



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO Nº 117

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL
HIDROTALCITA-HIDROXIAPATITA E SUA APLICAÇÃO NA
REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**

Dissertação apresentada por:

PATRÍCIA MAGALHÃES PEREIRA

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Martins Côrrea (UFPA)

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Elizabeth Maria Soares Rodrigues (UFPA)

**BELÉM
2016**



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL
HIDROTALCITA-HIDROXIAPATITA E SUA APLICAÇÃO NA
REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**

TESE APRESENTADA POR
PATRÍCIA MAGALHÃES PEREIRA

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutora em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.**

Data de Aprovação: 28 / 11 / 2016

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
(Orientador-UFPA)

Prof.^a Dr.^a Ana Áurea Barreto Maia
(Membro-UFPA)

Prof. Dr. Luis Adriano Santos do Nascimento
(Membro-UFPA)

Prof. Dr. José Manuel Rivas Mercury
(Membro-IFMA)

Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica
(Membro – UFPA)

Dados Internacionais de Catalogação de Publicação (CIP)
Biblioteca do Instituto de Geociências/SIBI/UFPA

Pereira, Patricia Magalhães, 1984 -

Síntese e caracterização do material hidrotalcita-hidroxiapatita
e sua aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja /
Patricia Magalhães Pereira. – 2016.

xix, 75 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: José Augusto Martins Corrêa

Coorientadora: Elizabeth Maria Soares Rodrigues

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de
Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e
Geoquímica, Belém, 2016.

1. Hidróxidos duplos lamelares. 2. Hidroxiapatita. 3.
Transesterificação. 4. Óleo de soja. I. Título.

CDD 22. ed. 660.284235

Dedico este trabalho a duas grandes mulheres:
Sr^{as} Rosete e Zuleide de Magalhães, minhas mães.
Aos meus pais: Roberto Rodrigues e Francisco Ferreira, ao
meu marido Sergio Silva e ao meu filho Eduardo Silva.

AGRADECIMENTOS

À Deus por toda força espiritual que me move ao longo do caminho.

Aos meus pais Rosete Magalhães, Zuleide Ferreira, Roberto Rodrigues e Francisco Ferreira, por toda incansável ajuda em todos os momentos da minha vida.

Ao meu marido Sergio Silva que contribuiu com todo seu amor e compreensão nos dias difíceis e tortuosos, e ao meu filho Eduardo Silva por ter sido um presente durante o desenvolvimento do doutorado, foram meus pilares de força para superar mais esse desafio.

À toda minha família que direta ou indiretamente me fizeram refletir em muitos momentos e me ajudaram a ter empenho na realização dessa etapa.

A meu orientador Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa por toda orientação e reflexão ao longo dessa jornada.

A minha co-orientadora Prof^a. Dra. Elizabeth Rodrigues por toda confiança e amizade ao longo de todos esses anos.

Aos técnicos pertencentes ao Instituto de Geociência, em especial ao Natalino Siqueira e a Leila Lopes, e todos os demais que contribuíram nesta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Emmerson Costa e ao Prof. Dr. Adriano Nascimento, do Laboratório de Catálise e Oleoquímica (UFPA), em especial a Natasha Coral pela ajuda nas análises.

Ao Laboratório de Cosméticos (Farmácia - UFPA) pelo auxílio nas análises de FTIR.

Ao Prof. Dr. Claudio Lamarão, do Laboratório de Microanálises pela realização as análises de MEV/EDS.

Ao Prof. Dr. Rômulo Angélica e aos alunos do Laboratório de Raios-X, Instituto de Geociências (UFPA), por todas as análises de DRX, assim como ao Laboratório de Difração de Raios-X, pertencente ao programa de pós graduação da Física.

Ao colega Geilson Alcântara pela ajuda com as análises de RMN¹H.

Ao Laboratório de materiais cerâmicos (UFMG), em especial ao colega Eduardo Nunes pela colaboração com análises de BET/BHJ.

A universidade Federal do Pará e ao Programa de Pós Graduação em Geoquímica e Geologia. Aos meus amigos Elaine dos Reis, Magnólia Magno, Patricia Fonseca e Rodrigo Modesto por estarem em minha vida ao longo dos anos e terem contribuído de forma direta na realização desse trabalho.

