

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 25/08/2017.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

JESSIKA DE SOUZA ROSSI

Influência de elementos terras raras nas propriedades catalíticas de
óxidos derivados de hidrotalcitas para produção de biodiesel etílico

São José do Rio Preto
2016

JESSIKA DE SOUZA ROSSI

Influência de elementos terras raras nas propriedades catalíticas de
óxidos derivados de hidrotalcitas para produção de biodiesel etílico

Dissertação apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, 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. Mauricio Boscolo

Co-orientador: Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti

São José do Rio Preto

2016

Rossi, Jéssika de Souza.

Influência de elementos terras raras nas propriedades catalíticas de óxidos derivados de hidrotalcitas para produção de biodiesel etílico / Jéssika de Souza Rossi. -- São José do Rio Preto, 2016

75 f. : il., tabs.

Orientador: Maurício Boscolo

Coorientador: Diogo Paschoalini Volanti

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

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

CDU – 546

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

JESSIKA DE SOUZA ROSSI

Influência de elementos terras raras nas propriedades catalíticas de
óxidos derivados de hidrotalcitas para produção de biodiesel etílico

Dissertação apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista —Júlio de Mesquita Filho, Câmpus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Boscolo

Co-orientador: Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti

Comissão Examinadora

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

Prof. Dr. Altair Benedito Moreira
UNESP – São José do Rio Preto

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
UFMA – São Luís

São José do Rio Preto

25 de fevereiro de 2016

*Dedico essa conquista aos meus pais (in
memorian), que apesar das suas dificuldades e
simplicidade sempre me apoiaram a estudar.*

Obrigado por tudo, amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por mais essa conquista, pela sabedoria concedida em todas as situações desse caminho de aprendizado.

Agradeço à toda a minha família, em especial a minha avó Maria, pelo apoio, compreensão e esforços durante esses anos que permitiram que essa etapa fosse concluída.

Ao Profs. Drs. Maurício Boscolo pela oportunidade, orientação e confiança em mim depositada. E ao Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti pelo amparo nesse projeto.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (processo FAPESP 2014/20504-6) pela bolsa e auxílio financeiro.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela bolsa de incentivo a pesquisa.

Aos meus grandes amigos Adriano Maioralli, Naiara Cantão, Amanda Coto, Danielly Pereira Garcia, Jéssica Coelho, Carina Rodrigues, Natália Faraguti e grupo Júbilo por toda ajuda e motivação.

Aos meus amigos de laboratório Daniela (técnica), Adônis, Marcelo, Pâmela, Janaína, Júnior, Bianca, Marcos e Olavo pelos ótimos momentos de risadas com vocês.

RESUMO

Em crescente produção nacional, a síntese de biodiesel industrial ocorre por transesterificação na presença de catalisadores homogêneos alcalinos. Embora esse processo apresente elevado rendimento, as etapas adicionais de purificação do produto e a possibilidade de ocorrer saponificação fazem com que novas formas de produção desse biocombustível sejam desenvolvidas, como, por exemplo, empregando a catálise heterogênea. Dentre os materiais estudados, proponentes à função de catalisadores, tem-se os óxidos mistos de magnésio e alumínio, provenientes da calcinação das hidrotalcitas, que podem ser dopados com diferentes metais, melhorando sua atividade catalítica. O presente trabalho teve como objetivo principal o estudo das características de óxidos mistos provenientes de hidrotalcitas a partir de suas dopagens com lantanídeos. Sendo assim, a discussão dos resultados foi dividida em dois capítulos. O Capítulo 2 apresenta os efeitos que os íons La, Ce e Lu, nas quantidades de 1,0 e 2,0% em mol, promoveram sobre as propriedades físico-químicas das hidrotalcitas e sobre a atividade catalítica dos óxidos na produção de biodiesel. A reação de transesterificação foi realizada com óleo de soja e etanol (proporção 1:20 m/m óleo/etanol) e 20% de catalisador (massa do catalisador/massa de óleo), a 120°C por 14 horas. Os óxidos dopados com 1,0% apresentaram rendimentos superiores a aqueles dopados com 2,0%, sendo MgAl_2La e MgAl_2Lu os que apresentaram maiores rendimentos, com 80 e 84%, respectivamente. No Capítulo 3, é relatado o efeito que a utilização de energias de alta-frequência, como as micro-ondas e ultrassom, provocou na estrutura, textura e na qualidade dos cristais dos sólidos obtidos. Sendo assim, três séries de hidrotalcitas com 5,0% em mol de lantanídeos (La, Ce, Yb, Lu) foram preparadas por coprecipitação (síntese convencional), coprecipitação assistida por ultrassom e coprecipitação seguida de tratamento com micro-ondas. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR) e análise da área superficial específica por adsorção de N_2 . Para os sólidos envolvendo La e Ce, íons com grandes raios, houve formação de fase segregada. No entanto, o uso de ultrassom e micro-ondas apresentaram mudanças significativamente na estrutura do material, indicando melhoras na inserção desses metais na rede lamelar das hidrotalcitas, além de aumento na área superficial dos óxidos.

