

A modificação com metais com diferentes valências diminuiu, em alguns casos sensivelmente, a área superficial frente ao óxido de referência, com exceção da amostra com titânio a 1,0% que foi levemente superior ($140 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). A modificação com prata manteve aproximadamente a mesma área superficial e com exceção do nióbio a 0,5%, aproximou os átomos e deixou a estrutura pouco porosa. A dopagem com titânio manteve a área superficial próxima da amostra de referência. O aumento do percentual de nióbio inserido na estrutura do precursor gerou aumento gradativo da área superficial do óxido catalítico.

5.1.2.4 Determinação da Acidez e Alcalinidade dos Óxidos Catalíticos Provenientes de Hidromagnesitas

A Tabela 19 traz os resultados da acidez e alcalinidade dos óxidos, além da relação de sítios catalíticos alcalinos/ ácidos.

Tabela 22: Níveis de alcalinidade ($\mu\text{mol}_{\text{CO}_2}.\text{g}_{\text{amostra}}^{-1}$) e acidez ($\mu\text{mol}_{\text{CO}_2}.\text{g}_{\text{amostra}}^{-1}$) dos óxidos provenientes de hidromagnesita modificados com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C)

Amostra	450°C			600°C			800°C		
	Alcalinidade	Acidez	B/A*	Alcalinidade	Acidez	B/A*	Alcalinidade	Acidez	B/A*
OXHM	599	159	3,8	408	162	2,5	173	303	0,6
OXHM_Ba10%	574	96	6,0	208	120	1,7	26	95	0,3
OXHM_Ba20%	104	111	0,9	204	103	2,0	81	107	0,8
OXHM_Zn10%	269	155	1,7	234	77	3,0	68	76	0,9
OXHM_Zn20%	121	170	0,7	265	85	3,0	58	138	0,4
OXHM_Ca10%	115	140	1,1	224	73	3,0	364	116	3,1
OXHM_Ca20%	43	45	0,9	329	33	10,0	124	57	2,1
OXHM_Cu10%	82	73	1,1	132	68	1,9	85	57	1,5
OXHM_Cu20%	2	61	0,0	63	53	1,2	4	39	0,1

*B/A é a razão entre sítios catalíticos alcalinos e ácidos.

Os sítios catalíticos alcalinos das amostras podem, teoricamente, ter três intensidades: fraca, média e forte (DI COSIMO, J. I.; DÍEZ, V. K.; APESTEGUÍA, 2014).

A alcalinidade do óxido de referência (OXHM) calcinado em 450°C foi a maior observada ($599 \mu\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{amostra}}$), devido a quantidade de sítios catalíticos alcalinos em sua superfície, seguido pelo OXHM_Ba10% calcinado a 450°C e pelo óxido padrão calcinado em 600°C.

O aumento da temperatura de calcinação influencia diretamente no decréscimo dos sítios catalíticos alcalinos fortes e aumento dos sítios de força mediana, com exceção do material que contém Ca^{2+} em sua estrutura em que aumentou a quantidade dos sítios alcalinos ativos devido ao efeito da descarbonatação. Di Cosimo, Díez e Apesteguía (2014) descrevem um decréscimo de $1,48 \mu\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{amostra}}$ do nível de alcalinidade do MgO quando a temperatura de calcinação passou de 40 para 600°C , devido a diminuição da área superficial e consequente perda da porosidade do material, característica similar que ocorreu com o óxido padrão em que a diminuição foi de $191 \mu\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{amostra}}$. Nos óxidos OXHM_Ba20%, OXHM_Zn20% e OXHM_Cu10%, com a elevação da temperatura de calcinação de 450 para 600°C , houve um leve aumento dos sítios alcalinos, contudo em 800°C ocorreu um leve decréscimo deste valor.

A alcalinidade dos óxidos diminuiu com a substituição dos íons Mg^{+2} pelos metais divalentes, característica que é confirmada com o aumento na proporção de metais divalentes na composição dos materiais ocorrendo um decréscimo da alcalinidade, com exceção do OXHM_Cu20% calcinado a 450° com quase o dobro de sítios ativos.

Os sítios catalíticos ácidos, assim como os alcalinos, podem ter três diferentes intensidades: forte, média e fraca. O uso da butilamina, para a quantificação da acidez, é conhecido na literatura pela avaliação da perda de massa adsorvida. Neste trabalho, a acidez foi analisada com a medida do ganho de massa após um tempo de contato do material com a butilamina (FARIAS, 2015).

A maior acidez determinada foi da amostra OXHM_Zn20% a 450°C , seguida pelas amostras de referência a 800 e a 600°C . A temperatura de calcinação não influencia a acidez nas amostras sintetizadas.

Assim como a alcalinidade dos óxidos diminuiu com a substituição do magnésio pelos metais divalentes, a mesma característica ocorreu na acidez que também é confirmada com o aumento na proporção destes metais na composição dos óxidos modificados.

O parâmetro B/A é a proporção de sítios catalíticos alcalinos por sítios ácidos, sendo possível identificar se o óxido possui caráter alcalino ou ácido. Os óxidos sintetizados do tipo hidromagnesita possuem caráter alcalino que diminui com a maior temperatura de calcinação (800°C), com exceção das amostras compostas por cálcio.

O aumento do caráter alcalino em relação com o aumento da temperatura era esperado também para as amostras compostas por bário devido a descarbonatação parcial.

Nas amostras que foi adicionado bio-modeladores e amostras dopadas com metais de diferentes valências não foram analisadas devido a danos no equipamento (TG).

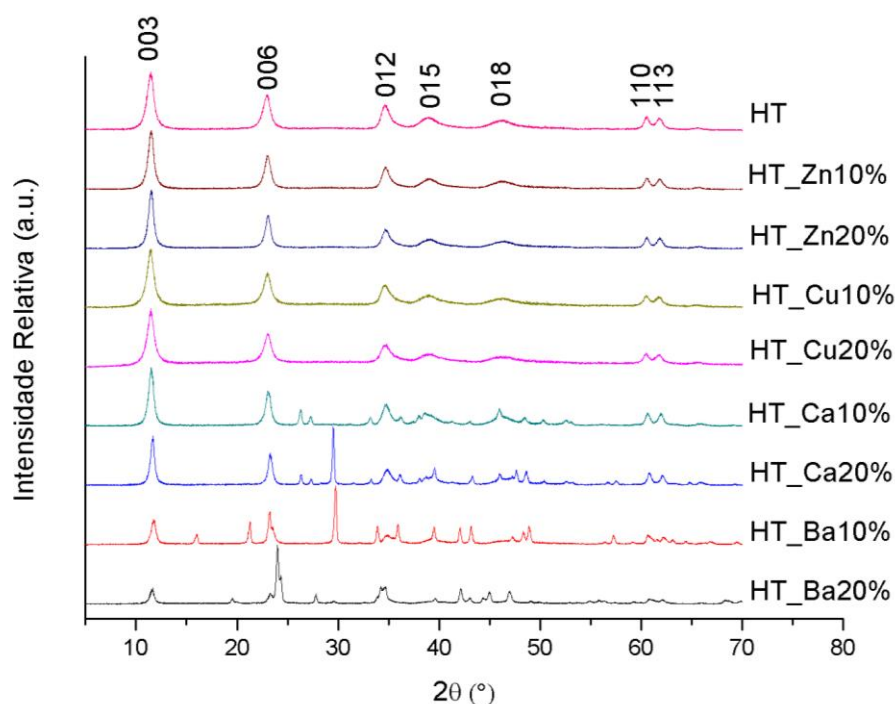
5.2 HIDROTALCITAS

5.2.1 Caracterização dos Precursores do Tipo Hidrotalcita

5.2.1.1 Identificação das Fases Cristalinas da Hidrotalcita e Suas Modificações com Metais Divalentes por de Difração de Raios X

A Figura 31 mostra os difratogramas de raios X obtidos da hidrotalcita e suas modificações com metais divalentes (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e Cu^{2+}) tratados hidrotermicamente.

Figura 36: Difratogramas de raios X da hidrotalcita e suas modificações com metais divalentes (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e Cu^{2+}).



A posição e intensidade dos picos caracterizam única distribuição dos átomos na célula unitária de cada fase cristalina na amostra, sendo assim, cada material cristalino tem sua própria “impressão digital”, que podem ser identificados por uma análise qualitativa comparada aos difratogramas depositados em bancos de dados (CHAGAS, 2010). A hidrotalcita e suas modificações tiveram seus picos identificados na Figura 31.

A hidrotalcita e os materiais modificados com metais divalentes exibem alta cristalinidade. No material de referência é verificado a presença de picos em valores de 2θ iguais a 11,58; 23,28; 34,56; 39,46; 46,18; 60,72 e 62,05° equivalentes aos índices de Miller D_{003} , D_{006} , D_{012} , D_{015} , D_{018} , D_{110} e D_{113} , respectivamente, típicos em estrutura lamelar do tipo hidrotalcita (BIRJEGA, 2005; MAZZONE, 2011).

Os difratogramas de raios X com bário e com cálcio apresentaram formação de fase segregada. As lamelas da hidrotalcita suportam a substituição dos íons magnésio e alumínio com elementos que tenham raio iônico na faixa de 0,50 a 0,72 Å e formação octaédrica, desta forma os materiais com bário (1,35 Å) e cálcio (1,00 Å) formaram carbonato de bário (ZELATI; AMIRABADIZADEH; KOMPANY, 2011) e aragonita (XU, PODUSKA, 2014).

Os difratogramas dos materiais com elementos de transição em sua composição mantiveram os picos característicos da estrutura cristalina da hidrotalcita já que os raios iônicos foram próximos a 0,72 Å (FERNANDEZ, 2000).

A Tabela 21 traz os valores da distância entre os cátions (parâmetro **a**), distância interlamelar (parâmetro **c**) e o tamanho do cristalito (parâmetro **D**) para as hidrotalcitas sintetizadas.

Tabela 23: Parâmetros de rede dos precursores do tipo hidrotalcitas.

Hidrotalcita	Parâmetros de Rede		
	a	c	D
HT	3,06	23,1	119
HT_Ba10%	3,05	22,7	200
HT_Ba20%	3,05	22,8	123
HT_Zn10%	3,06	23,0	136
HT_Zn20%	3,06	23,0	149
HT_Ca10%	3,05	23,0	153
HT_Ca20%	3,05	22,8	195
HT_Cu10%	3,06	23,1	117
HT_Cu20%	3,06	23,1	120

As hidrotalcitas e suas modificações com metais divalentes possuem o valor de c próximo a 23,0 Å, desta forma as amostras são classificadas como hidróxido duplo lamelar politipo 3R devido ao seu valor corresponder a três vezes a distância entre duas lamelas adjacentes e seu domínio interlamelar, que são muito semelhantes a materiais do tipo hidrotalcita contendo o carbonato como ânion (CREPALDI; VALIM, 1998; HERRERO, 2007).

O parâmetro c sofreu pequenas alterações devido ao tipo de metal divalente usado como modificador da estrutura, principalmente na substituição pelo bário e cálcio, em que teve uma leve queda (0,3 Å) em consequência do tamanho do cátion e do aumento da força eletrostática lamela-espaco interlamelar (BIRJEGA, 2005; HERRERO, 2007).

A modificação da estrutura da hidrotalcita com substituição do magnésio pelos diferentes metais divalentes não alterou a distância entre os cátions nas amostras, parâmetro que depende basicamente do raio iônico, mesmo nas amostras com fase segregada.

Os tamanhos dos cristalitos foram calculados pela equação de Debye-Scherrer baseando-se nos parâmetros D_{003} e D_{006} (BIRJEGA, 2005), a modificação com o metal divalente acarretou no aumento do tamanho do cristalito, que pode ser visualizado pela consequente elevação da cristalinidade das amostras, com exceção da substituição do magnésio pelo cobre (10%).