Ao grupo das “Casamigas” que me deram apoio e infinitas horas de conversas e tiveram um papel fundamental no desenvolvimento desta tese.

Aos amigos Liliane Silva, Tiago Barros e Henrique Brasil por toda ajuda no desenvolvimento das análises e por todas as conversas animadas que tivemos.

Aos meus irmãos Rogério Ferreira e Claudia Gomes por me darem sempre força nos momentos que precisei.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de Doutorado

Meu profundo agradecimento e gratidão a todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho. Meu muito obrigada!

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez” (George Bernad Shaw).

RESUMO

O desenvolvimento de novos materiais com propriedades distintas (ácido-base, compósitos, híbridos, entre outros) aliado em um único produto podem apresentar um desempenho relevante quanto à aplicação em processos de catálise. A hidrotalcita caracterizada por possuir alta área superficial e caráter básico, e a hidroxiapatita por possuir capacidade de troca iônica e caráter anfótero, podem ser sintetizadas como único material com potencial catalítico para a reação de transesterificação do óleo de soja, esta coexistência de fases em um único material representa uma nova forma de síntese com a vantagem de utilizar uma rota eficiente, de baixo custo e com diminuição no processo energético. Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho é a síntese do material HT-HAp utilizando o método de co-precipitação e homogeneização em banho ultrassônico (2h/40°C), pH =10, envelhecimento (24h), filtragem e secagem (24h/80°C). Os materiais foram sintetizados variando a razão molar Mg/Al = 3, 1 e 0,33 e mantendo a razão Ca/P = 1,67. Para efeito de comparação foram sintetizados os materiais HT e HAp e calcinado o material com razão Mg/Al = 3 à temperaturas de 500 °C e 900 °C. Os ensaios catalíticos foram realizados nas seguintes condições reacionais: Tempo (4h), Temperatura (180°C), razão óleo: álcool (1:12) e 2,5% p/p do material. A caracterização físico química foi realizada por diferentes técnicas analíticas: Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise química por EDS, Análise Térmica (TGA/DTA), Análise Superficial (BEHT/BHJ). A atividade catalítica foi analisada pela aplicação dos testes de Hammett (Qualitativa e Quantitativo) e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H). O espectro de DRX apresentou os planos basais típicos da fase HT (003) (006) (009) (110) (113) e da fase HAp (002) (211) (300) (202) (213) (222), na razão Mg/Al = 1 e 0,33 houve o aparecimento da manasseita, polítipo da hidrotalcita. Os parâmetros de rede e o Volume da cela unitária calculados foram característicos das fases identificadas. A HT e HAp apresentaram morfologia lamelar e granular, e nos materiais HTHAp há presença de ambas as formas. As fases HT e HAp presentes nos materiais HTHAp apresentaram razões catiônicas de Mg/Al $\sim$ 2 e Ca/P $\sim$ 1,5, respectivamente. O espectro FTIR registrou as bandas características da HT e da HAp (OH^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} e a H_2O). Os materiais apresentaram eventos de perda de massa endotérmico, com aparecimento de picos

exotérmicos no material 0,33HTHAp, foram registados os eventos de desidratação, desidroxilação e descarbonatação. Os materiais apresentaram caráter básico na faixa de pK_{BH} entre 6,8 e 9,8. Todos os materiais apresentaram a conversão do óleo de soja em mono ésteres (biodiesel) e no material 1HTHAp foi registrada a melhor taxa de conversão (70%).

Palavras-chave: Hidrotalcita, Hidroxiapatita, Transesterificação, Óleo de Soja.