Palavras-chave: hidrotalcita; óxidos mistos; biodiesel; lantanídeos; catálise heterogênea.

ABSTRACT

On increasing national production, the industrial biodiesel synthesis occurs by transesterification in the presence of alkaline homogeneous catalysts. Although this process presents high yield, additional steps of purification of the product and the possibility to occur saponification make new ways of biofuels production are developed, such as heterogeneous catalysis. Among the studied materials for catalysts function there are mixed oxides of magnesium and aluminum from hydrotalcites calcination which may be doped with various metals to improve their catalytic activity. This paper aimed to study the mixed oxide characteristics from hydrotalcites doped with lanthanides. Thus, the discussion of the results were divided into two chapters. The chapter 2 shows the effects of the ions La, Ce and Lu in the amount of 1.0 to 2.0% promoted on the physicochemical properties of the hydrotalcites and the catalytic activity of the oxides in the production of biodiesel. The transesterification reaction was carried out using soybean oil and ethanol (ratio 1:20 w/w oil/ethanol) and catalyst 20% (mass catalyst/oil mass) at 120°C for 14 hours. The oxides doped with 1.0% had higher income than ones doped with 2.0%, and MgAl_1La MgAl_1Lu being the highest yields with 80 and 84%, respectively. In the Chapter 3 is reported the effect that the use of high-frequency energy such as microwaves and ultrasound have led to the structure, texture and quality of the crystals of solids. Thus, three series of hydrotalcites with 5.0% lanthanides (La, Ce, Yb, Lu) were prepared by co-precipitation (conventional synthesis) co-precipitation assisted by ultrasound and co-precipitation followed by treatment with microwave. The materials were characterized by the X-ray diffraction (XRD), the infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and the analysis of the specific surface area by N_2 adsorption. For the solids that involve La and Ce, large radius ions, there was segregated phase formation, however, the use of ultrasound and microwaves significantly improved the insertion of these metals lamellar lattice of hydrotalcites, beyond the increase of the surface area of the oxides.