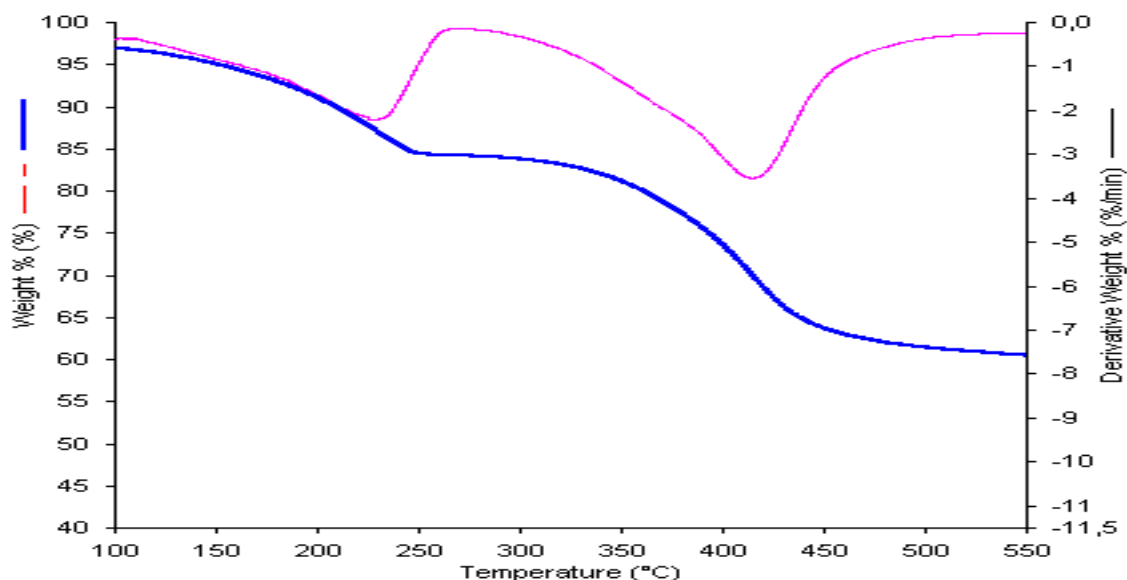
5.2.1.2 Análise da Decomposição Térmica da Hidrotalcita e de Suas Modificações com Metais Divalentes

A degradação térmica da hidrotalcita foi investigada por TG e sua derivada primeira (DTG) (Figura 32). A curva termogravimétrica da hidrotalcita tem duas regiões de perda de massa e decompõe-se a longo intervalo de 100 a 550°C com uma perda total de 37%.

O evento termogravimétrico que vai de 100 a 200°C é referente a perda de água de hidratação e água adsorvida a superfície do catalisador correspondente a 12% da massa inicial. O segundo evento de perda de massa (25%) ocorre na faixa de temperatura de 250 a 550°C e refere-se a saída da hidroxila interlamelar na forma de

água e a descarbonatação do material de referência formando MgAl_2O_4 como catalisador final.

Figura 37: Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada primeira (DTG) da hidrotalcita.



A Figura 33 apresenta as curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas primeiras (DTG) das hidrotalcitas modificadas com os diferentes metais divalentes.

Figura 38: Curvas de TG e DTG das modificações de hidrotalcitas com metais divalentes, sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Cu^{2+} , (d) 20% de Cu^{2+} , (e) 10% de Ca^{2+} , (f) 20% de Ca^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Continua).

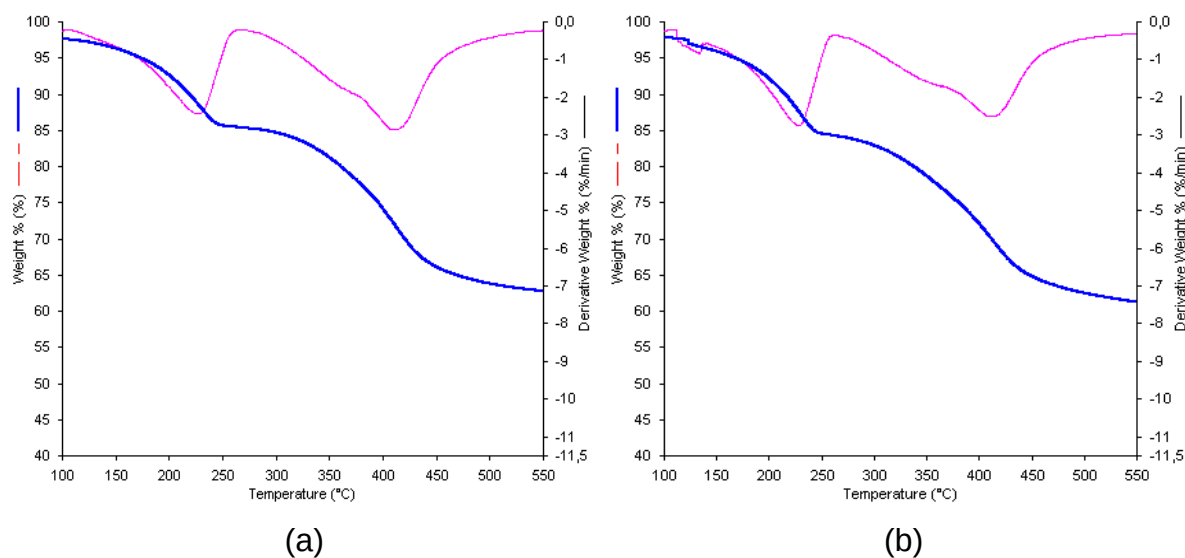
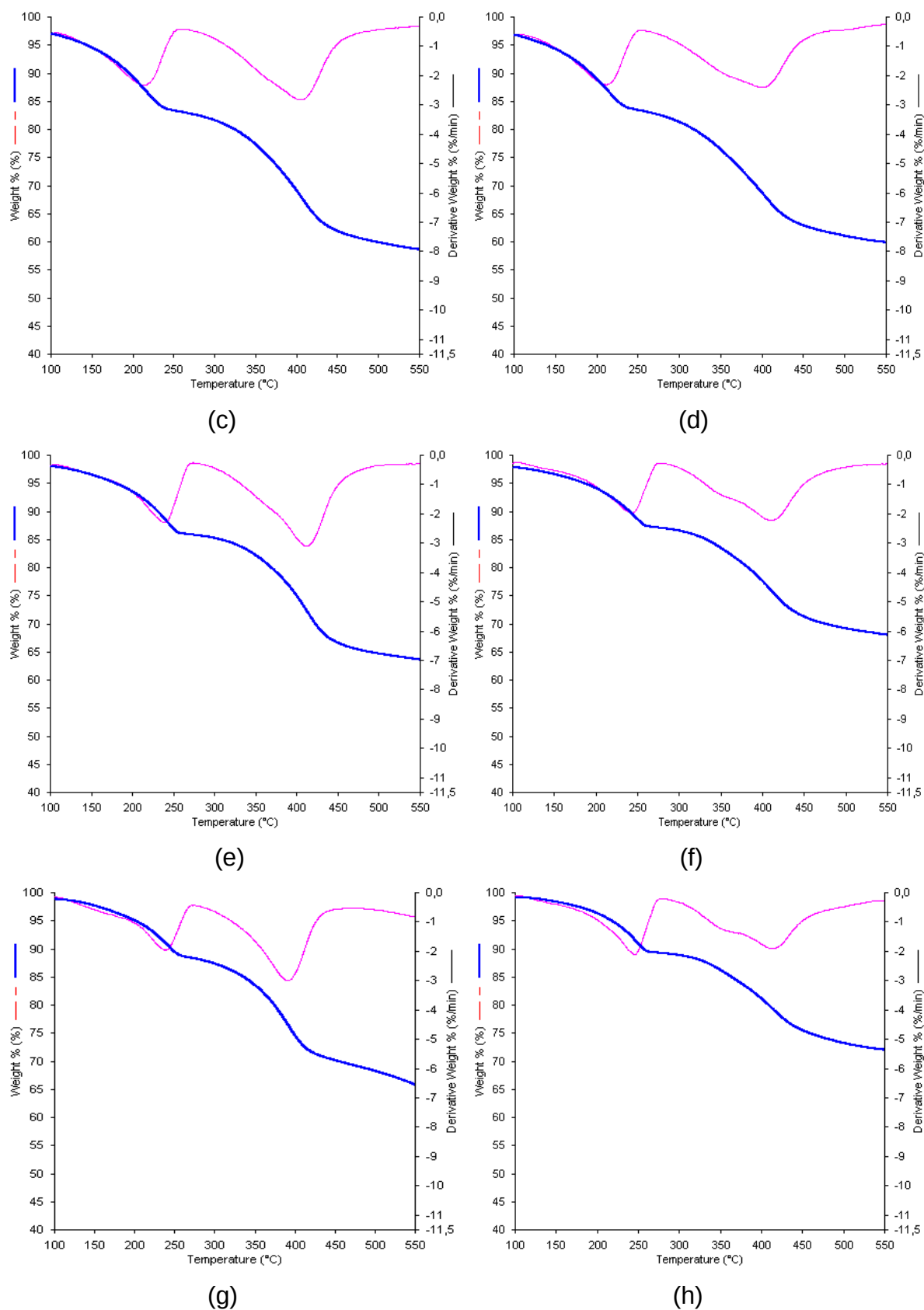


Figura 39: Curvas de TG e DTG das modificações de hidrotalcitas com metais divalentes, sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Cu^{2+} , (d) 20% de Cu^{2+} , (e) 10% de Ca^{2+} , (f) 20% de Ca^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Conclusão).



A Tabela 22 traz os valores da perda de massa de cada evento da análise térmica da hidrotalcita e de suas modificações com metais divalentes.

Tabela 24: Decomposição térmica (%) das hidrotalcitas e suas modificações com metais divalentes

Amostra	1º Evento	2º Evento	Perda total de massa
HT	12	25	37
HT_Ba10%	9	26	35
HT_Ba20%	10	18	28
HT_Zn10%	12	23	35
HT_Zn20%	13	24	37
HT_Ca10%	12	23	35
HT_Ca20%	11	20	31
HT_Cu10%	14	25	39
HT_Cu20%	13	24	37

Os resultados das análises termogravimétricas para as amostras modificadas com metais divalentes (Figura 33) mostraram comportamento semelhante a hidrotalcita de referência, a qual é caracterizada por duas regiões de perda de massa, a primeira em torno de 200°C e a segunda em torno de 450°C.

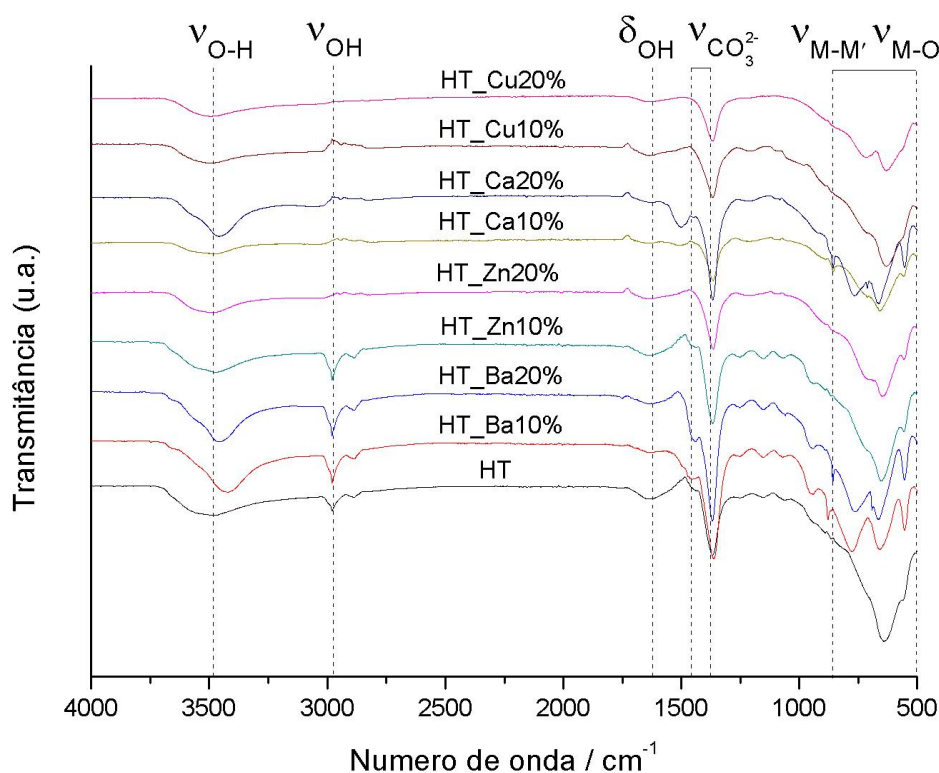
Quando calcinada a 450°C a hidrotalcita decompõe parcialmente a hidroxila e o carbonato interlamelar, formando um oxi-hidróxido duplo. Já em temperaturas iguais ou acima de 600°C ocorre a decomposição completa do restante das hidroxilas e carbonatos formando óxido duplo de magnésio e alumínio (CREPALDI; VALIM, 1998).

A incorporação de metais não compatíveis com o raio iônico do magnésio e alumínio levou a perdas de massa menores que a do material de referência. A amostra HT_Ba10% não deteve em sua estrutura uma grande quantidade de água de hidratação ou adsorvida (apenas 9%), enquanto as hidrotalcitas HT_Ba20% e HT_Ca20% tiveram uma menor porcentagem de perda de massa no 2º evento, 28 e 31%, respectivamente, devido a saída incompleta do íon carbonato mantendo a formação de BaCO₃ e CaCO₃ em sua estrutura, já que a temperatura ideal de calcinação para o BaCO₃ é de 1200°C (CORRÊA; PASCHOAL; ROCHA, 2007) e para o CaCO₃ de 900 a 1000°C (SOARES, 2007). O mesmo comportamento era esperado para as amostras com 10% destes metais devido a formação de fase segregada identificadas nos difratogramas de raios x (Figura 33).

5.2.1.3 Identificação dos Grupos Funcionais das Hidrotalcitas e suas Modificações por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR-ATR)

Através da técnica de espectroscopia de infravermelho foram identificadas as espécies químicas presentes nas amostras não calcinadas (Figura 34).

Figura 40: Espectros na região do infravermelho para a hidrotalcita e suas modificações com metais divalentes (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e Cu^{2+}).



Nos espectros da hidrotalcita e de suas modificações com metais divalentes aparecem bandas de absorção em 3500 cm^{-1} atribuídas às vibrações de estiramento da ligação O-H do grupamento hidroxila, banda próxima em 3000 cm^{-1} referente a ligação de hidrogênio entre a água e o ânion carbonato, banda de absorção em 1600 cm^{-1} referente a vibração da água e banda de absorção em 1500 e 1400 cm^{-1} correspondente ao estiramento CO_3^{2-} , referente aos materiais que tenham carbonato em suas composições. A banda em 1500 cm^{-1} é atribuída à redução da simetria do carbonato e a desordem natural do espaço e as bandas na faixa de 800 a 500 cm^{-1} ,

presentes em todas as amostras, estão relacionadas à formação complexa do sistema carbonato-Mg (SANTOS; CORRÊA, 2011).

5.2.2 Caracterização dos Óxidos Catalíticos Provenientes de Hidrotalcitas

5.2.2.1 Identificação das Fases Cristalinas dos Óxidos Provenientes de Hidrotalcitas por Difração de Raios X

As Figuras 35 traz o difratograma do óxido proveniente de hidrotalcita e a Figura 36 mostra os difratogramas de raios X obtidos para os óxidos modificados com metais divalentes (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e Cu^{2+}) calcinados em três temperaturas (450, 600 e 800°C).

Figura 41: Difratogramas de raios X do óxido proveniente de hidrotalcitas em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C).

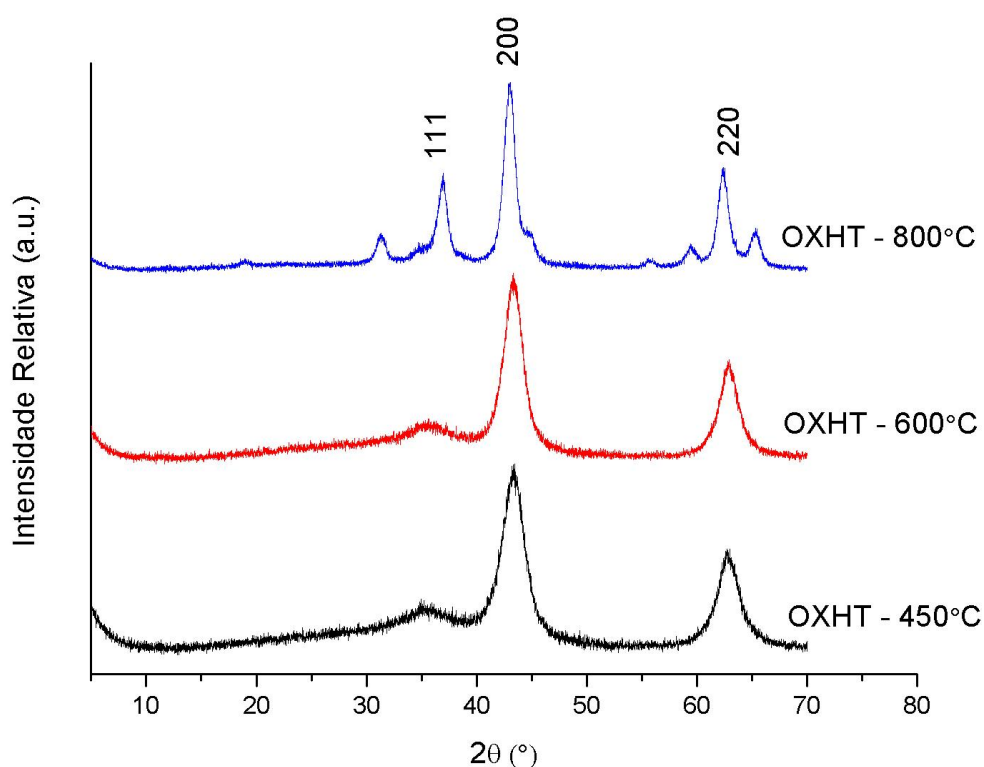
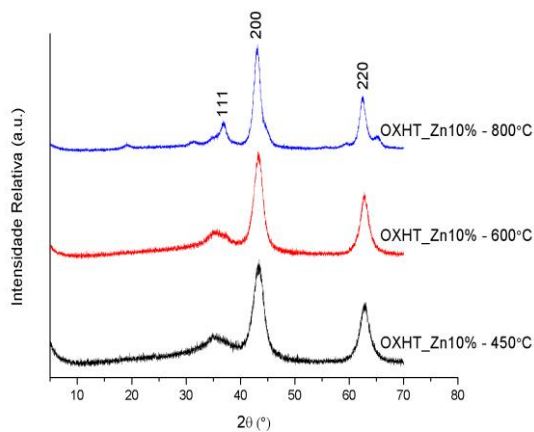
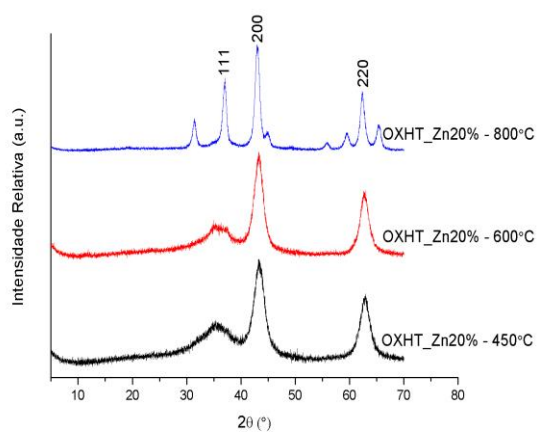


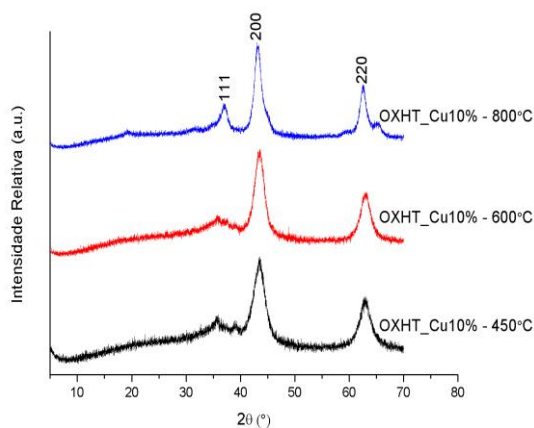
Figura 42: Difratogramas de raios X dos óxidos provenientes de hidrotalcitas modificados com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C), sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Cu^{2+} , (d) 20% de Cu^{2+} , (e) 10% de Ca^{2+} , (f) 20% de Ca^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Continua).



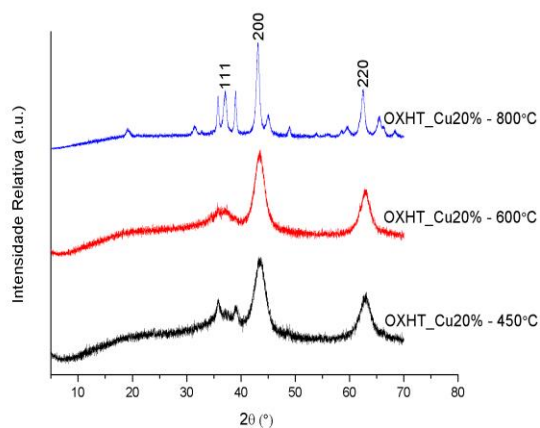
(a)



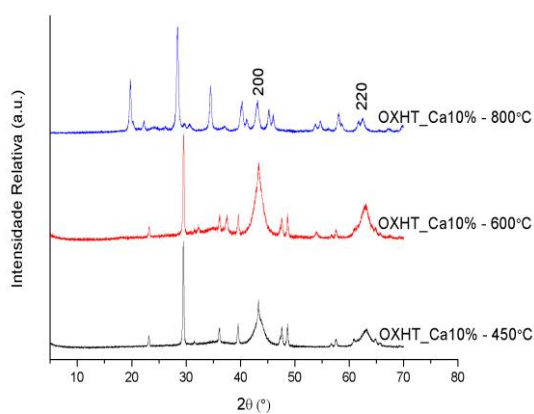
(b)



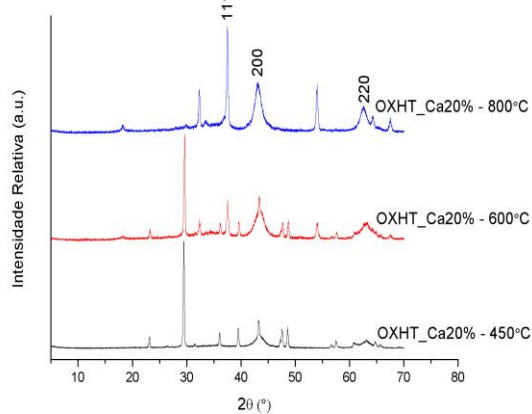
(c)



(d)

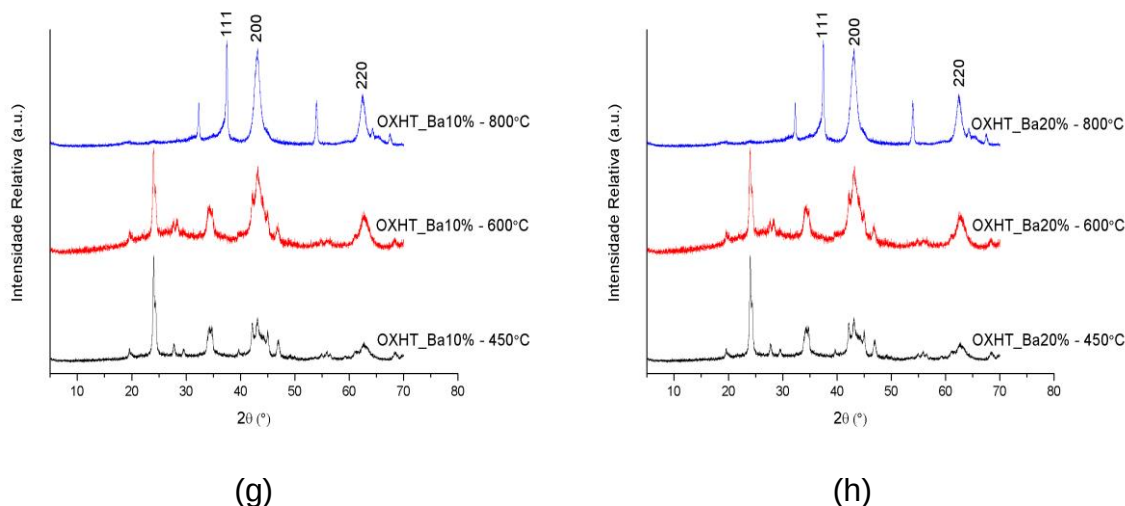


(e)



(f)

Figura 43: Difratogramas de raios X dos óxidos provenientes de hidrotalcitas modificados com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C), sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Cu^{2+} , (d) 20% de Cu^{2+} , (e) 10% de Ca^{2+} , (f) 20% de Ca^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Conclusão).