Keywords: hydrotalcite; mixed oxides; biodiesel; lanthanides; heterogeneous catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de transesterificação de triglicerídeos.	19
Figura 2. Fontes de ácidos graxos para produção de biodiesel no Brasil (nov/2015)	20
Figura 3. Mecanismo para transesterificação de triglicerídeo em meio alcalino.	22
Figura 4. Mecanismo para transesterificação de triglicerídeo em meio ácido.	22
Figura 5. Comparação entre brucitas e hidrotalcitas.	24
Figura 6. Esquema da formação de óxido misto proveniente da calcinação de hidrotalcita.	28
Figura 7. Aplicações de hidrotalcitas em diversas áreas.	31
Figura 8. Mecanismo catalítico de sólidos contendo sítios ácidos e básicos de Lewis pela formação de alcóxidos (A) ou pela ativação da carbonila (B).	32
Figura 9. Difrátogramas de raios X para as HTs dopadas com lantanídeos.	49
Figura 10. Efeito da variação do raio iônico no tamanho do cristalito.	51
Figura 11. Difrátogramas para os óxidos mistos provenientes das hidrotalcitas dopadas com lantanídeos.	51
Figura 12. Perfil termogravimétrico para as séries de hidrotalcitas estudadas.	54
Figura 13. Espectros de FTIR-ATR das amostras de hidrotalcitas.	55
Figura 14. Rendimentos catalíticos obtido nas reações de transesterificação para produção de biodiesel.	56
Figura 15. Estrutura de uma hidrotalcita	62
Figura 16. Esquema da síntese de HT assistida com ultrassom.	65
Figura 17. Difrátogramas de raios X para as séries de síntese das HTs. Em (A) Série da síntese convencional; (B) série da síntese com ultrassom e (C) série da síntese com micro-ondas.	69
Figura 18. Difrátogramas dos óxidos mistos provenientes das HTs dopadas com lantanídeos e sintetizadas por (A) Síntese Convencional; (B) Ultrassom e (C) Micro-ondas.	69
Figura 19. Espectros de FTIR-ATR das HTs estudadas. (A) Síntese convencional; (B) síntese com ultrassom e (C) síntese com micro-ondas.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação das formas de produção de biodiesel discutidas na literatura. ..	21
Tabela 2. Formas de síntese de hidrotalcitas descritas na literatura.	26
Tabela 3. Relação dos elementos denominados terras raras.	33
Tabela 4. Dados cristalográficos das hidrotalcitas.	50
Tabela 5. Parâmetro de célula (a), Tamanho do cristalito (D) e Área superficial específica (SBET) para os óxidos mistos.	52
Tabela 6. Variação de massa total (Δm_T) e para os dois eventos (Δm_1 e Δm_2) das hidrotalcitas dopadas com Ln.	53
Tabela 7. Parâmetros de rede das hidrotalcitas.	70
Tabela 8. Dados cristalográficos para os óxidos dopados com lantanídeos.	70
Tabela 9. Área superficial específica dos óxidos sintetizados estudados.	72

LISTA DE ABREVIações

HT	Hidrotalcita
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
Ln	Lantanídeos
FTIR – ATR	Espectrofotometria no infravermelho por Transformada de Fourier – Reflectância total atenuada
US	Ultrassom
MO	Micro-ondas
Ox	Óxido
S _{BET}	Área superficial Específica
GC-FID	Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama
TGA	Análise Termogravimétrica
XRD	Difração de Raios X
d	Espaçamento basal

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. CAPÍTULO I : <i>Revisão bibliográfica</i>	16
2.1 INTRODUÇÃO.....	17
2.2 BIODIESEL	18
2.3 TIPOS DE CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	20
2.3.1 Catálise homogênea	21
2.3.2 Catálise heterogênea	23
2.4 HIDROTALCITA	24
2.5 MÉTODOS DE SÍNTESE PARA HIDROTALCITAS.....	25
2.5.1 Coprecipitação ou método sal-base	27
2.5.2 USo de radiação micro-ondas e de ultrassom no preparo de HT.....	29
2.6 APLICAÇÕES DE HIDROTALCITAS	31
2.7 ELEMENTOS TERRAS RARAS.....	32
2.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	34
2.8.1 Análise termogravimétrica.....	34
2.8.2 Difração de raios X	35
2.8.3 Espectroscopia de infravermelho	36
2.8.4 Análise da área superficial específica.....	36
2.9. REFERÊNCIAS	38
3. CAPÍTULO II : <i>Síntese, caracterização e avaliação do potencial catalítico de óxidos derivados de hidrotalcitas dopadas com lantanídeos (La, Ce, Lu) na produção de biodiesel etílico</i>	43
3.1. INTRODUÇÃO	44
3.2. MATERIAL E MÉTODO	46
3.2.1 PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS.....	46
3.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	47
3.2.3 TESTE CATALÍTICO	47
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
3.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS	48
3.3.1.1 Difração de raios X (DRX)	48
3.3.1.2 Análise térmica.....	53
3.3.1.3 Espectroscopia de infravermelho	54
3.3.2 TESTE CATALÍTICO	55
3.4. CONCLUSÃO.....	57
3.5. REFERÊNCIAS	58
4. CAPÍTULO II : <i>Influência de ondas ultrassônicas e micro-ondas na síntese e tratamento de hidrotalcitas e de seus óxidos</i>	61
4.1. INTRODUÇÃO	62