A calcinação de materiais do tipo hidrotalcita destrói a estrutura do sólido e causa consequente perda do arranjo lamelar dando origem a óxidos amorfos (SIMONETTI, 2011) (Figura 35).

Na Figura 36, os difratogramas (a), (b), (c) e (d) são semelhantes aos da figura 35, apresentam baixa cristalinidade caracterizada pelo alargamento dos picos de difração sem reflexões definidas (LIMA, 2006), que pode estar relacionado a um conjunto de fatores tais como: elevado grau de micro deformação na rede, fator de escala de tamanho de cristalito e desordem estrutural (LANFRENDI, 2005), não houve formação de fase de segregada.

Os demais óxidos mistos modificados com cálcio e com bário formaram fase segregada e apresentaram boa cristalinidade, com exceção dos parâmetros D_{200} e D_{220} , que mantêm a característica dos óxidos provenientes de hidrotalcitas devido ao alargamento da base do pico. Nos difratogramas da Figura 36 (e) e (f) os picos que não estão identificados com os índices de Miller correspondem a CaO e $CaCO_3$, enquanto que nos difratogramas da Figura 36 (g) e (h) representam a formação de $BaCO_3$.

O aumento da temperatura de calcinação proporciona a elevação da cristalinidade das amostras, mesmo nos sólidos amorfos, além do surgimento de três

novos picos comuns a óxidos provenientes de hidrotalcitas calcinados em temperaturas acima de 800°C.

Na tabela 23 encontram-se os valores da distância entre os cátions (**a**) e tamanho do cristalito (**D**) para cada óxido misto sintetizado.

Tabela 25: Dados estruturais dos óxidos mistos provenientes de hidrotalcita e suas modificações com metais divalentes (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}) em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C).

Óxidos	Dados Estruturais dos Óxidos Mistos					
	450°C		600°C		800°C	
	a	D	a	D	A	D
OXHT	4,18	35,7	4,19	43,8	4,21	77,0
OXHT_Ba10%	4,19	160,0	4,18	73,0	4,20	71,3
OXHT_Ba20%	4,20	211,0	4,18	222,0	4,19	131,2
OXHT_Zn10%	4,19	38,0	4,19	44,1	4,23	58,9
OXHT_Zn20%	4,18	36,4	4,19	43,7	4,21	90,5
OXHT_Ca10%	4,18	141,0	4,18	126,0	4,20	133,1
OXHT_Ca20%	4,18	151,0	4,17	146,0	4,21	58,7
OXHT_Cu10%	4,18	34,5	4,10	42,4	4,21	51,5
OXHT_Cu20%	4,16	36,8	4,17	40,9	4,20	138,1

A modificação dos óxidos mistos pelos diferentes metais divalentes não alterou a distância entre os cátions das amostras, que depende basicamente do raio iônico dos cátions, mantendo-se em aproximadamente 4,2 Å mesmo nas amostras com fase segregada.

O tamanho do cristalito foi calculado pela equação de Debye-Scherrer baseando-se no parâmetro D_{200} (BIRJEGA, 2005). A modificação com o zinco e com o cobre manteve a cristalinidade próxima à da amostra de referência, para as temperaturas de calcinação de 450 e 600°C, e o tamanho do cristalito foi proporcional ao aumento da temperatura de calcinação.

Nas amostras modificadas com bário e com cálcio calcinadas nas temperaturas de 450 e 600°C têm cristalinidade de 3 a 4 vezes maior que o óxido de referência e diminuem a temperatura de 800°C.

5.2.2.2 Área Superficial Específica dos Óxidos Catalisadores Provenientes de Hidrotalcitas

As áreas superficiais específicas dos óxidos catalisadores foram determinadas pelo método BET e seus valores encontram-se na Tabela 24. Para melhor visualização dos resultados foi feita uma variação gradiente de coloração do cinza ao branco em função dos valores determinados.

Tabela 26: Área superficial específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) do MgAl_2O_4 (Referência) e óxidos mistos provenientes de hidrotalcitas modificadas.

Amostra	450°C	600°C	800°C
OXHT	123	168	101
OXHT_Ba10%	81	75	68
OXHT_Ba20%	66	62	44
OXHT_Zn10%	130	144	136
OXHT_Zn20%	114	131	89
OXHT_Ca10%	102	103	108
OXHT_Ca20%	79	83	65
OXHT_Cu10%	161	206	189
OXHT_Cu20%	145	159	73

As maiores áreas superficiais foram encontradas no óxido misto OXHT_Cu10%, seguido pelo OXHT_Cu20% e pelo óxido de referência (OXHT). As áreas superficiais dos óxidos são mais elevadas em temperatura intermediária de calcinação (600°C), com o aumento da temperatura ocorre uma redução na área superficial (exceção do OXHT_Ca10% e OXHT_Cu10%).

Enquanto que Crepaldi e Valim (1998) relataram área superficial média de 50 a 80 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ em material idêntico calcinado a 450°C, o material de referência preparado neste trabalho tem área superficial de 123 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Assim como nos óxidos oriundos de hidromagnesitas, o aumento na área superficial é atribuído a diferença de parâmetros de síntese do precursor como o tempo de tratamento, velocidade de adição de reagentes e a concentração de soluções utilizadas, que interferem diretamente na forma e porosidade das partículas formadas.

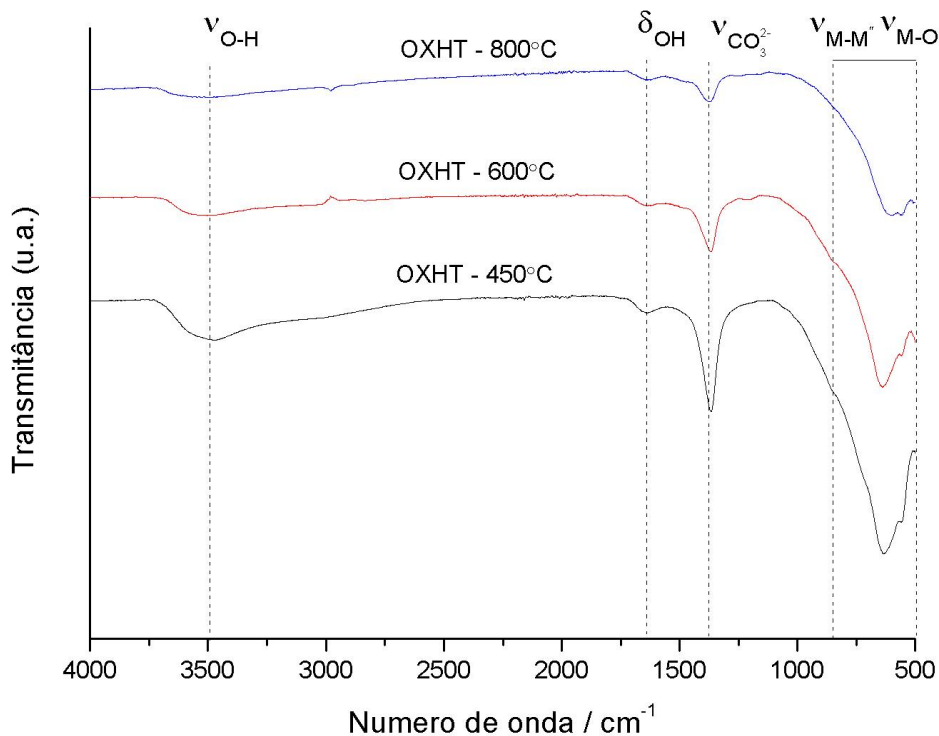
Os óxidos modificados com zinco apresentaram áreas superficiais semelhantes ao material de referência enquanto que os óxidos modificados com cobre (10%) possuem áreas superiores (20 a 40% dependendo da temperatura de calcinação), devido à não formação de fase segregada durante a reação de co-precipitação.

Os óxidos modificados com cálcio e com bário, que formaram fase segregada durante a síntese, tem área superficial menor que o óxido de referência (OXHT), devido a descarbonatação incompleta que ocorre a altas temperaturas.

5.2.2.3 Identificação dos Grupos Funcionais dos Óxidos Catalisadores Provenientes de Hidrotalcitas por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR-ATR)

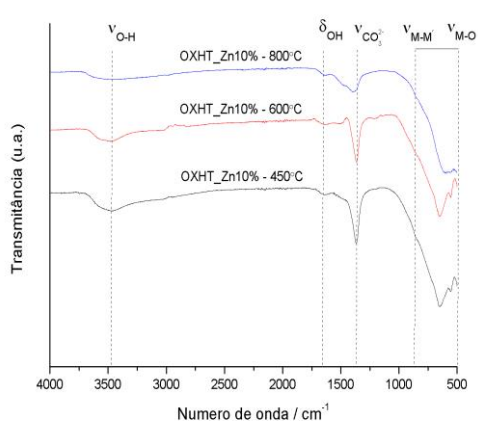
Pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho foram identificadas as espécies químicas presentes nas amostras de hidrotalcita calcinadas a 450, 600 e 800°C (Figura 37).

Figura 44: Espectros na Região do Infravermelho dos óxidos provenientes de hidrotalcitas calcinados a três temperaturas (450, 600 e 800°C).

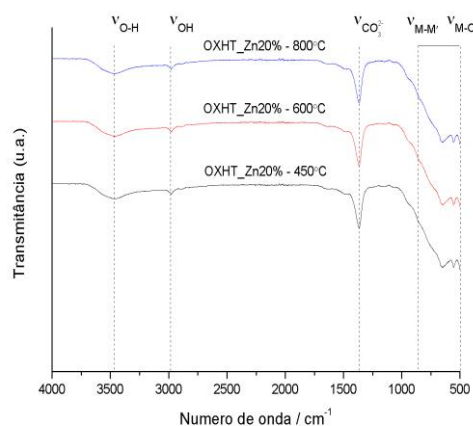


A Figura 38 traz os espectros na região do infravermelho para óxidos provenientes de hidrotalcitas modificadas com metais divalentes em diferentes proporções calcinados a diferentes temperaturas.

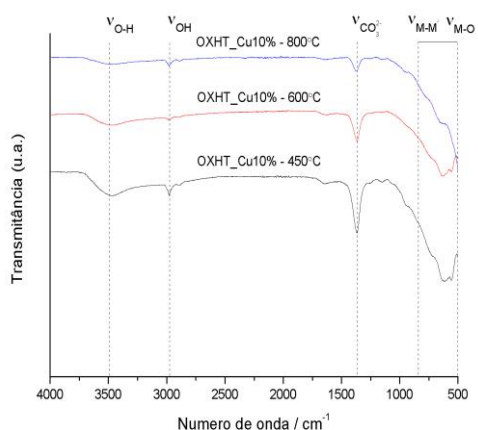
Figura 45: Espectros na região do infravermelho dos óxidos provenientes de hidrotalcitas modificadas com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C), sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Cu^{2+} , (d) 20% de Cu^{2+} , (e) 10% de Ca^{2+} , (f) 20% de Ca^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Continua).



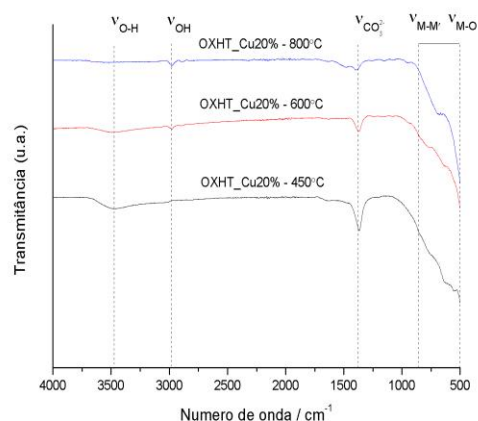
(a)



(b)

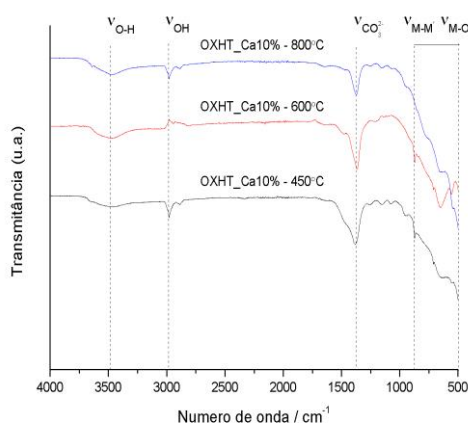


(c)

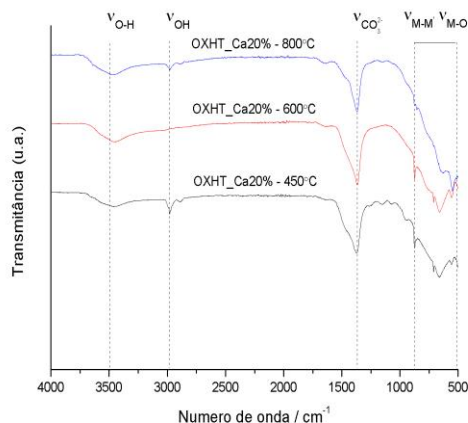


(d)

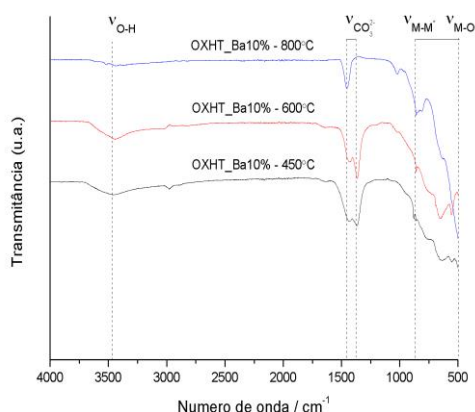
Figura 46: Espectros na região do infravermelho dos óxidos provenientes de hidrotalcitas modificadas com metais divalentes em três temperaturas de calcinação (450, 600 e 800°C), sendo que (a) 10% de Zn^{2+} , (b) 20% de Zn^{2+} , (c) 10% de Cu^{2+} , (d) 20% de Cu^{2+} , (e) 10% de Ca^{2+} , (f) 20% de Ca^{2+} , (g) 10% de Ba^{2+} e (h) 20% de Ba^{2+} (Conclusão).



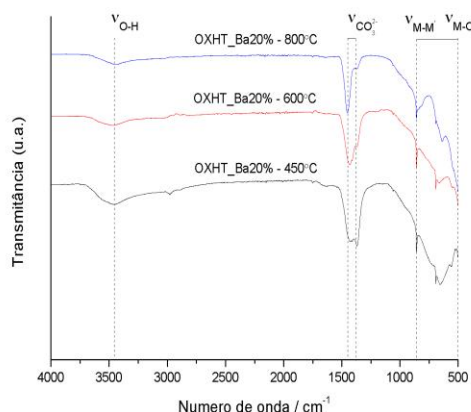
(e)



(f)



(g)



(h)

Os espectros das Figuras 37 e 38 contêm as bandas de absorção em 3500, 3000, 1600 e 1400 cm^{-1} similar ao material de referência e característicos de materiais do tipo óxido proveniente de hidrotalcita.

Os espectros dos óxidos modificados com bário e com cálcio apresentaram bandas de absorção em 1500 cm^{-1} atribuída à redução da simetria do carbonato e a desordem natural do espaço interlamelar, fato que demonstra a formação de fase no sistema cristalino. Os espectros também apresentaram bandas na faixa de 500 a 800 cm^{-1} que estão relacionadas a formação complexa do sistema carbonato-Mg correspondente ao modo de deformação fora do plano de íons carbonato.

A medida que a temperatura de calcinação aumenta a intensidade das bandas de absorção diminuem, resultado da saída dos grupamentos identificados. Como mencionado anteriormente, nos materiais com bário e cálcio não ocorre este efeito já que são necessárias temperaturas acima de 1200°C (CORRÊA; PASCHOAL; ROCHA, 2013) e 1000°C (SOARES, 2007), respectivamente, para a completa descarbonatação.

5.2.2.4 Determinação da Acidez e Alcalinidade dos Óxidos Catalisadores Provenientes das Hidrotalcitas

A Tabela 24 traz os resultados da acidez, alcalinidade e razão entre de sítios catalíticos alcalinos/ácidos.

Tabela 27: Níveis de acidez ($\mu\text{molCO}_2.\text{g}_{\text{amostra}}^{-1}$) e alcalinidade ($\mu\text{molCO}_2.\text{g}_{\text{amostra}}^{-1}$) dos óxidos mistos provenientes das hidrotalcitas modificadas calcinadas em temperaturas distintas.

Amostra	450°C			600°C			800°C		
	Alcalinidade e	Acidez	B/A*	Alcalinidade e	Acidez	B/A*	Alcalinidade e	Acidez	B/A*
OXHT	552	725	0,8	577	872	0,7	455	472	1,0
OXHT_Ba10%	323	323	1,0	415	323	1,3	208	379	0,5
OXHT_Ba20%	192	566	0,3	305	422	0,7	213	310	0,7
OXHT_Zn10%	381	863	0,4	451	449	1,0	405	655	0,6
OXHT_Zn20%	304	426	0,7	331	561	0,6	256	378	0,7
OXHT_Ca10%	321	107	3,0	337	417	0,8	488	121	4,0
OXHT_Ca20%	250	100	2,5	272	360	0,8	438	342	1,3
OXHT_Cu10%	771	144	5,3	471	719	0,7	351	61	5,8
OXHT_Cu20%	501	126	4,0	370	609	0,6	192	421	0,5

*B/A é a razão dos sítios catalíticos alcalinos pelos sítios catalíticos ácidos

Os óxidos sintetizados são compostos tanto por sítios catalíticos ácidos quanto por sítios alcalinos que em conjunto são responsáveis pela conversão do triglicerídeo em biodiesel.

Os sítios catalíticos alcalinos das amostras podem, teoricamente, ter três intensidades: fraca, média e forte (DI COSIMO, J. I.; DÍEZ, V. K.; APESTEGUÍA, 2014).

A amostra OXHT_Cu10% calcinada a 450°C tem a maior quantidade de sítios catalíticos alcalinos, seguida pelos óxidos de referência calcinados a 600°C e a 450°C.

A alta temperatura de calcinação (800°C) influencia no decréscimo dos sítios catalíticos alcalinos de quase todos os óxidos, com exceção da amostra com cálcio em sua composição em que ocorre um aumento singular da alcalinidade devido ao efeito da descarbonatação da fase segregada, característica esperada para os óxidos com bário em sua composição e que não ocorreu.

Com a substituição do magnésio pelos metais divalentes houve queda do número de sítios ativos, confirmada com o aumento na proporção de metais divalentes na composição dos materiais, com exceção da amostra OXHT_Cu10% calcinada a 450°C em comparação ao material de referência, a qual tem um aumento de quase 40% dos sítios alcalinos ativos.

Os sítios catalíticos ácidos, assim como os alcalinos, podem ter três diferentes intensidades: forte, média e fraca. Para a análise da acidez foi usada a butilamina para a medida do ganho de massa adsorvido após um tempo de contato com o óxido catalisador (FARIAS, 2015).

O maior valor de acidez encontrado foi da amostra de referência (OXHT) calcinada a 600°C. A temperatura de calcinação não influencia na acidez dos óxidos modificados. Assim como a alcalinidade dos óxidos diminuiu com a substituição do magnésio pelos metais divalentes a mesma característica ocorreu na acidez, com exceção da amostra OXHT_Zn10% calcinada a 450 e a 800°C.

O parâmetro B/A é a proporção de sítios catalíticos alcalinos por sítios ácidos, sendo possível identificar se o óxido possui caráter alcalino ou ácido. Os óxidos sintetizados provenientes de hidrotalcita possuem ácidos, salvo algumas exceções, e que aumenta com a maior temperatura de calcinação (800°C).

5.3 TESTE DO POTENCIAL CATALÍTICO DOS ÓXIDOS SINTETIZADOS UTILIZADOS PARA SÍNTESE DE BIODIESEL

As reações de transesterificação foram realizadas a fim de selecionar o melhor óxido catalisador, para isto foram realizados ensaios de síntese de biodiesel com todos os óxidos provenientes das hidromagnesitas e das hidrotalcitas.

5.3.1 Teste Catalítico dos Óxidos Provenientes das Hidromagnesitas

O biodiesel sintetizado com os óxidos provenientes de hidromagnesitas calcinadas em diferentes temperaturas foram quantificados por cromatografia gasosa e os resultados são mostrados na Figuras 39, 40 e 41.

Figura 47: Atividade catalítica (%) dos óxidos provenientes de hidromagnesitas modificadas com diferentes metais divalentes calcinados a 450°C.

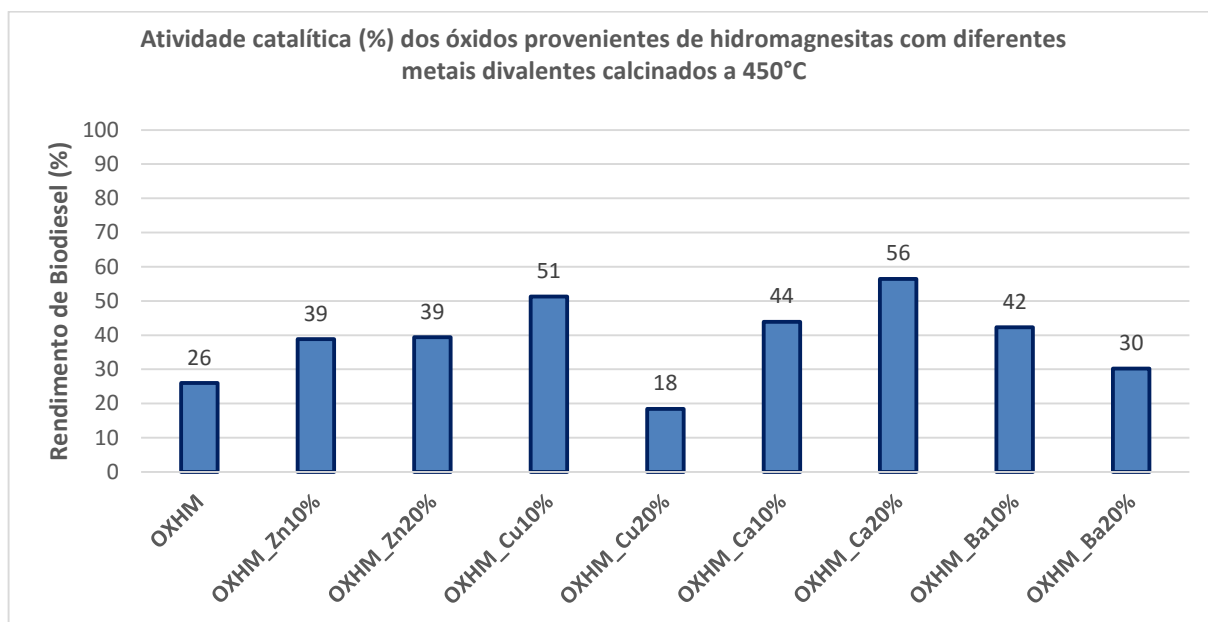


Figura 48: Atividade catalítica (%) dos óxidos provenientes de hidromagnesitas modificadas com diferentes metais divalentes calcinados a 600°C.