4.2. MATERIAL E MÉTODOS	64
4.2.1 SÍNTESE DOS SÓLIDOS POR COPRECIPITAÇÃO	64
4.2.2 SÍNTESE DE HTS POR COPRECIPITAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM	64
4.2.3 TRATAMENTO HIDROTÉRMICO EM MICRO-ONDAS.....	66
4.2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS.....	66
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	67
4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	71
4.3.3 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	72
4.4. CONCLUSÃO.....	73
4.5. REFERÊNCIAS	74

1. INTRODUÇÃO

Sendo a matriz energética atual fortemente dependente dos combustíveis fósseis, os biocombustíveis se apresentam como boas alternativas para as possíveis crises econômicas e o cuidado com o meio ambiente.

No Brasil, os biocombustíveis mais usados são etanol e o biodiesel. Em 2014, o país se posicionou, juntamente com a Alemanha, como segundo maior produtor de biodiesel com 3,4 milhões de m³ e uma distribuição regional de produção que destaca o Centro-Oeste com 43,8% e o Sul com 37%. Com relação a demanda, o país foi o segundo maior consumidor de biodiesel em 2014 (3,4 milhões de m³) e até novembro de 2015 apresentava consumo de 3,6 milhões de m³ (BRASIL, 2015).

Em 2005, foi introduzido no país O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) que busca promover ação estratégica no que se refere ao desenvolvimento do mercado de biodiesel considerando as características técnicas, econômicas, sociais e ambientais. As principais medidas adotadas para isso estão dispostas na lei 11.097/05 (BRASIL, 2005) e concede isenções de impostos aos produtores que incluem a agricultura familiar na sua cadeia produtiva como forma de redução das desigualdades regionais, comercializa o biodiesel através dos leilões de menor preço entre produtores e a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), além de exigir a adição de biodiesel ao diesel mineral, tendo sido estipulada a obrigatoriedade da mistura em um percentual mínimo de 2% (B2) até janeiro de 2008 e B5 até janeiro de 2013. Como resposta da rápida ascensão de produção o B5 foi antecipado em 3 anos, se tornando obrigatório em janeiro de 2010, e já é encontrada a mistura B7 desde novembro de 2014, tornando o programa bem sucedido (PRADO, 2015).

Nesse cenário, o desenvolvimento de novas pesquisas para produção do biocombustível se torna propício. A idéia do trabalho aqui descrito consistiu na produção de biodiesel etílico por catálise heterogênea, rompendo com o método de produção mais aplicado, a catálise alcalina homogênea com utilização de metanol. O estudo propôs verificar os efeitos dos elementos terras raras como dopantes de óxidos mistos provenientes de hidrotalcita, objetivando a produção de biodiesel a partir de óleo de soja e etanol.

O trabalho aqui apresentado foi dividido em três capítulos, sendo o primeiro referente a revisão bibliográfica do assunto. Os objetivos, a metodologia e os resultados obtidos foram divididos em dois artigos a serem apresentados nos Capítulos II e III.

No Capítulo II, foi dado o enfoque na síntese e caracterização de óxidos derivados de hidrotalcitas dopadas com La, Ce e Lu conferindo sua viabilidade como proponentes a catalisadores para produção de biodiesel etílico com óleo de soja.

Já no Capítulo II, o enfoque foi estudar o efeito que energias de alta-frequência, ultrassom e micro-ondas, provocam sobre as propriedades estruturais e de textura de hidrotalcitas dopadas com lantanídeos e de seus respectivos óxidos.

Os artigos apresentados ainda não foram publicados e suas configurações finais se adequarão aos padrões das revistas de interesse.