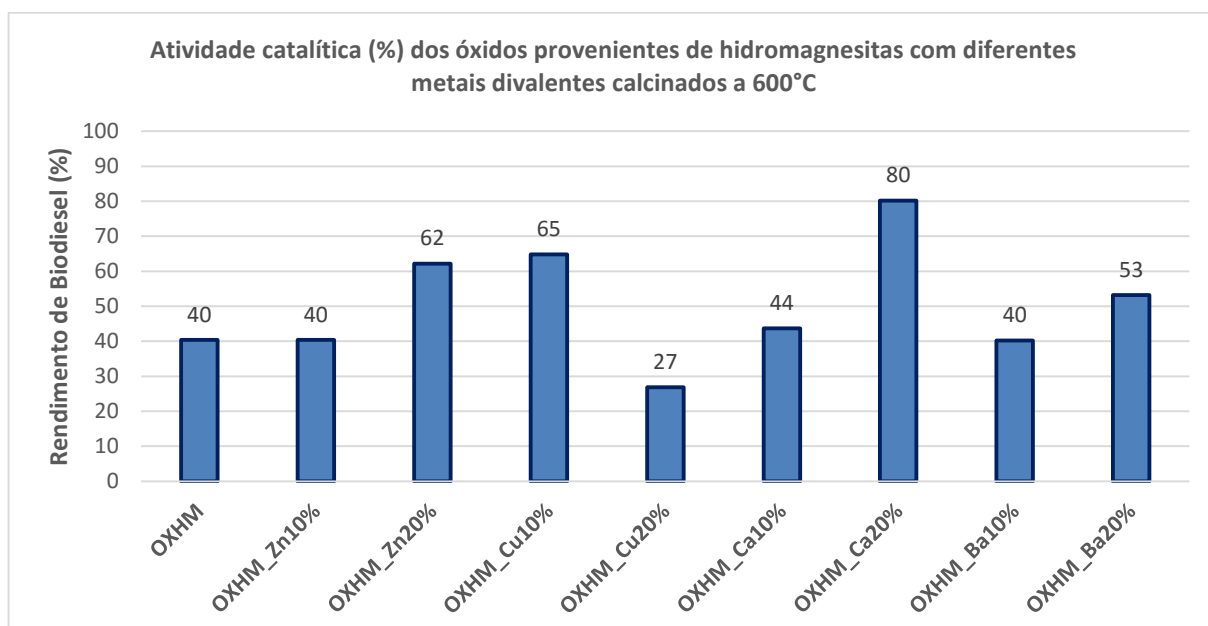
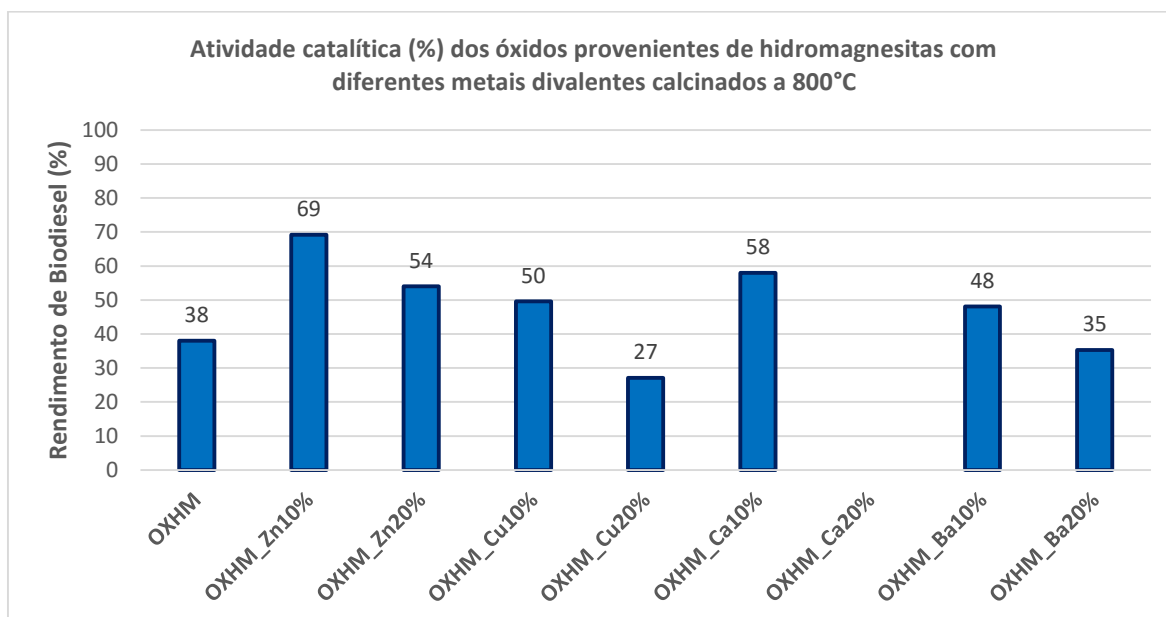


Figura 49: Atividade catalítica (%) dos óxidos provenientes de hidromagnesitas modificadas com diferentes metais divalentes calcinados a 800°C.



Os óxidos catalíticos provenientes de hidromagnesitas mantêm média de rendimento em torno de 45%. O óxido misto proveniente de hidromagnesita modificado com cálcio revelou-se um ótimo catalisador com taxa de conversão de glicerídeos de 80%, além do maior tamanho de cristalito e relação de sítios catalíticos alcalinos/ácidos (REYERO; ARZAMENDI; GANDÍA, 2014). Enquanto que a substituição do magnésio por cobre em excesso (20%) não teve bom rendimento (18,4%).

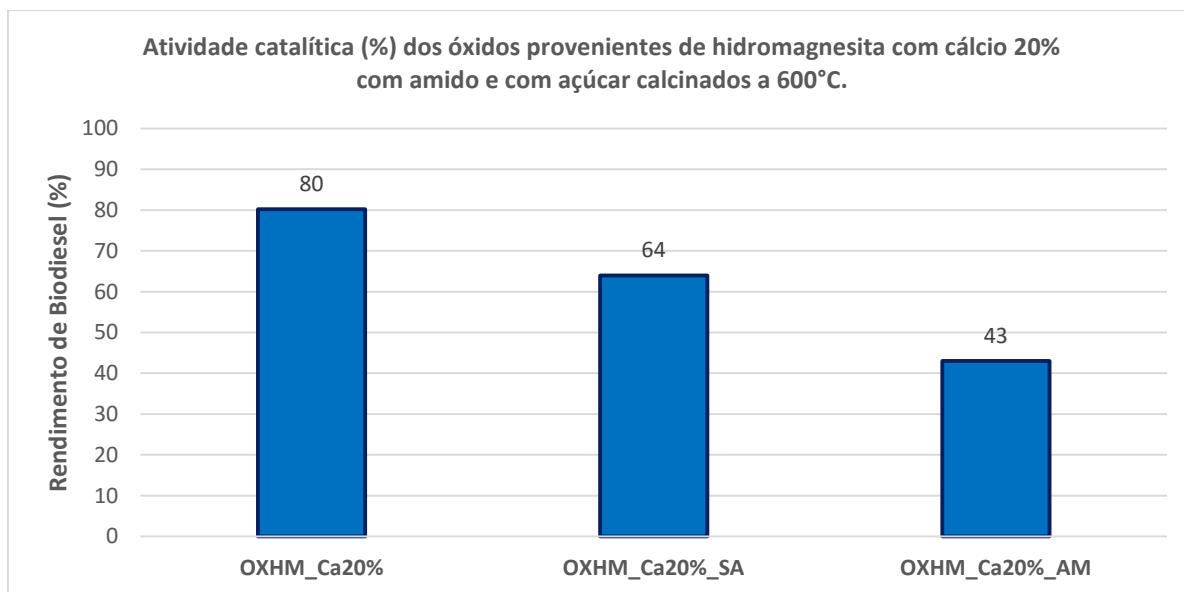
Não há dados de conversão de triglicerídeos para o óxido com cálcio (20%) calcinado a 800°C devido a seu resultado não ser conclusivo.

A amostra OXHM_Ca10% tem a maior área superficial e menor alcalinidade quando calcinada em menores temperaturas (450°C), entretanto quando calcinado a 800°C aumenta-se a quantidade de sítios alcalinos e diminuiu-se a área superficial. Sendo assim, mesmo com a diminuição da área específica há o aumento no rendimento devido ao aumento dos sítios alcalinos.

O aumento da conversão de glicerídeos teve relação direta com o aumento tanto da proporção de cálcio como modificador na estrutura do óxido quanto da temperatura de calcinação, devido a descarbonatação parcial do material e consequente aumento da alcalinidade.

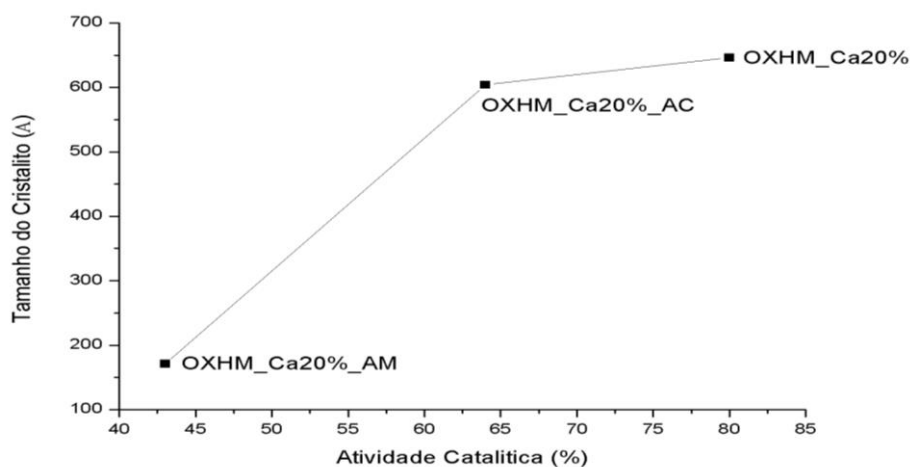
Devido ao maior rendimento alcançado para OXHM_Ca20% calcinada a 600°C foi feita a inserção de sacarose e de amido como materiais bio-modeladores com o intuito do aumento da área superficial e consequentemente os sítios catalíticos presentes na superfície do sólido (Figura 42).

Figura 50: Atividade catalítica (%) dos óxidos provenientes de hidromagnesita modificada com cálcio a 20% com amido e com açúcar calcinados a 600°C.



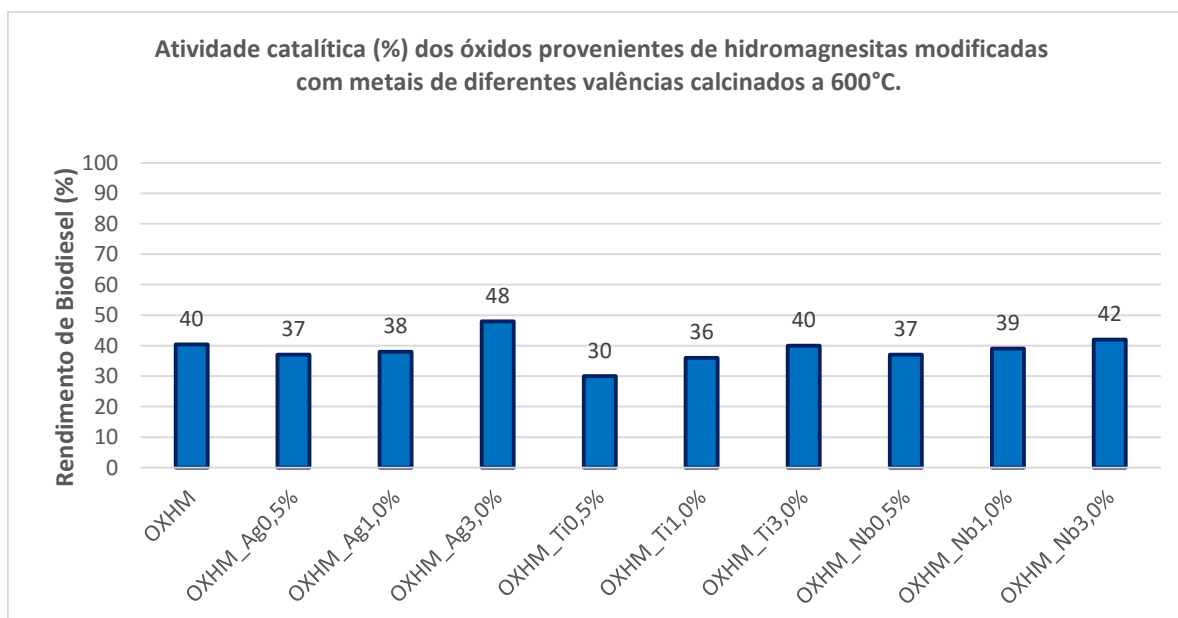
A inserção dos bio-modeladores (sacarose e amido) no óxido modificado com cálcio (20%) resultou na queda da atividade catalítica (25 e 50%, respectivamente). A capacidade de conversão deste tipo de óxido está ligada diretamente ao tamanho do cristalito que diminuiu com a adição dos modelados essas estruturas, exemplificado na Figura 43.

Figura 51: Influência do modelador no tamanho do cristalito e na atividade catalítica do óxido modificado com cálcio (20%).



Os óxidos catalisadores também foram modificados com metais de diferentes valências com o intuito de verificar o impacto que essas mudanças geram na atividade catalítica desses óxidos na reação de transesterificação (Figura 44).

Figura 52: Atividade catalítica (%) dos óxidos provenientes de hidromagnesitas modificados com metais de diferentes valências calcinados a 600°C.



Os óxidos catalíticos provenientes de hidromagnesitas modificados com metais de diferentes valências tiveram uma média de rendimento de 40%, sendo a amostra modificada com prata (3,0%) que alcançou a maior conversão de ácidos graxos (48%). A inserção de outros metais com valências diferentes de dois não alcançou o objetivo de melhora no rendimento da reação de transesterificação mantendo a taxa de conversão próxima da amostra de referência (MgO) que foi de 40%. As amostras com titânio e nióbio tiveram seu rendimento catalítico proporcional ao tamanho do cristalito do óxido, enquanto as amostras com prata não puderam ser correlacionadas com algum dos parâmetros de caracterização.

5.3.2 Teste Catalítico dos Óxidos Provenientes de Hidrotalcitas

O biodiesel sintetizado com os óxidos provenientes de hidrotalcitas calcinados em diferentes temperaturas foram quantificados por cromatografia gasosa e os valores calculados são mostrados nas Figuras 45, 46 e 47.

Figura 53: Atividade catalítica (%) dos óxidos provenientes de hidrotalcitas modificadas com diferentes metais divalentes calcinados a 450°C.

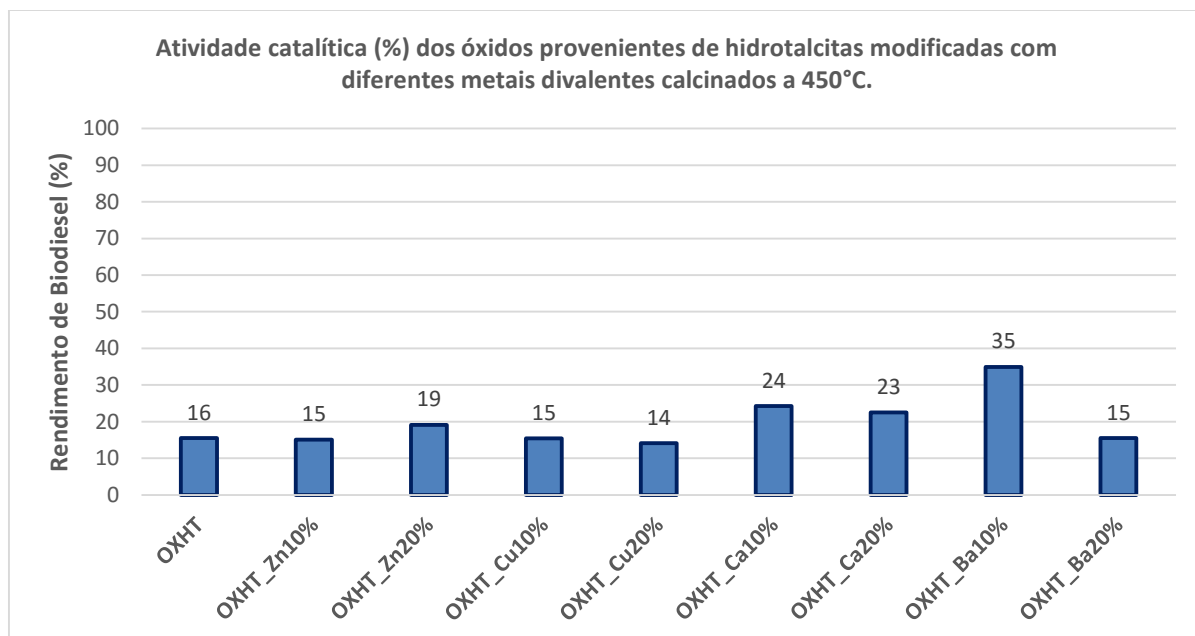


Figura 54: Atividade catalítica (%) dos óxidos provenientes de hidrotalcitas modificadas com diferentes metais divalentes calcinados a 600°C.

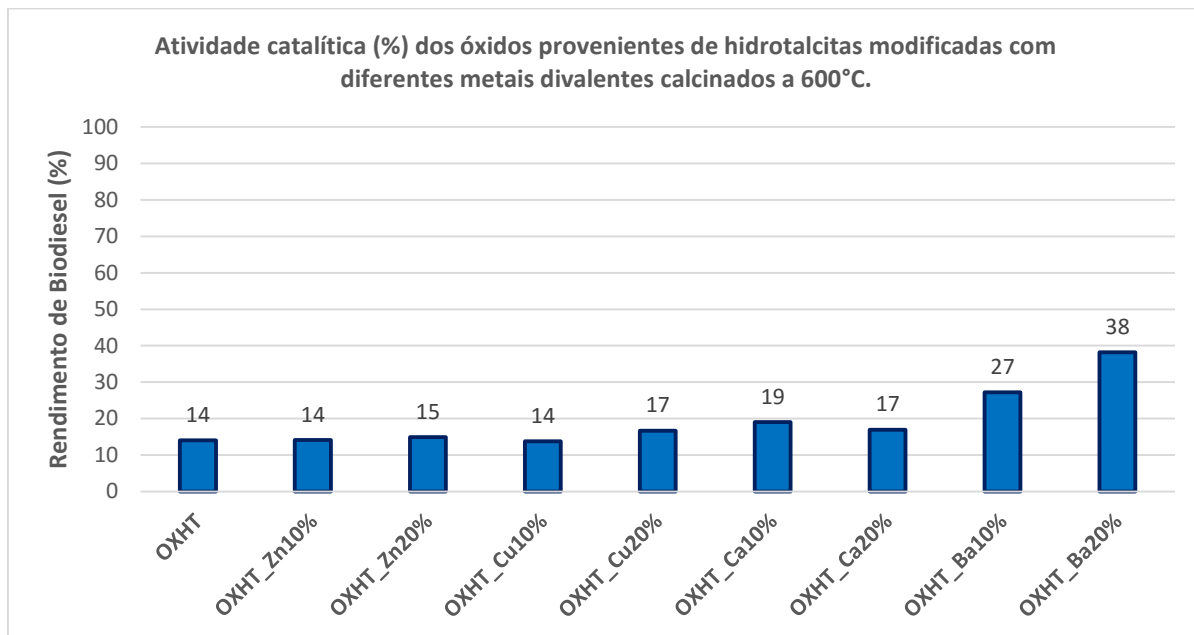
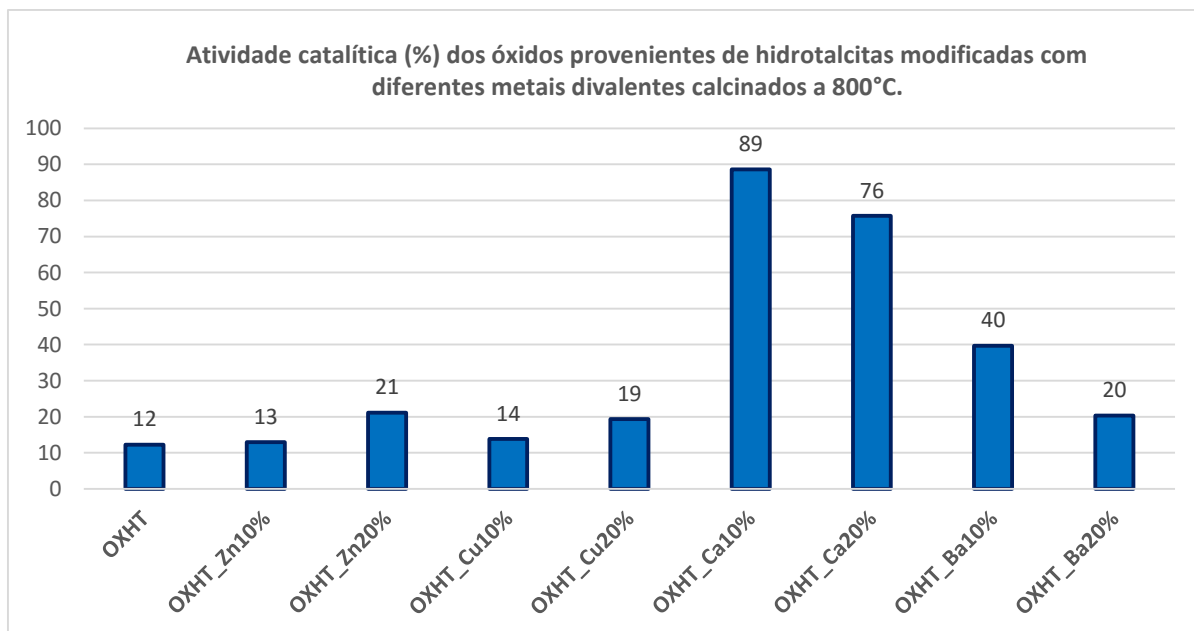


Figura 55: Atividade catalítica (%) dos óxidos provenientes de hidrotalcitas modificadas com diferentes metais divalentes calcinados a 800°C.



Os óxidos catalíticos provenientes de hidrotalcitas mantiveram média de rendimento por volta de 20%. O óxido modificado com cálcio, assim como no tópico 5.3.1, revelou-se um ótimo sistema catalítico com taxa de conversão de glicerídeos de

89%, enquanto que a modificação com os outros metais divalentes não obtiveram rendimentos consideráveis.

O elevado rendimento atingido pelo óxido binário com cálcio ocorreu a 800°C devido a sua descarbonatação parcial. A alta temperatura culminou no surgimento de sítios catalíticos alcalinos os quais foram responsáveis por uma conversão sete vezes maior que o óxido de referência. O aumento na proporção de cálcio na estrutura na hidrotalcita diminuiu não só a alcalinidade do material, mas também sua atividade catalítica.

As amostras modificadas com zinco e com cobre mesmo tendo as maiores áreas superficiais não demonstraram nenhuma influência na conversão de biodiesel.

6. CONCLUSÕES

O método da co-precipitação mostrou-se adequado para a obtenção de óxidos catalíticos provenientes tanto de hidromagnesitas quanto de hidrotalcitas modificadas tendo suas estruturas confirmadas por difração de raios x e análise termogravimétrica. Os óxidos, provenientes tanto de hidromagnesitas quanto de hidrotalcitas, sintetizados por meio desse método tiveram área superficial específica maior que a literatura.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho mostrou bandas características da composição de hidromagnesitas e de hidrotalcitas, que diminuíram conforme o aumento da temperatura de calcinação.

As modificações nas estruturas das hidromagnesita (maior quantidade de sítios catalíticos alcalinos) e hidrotalcitas (maior quantidade de sítios catalíticos ácidos) diminuíram tanto a alcalinidade quanto a acidez do óxido catalisador.

Dentre todas as caracterizações realizadas não foi possível obter uma correlação com a atividade catalítica que correspondesse tanto aos óxidos provenientes de hidromagnesitas quanto aos óxidos provenientes de hidrotalcitas. Entretanto, quantificação do biodiesel por cromatografia gasosa indicou as modificações com cálcio resultaram em boas taxas de conversão de glicerídeos tanto para as hidromagnesitas (substituição de 20%) quanto para as hidrotalcitas (substituição de 10%) de 80 e 88%, respectivamente. Na estrutura da hidromagnesita, mesmo formando fase de segregada, o maior rendimento na reação de transesterificação pode estar relacionado tanto com a relação alcalinidade/acidez quanto com o tamanho do cristalito.

A adição de bio-modeladores aumentou a área superficial do óxido proveniente de hidromagnesita modificada com cálcio (20%), entretanto diminuiu consideravelmente o rendimento catalítico.

A dopagem da hidromagnesita com metais de diferentes valências resultou em óxidos ordenados, mas com baixo potencial catalítico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PRETÓLEO. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 05 jun. 2015.

ALBUQUEQUER, G. A. Obtenção e Caracterização Físico-química do Biodiesel de Canola (*Brassica napus*). João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 2006. Dissertação de Mestrado.

ARÍZAGA, G. G. C. Modificação Química de Superfícies da Brucita (Hidróxido de Magnésio) e Hidroxinitrato de Zinco com Ácidos Mono e Dicarboxílicos. Curitiba, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2004, Dissertação de Mestrado.

ARIZONA STATE UNIVERSITY. Disponível em: <www.asu.edu>. Acesso em: 27 ago. 2015.

ARMOR, J.N. Catalytic solutions to reduce pollutants. **Catalysis Today**, v.38, p. 163-167, 1997.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5ª ed. Brookman, São Paulo, 2012.

AZÁROFF, L. V.; BUERGUER, M. J. The Powder Method in X-Ray Crystallography McGraw-Hill, 1958.

BADR-MOHAMMADI, M. et al. Synthesis of cubic MgO nanostructure by na easy hydrothermal-calcinations method. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 15, n. 2, p. 88-92, 2014.

BELLUCCI, F. S. Caracterização dielétrica de partículas nanométricas e nanoestruturada de óxido niobato da família tungstênio bronze com estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP - Presidente Prudente, 2009. Dissertação de Mestrado.

BESSE, M. Preparação de Soluções Sólidas Superficiais à Base de Alumina como Catalisadores para a Síntese do Biodiesel Via Rota Etílica. São José do Rio Preto, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2014. Dissertação de Mestrado.

BIRJEGA, R. et al. Rare-earth elements modified hydrotalcites and corresponding mesoporous mixed oxides as basic solid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 288, p. 185-193, 2005.

BRAGA, C. F. G. V.; BRAGA, L. V. Desafios da energia no Brasil: panorama regulatório da produção e comercialização do biodiesel. **Caderno EBAPE.BR**, v. 10, n. 3, p. 751-762, 2012.

BRASIL. Congresso Nacional. **Lei n. 11.097**, 13 de Janeiro de 2005.

CANAKCI, M., VAN GERPEN, J. Biodiesel Production Via Acid Catalysis. Published by the American Society of Agricultural and Biological Engineers, 42, 1203-1210, 1999.

CANDEIA, R. A. et al. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel–diesel blends. **Fuel**, v. 88, n. 4, p. 738-743, 2009.

CARDOSO, L. P.; VALIM, J. V. Competition between three organic anions during regeneration processo of calcined LDH. **Journal of Physics and Chemisthy of Solids**, v. 65, n. 2-3, p. 481-485, 2004.

CASA DAS CIÊNCIAS. Disponível em: <www.wikiciencias.casadasciencias.org>. Acesso em: 05 jun. 2015.

CASTANHEIRA, É. G. et al. Environmental sustainability of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v.65, p.680-691, 2014.

CAVANI, F.; TRIFIRÓ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173-301, 1991.

CHAGAS, L. H. Estudos Estruturais de Hidrotalcitas e Derivados por Difração de Raios X de Policristais. Juiz de Fora, Programa de Pós-graduação em Química: área de concentração Físico-Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, 2010, Dissertação de Mestrado.

CIPOLLI, F. A. Preparação e Caracterização e Catalisadores Baseados em Hidrotalcitas Oligovanadatos Piralizadas. Lorena, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química na Área de Concentração: Processos Catalíticos e Biocatalíticos da Universidade de São Paulo (USP), 2012, Dissertação de Mestrado.

CORDEIRO, C.S. et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, p. 477-486, 2011

CORRÊA, R. R.; PASCHOAL, C. W.; ROCHA, W. A. Caracterização da hexaferrita de bário obtida pelo método cerâmico. **Cerâmica**, v. 59, p. 448-450, 2013.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

CREPALDI, E. L.; PAVAN, C. P.; VALIM, J. B. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxydes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p.64-70, 2000.

CUNHA, V. R. R. et al. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159-171, 2010.

DÁVILA, V. et al. Mixed Mg(Al)O oxides synthesized by the combustion method and their recrystallization to hydrotalcites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, p. 240 – 246, 2008.

DE MULDER, J. The protocolo n Strategic Environmental Assessment: a matter of good governance. **Review of European Community & International Environmental Law**, v. 20, n. 3, p. 232-247, 2011.

DE OLIVEIRA, E. et al. Heats of combustion of biofuels obtained by pyrolysis and by transesterification and of biofuel/diesel blends. **Thermochimica Acta**, v. 450, n. 1, p. 87-90, 2006.

DI COSIMO, J. I.; DÍEZ, V. K.; APESTEGUÍA, C. R. Basic catalysis on MgO: generation, characterization and catalytic properties of active sites. **Catalysis**, v. 26, p. 1-28, 2014.

- FARIAS, A. F. F. et al. Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO₂ supported on bentonite. **Fuel**, v. 160, p. 357-365, 2015.
- FERNANDEZ, A. et al. Procedure to obtain hydromagnesite from a MgO-containing residue. **Kinetic study. Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 3653–3658, 2000.
- GOMES, J. F.; TREMILIOSI-FILHO, G. Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. **Electrocatalysis**, v. 2, n. 2, p. 96-105, 2011.
- HÁJEK, M. et al. Transesterification of rapeseed oil by Mg–Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 160-167, 2015.
- HENRIST, C. et al. Morfological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution. **Journal of Crystal Growth**, v. 249, n. 1-2, p. 321-330, 2003.
- HERRERO, M et al. Stabilization of Co²⁺ in layered double hydroxides (LDHs) by microwave-assisted ageing. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p. 873-884, 2007.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S.R. **Princípios de Análise Instrumental**, 6° ed. Porto Alegre, Bookman, 2009.
- HOLLINGBERY, L. A.; HULL, T. R. The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite - a review. **Thermochimica Acta**, v. 509, p. 1-11, 2010.
- INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA. Disponível em: <www.iea.sp.gov.br>. Acesso em: 07 jul. 2015.
- KLEIN, C.; HURLBUT, J. C. S. **Manual of mineralogy**. 21^a ed. John Wiley & Sons, New York, 1993.
- KLOPROGGE, J. T.; FROST, R.L. Infrared emission spectroscopic study of the thermal transformation of Mg-, Ni-, and Co-hydrotalcite catalysts. **Applied Catalysis A:General**, v. 184, n. 1, p. 61-71, 1999.
- KNOTHE, G. et al. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.
- KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste cooking oils an economical source for biodiesel: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2901-2913, 2006.
- KUMARI, W. Z. L. L. et al. Synthesis, characterization and optical properties of Mg(OH)₂ micro-/nanostructure and its conversion to MgO. **Ceramics International**, v. 35, n. 18, p. 3355-3364, 2009.
- LANFREDI, S. et al. Síntese e Caracterização Estrutural do Niobato de Potássio e Estrôncio com Estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze TTB. **Cerâmica**, 51, 151, 2005.
- LEE, H. V. et al. Transesterification of jatropha oil with methanol over Mg-Zn mixed metal oxide catalysts. **Energy**, v. 49, p. 12-18, 2013.
- LEE, M. H.; PARK D. G. Preparation of MgO with High Surface Area and Modification of Its Pore Characteristics. **Journal of Korean Chemical Society**, v. 24, n. 10, p. 1437-1443, 2003.

LI, Y. et al. Preparation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanorods. **Advanced Materials**, v. 12, n. 1, p. 181-821, 2000.

LIU, Z. S. et al. Application of thermogravimetry and differential scanning calorimetry for the evaluation of CO_2 adsorption on chemically modified adsorbents. **Thermochimica Acta**, v. 602, p. 8-14, 2015.

LIMA, R. J.; et al Taninos Hidrolisáveis em Bixa orellana L. **Química Nova**, 29, 507, 2006.

MA, C. et al. Aldol condensation of acetone over Mg-Al mixed oxides catalyst prepared by a citric acid route. **React Kinet Catal Letter**, v. 98, n. 1, p. 149-156, 2009.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química um Curso Universitário**. 4ª ed. Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 2012. 1 v.

MAZZONE, L. C. A. Produção de monoéster via etanólise por hidrotalcitas termoativadas: síntese e caracterização, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, UFSC – São Carlos, 2011. Dissertação de Mestrado.

MINA, J. et al. Physicochemical characterization of natural and acetylated thermoplastic cassava starch. **Dyna**. V. 78, n. 166, p. 174-182, 2011.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em: <www.webmineral.com>. Acesso em: 27 ago. 2015.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Disponível em: <www.agricultura.gov.br>. Acesso em 07 jul. 2015.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acesso em 08 ago. 2015.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Disponível em: <www.mma.gov.br>. Acesso em: 09 jun. 2015.

MONTEIRO, M.A.F., Investigação Fotoluminescente de Sistemas Contendo Alumina Dopada com Íons Terras Raras: Preparados Pelos Métodos Cerâmico, Combustão e Pechini. São Paulo, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade de São Paulo (USP), 2005. Dissertação de Mestrado.

NETO, P. R. C. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

OCELLI, M. L.; ROBSON, H. E.; **Synthesis of Microporous Materials and Other Microporous Solids**. 1ª ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1992. 2 v.

OZAWA, T. Thermal analysis – review and prospect. **Thermochimica Acta**, v. 355, p. 35-42, 2000.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003.

PINTO, A. C. et al. Biodiesel: An Overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6b, p. 1113-1130, 2005.

PORTAL BRASIL. Disponível em : <www.brasil.gov.br>. Acesso em: 24 jan. 2016.

RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V.; SESHADRI, R. Chemical synthesis of α -cobalt hydroxide. **Materials Research Bulletin**, v. 32, n. 2, p. 271-278, 2000.

REYERO, I.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L. M. Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, p. 1519-1530, 2014.

REZENDE, M. J. C et al. Preparation, characterization and evaluation of Brazilian clay-based catalysts for use in esterification reactions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 7, p. 1209-1215, 2012.

SANTOS, A. F. X. G. Catalisadores Heterogêneos Para a produção de Biodiesel – Metanólise do Óleo de Soja Sobre Hidrotalcitas de Magnésio e Alumínio Modificadas. Lisboa, Pós-graduação em Engenharia do Ambiente da Universidade Técnica de Lisboa, 2007. Dissertação de Mestrado.

SANTOS, S. S.; CORRÊA, J. A. M. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO₃: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. **Cerâmica**, v. 57, p. 274-280, 2011.

SCOTLAND. **Biomass action plan for Scotland**. Edinburgh: Scottish Executive, 2007.

SELVAMANI, T. et al. Rectangular MgO microsheets with strong catalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, p. 853-861, 2011.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, 8^a ed. São Paulo, Thomson, 2006.

SIERRA-FERNANDEZ, A. et al. Synthesis and morpho-structural characterization of nanostructured magnesium hydroxide obtained by a hydrothermal method. **Ceramics International**, v. 40, p. 12285 – 12292, 2014.

SILVA, A. O. S. et al. Acid properties of the HZSM-12 zeolite with different Si/Al ratio by thermo-programmed desorption. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, n. 3, p. 783-791, 2004.

SILVA, C. E. et al. Avaliação de ácido graxo da soja: grão inteiro, casca, cotilédones e hipocótilo. **Embrapa-soja: Documentos**, p. 31-34, 2012.

SILVA, C. L. M. Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol. Campinas, Programa de Pós-graduação em Química Inorgânica da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2005. Dissertação de Mestrado.

SIMANJUNTAK, F. S. H. et al. Surfactant-assisted synthesis of MgO: Characterization and catalytic activity on the transesterification of dimethyl carbonate with glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 484, p. 33-38, 2014.

SIMONETTI, E. A. N. Óxidos mistos como catalisadores heterogêneos para reações de transesterificação do óleo de soja com etanol e metanol, Programa de Pós-graduação em

Engenharia Química da Escola de Engenharia Química de Lorena, USP – Lorena, 2011. Dissertação de Mestrado.

SOARES, B. D. Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química, UFU – Uberlândia, 2007. Dissertação de Mestrado.

UNIÃO DOS PRODUTORES DE BIOENERGIA. Disponível em: <www.udop.com.br>. Acesso em 29 jun. 2015.

VIEIRA, E. G. et al. Síntese pelo método da co-precipitação e caracterização estrutural do tungstato de cálcio com estrutura do tipo scheelita. **Cerâmica**, v. 59, p. 417 – 425, 2013.

WYPYCH, F.; ARÍZAGA, G. G. C. Intercalação e funcionalização da brucita com ácidos carboxílicos. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 24-29, 2005.

XU, B.; PODUSKA, K. M. Linking crystal structure with temperature sensitive vibrational modes in calcium carbonate minerals. **Royal Society of Chemistry**, v. 16, p. 17634-17639, 2014.

ZABETI M.; WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 770-777, 2009.

ZELATI, A.; AMIRABADIZADEH, A.; KOMPANY, A. Preparation and characterization of barium carbonate nanoparticles. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 2, n. 4, p.299-303, 2011.

ZHANG, D. et al. Simulation of magnesium hydroxide surface and interface. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 612, p. 315-322, 2014.