ABSTRACT

The development of new materials with different properties (acid-base, composites, hybrids, among others) allied in a single product can present a relevant performance regarding the application in catalysis processes. The hydrotalcite characterized by high surface area and basic character, and hydroxyapatite because of its ion exchange capacity and amphoteric character, can be synthesized as the only material with catalytic potential for the transesterification reaction of soybean oil. This coexistence of phases in a single material represents a new form of synthesis with the advantage of using an efficient route, low cost and with a decrease in the energy process. In this context, the general objective of this work is the synthesis of the HT-HAp material using the co-precipitation and homogenization method in ultrasonic bath (2h / 40 ° C), pH = 10, aging (24h), filtration and drying (24h/80 ° C). These materials were synthesized varying the molar ratio Mg / Al = 3, 1 and 0.33 and maintaining the Ca / P = 1.67 ratio. For comparison purposes the HT and HAp materials were synthesized and the material with a Mg / Al = 3 ratio was calcined at temperatures of 500 ° C and 900 ° C. The catalytic tests were performed under the following reaction conditions: Time (4h), Temperature (180 ° C), oil: alcohol ratio (1:12) and 2.5 % w/w material. The chemical physical characterization was performed by different analytical techniques: X-ray diffraction (XRD), Infrared Region Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), EDS chemical analysis, Thermal Analysis (TGA / DTA) and Superficial Analyses (BEHT / BHJ). The catalytic activity was analyzed by the Hammett (Qualitative and Quantitative) and Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (^1H NMR) tests. The XRD spectrum showed the typical basal planes of the HT phase (003), (009), (110) and (113) of the phase HAp (002) (211) (300), (202), (213), (222), in the Mg / Al = 1 ratio and 0.33, there was the appearance of the manasseite, a hydrotalcite politype. The cell parameters and unit cell volume calculated were characteristic of the identified phases. The HT and HAp presented lamellar and granular morphology, and in the HTHAp materials, there is presence of both forms. The HT and HAp phases present in HTHAp materials presented cationic ratios of Mg / Al = 2 and Ca / P $\sim$ 1.5, respectively. The FTIR spectrum recorded the characteristic bands of HT and HAp (OH^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} and H_2O). The materials presented events of loss of endothermic mass, with appearance of peaks exotherm in the 0.33HTHAp material, dehydration, dehydroxylation and decarbonation events attributed. The materials presented a basic character in the pKBH range between 6.8 and 9.8. All materials showed

the conversion of soybean oil into monoesters (biodiesel) and in the 1HTHAp material the best conversion rate (70%) was recorded.

Keywords: Hydrotalcite, Hydroxyapatite, Transesterification, Soybean Oil

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3. 1: Representação esquemática da estrutura da hidrotalcita	6
Figura 3. 2: Unidade octaédrica isolada (a) – OH (esferas amarelas); Alumínio, Magnésio, etc. (esferas verdes) - (b) estrutura tridimensional da brucita.....	7
Figura 3. 3: Representação esquemática dos polítipos de empilhamento para os hidróxidos duplos lamelares.....	7
Figura 3. 4: Representação da cela unitária da hidroxiapatita (Ca – verde, O – vermelho, P – roxo, H – branco).....	15
Figura 3.5: Diagrama de solubilidade de fases para o sistema: $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 25 °C, mostrando a fase de fosfato de cálcio mais estável para diferentes valores de pH e diferentes concentrações do íon cálcio	18
Figura 3. 6: Principais oleaginosas no Brasil	19
Figura 4.1. Reator utilizado para a reação de transesterificação.....	30
Figura 5.1 – Difractogramas dos materiais 3HTHAp, 1HTHAp, 0,33HTHAp, e das fases HT e HAp	32
Figura 5.2 – Difractogramas do material 3HTHAp e dos materiais calcinados a 500°C e 900°C.....	36
Figura 5.3: Espectro na região do infravermelho dos materiais 3HTHAp, 1HTHAp e 0,33HTHAp.....	38
Figura 5.4: Micrografia do material HT (a) e do material HAp (b).....	40
Figura 5.5: Micrografia do material 3HTHAp (a) e do material 1HTHAp (b).....	40
Figura 5. 6: Micrografia do material 0,33HTHAp.....	41
Figura 5.7: TGA/DTA do material 3HTHAp.....	42
Figura 5.8: Curvas TGA/DTG do material 3HTHAp.....	43
Figura 5.9 – TGA/DTG do material 1HTHAp	44
Figura 5.10: Curvas TGA/DTG do material 1HTHAp.....	44
Figura 5. 11: Curvas TGA/DTA do material 0,33HTHAp.....	45
Figura 5. 12: Curvas TGA/DTG do material 0,33HTHAp.....	45
Figura 5. 13: Isoterma de adsorção-dessorção para o material HAp.....	46
Figura 5. 14: Isoterma de adsorção-dessorção para o material 3HTHAp.....	48
Figura 5.15: Isoterma de adsorção-dessorção para o material 3HTHAp5.....	49
Figura 5.16: Isoterma de adsorção-dessorção para o material 3HTHAp9.....	49
Figura 5.17: Isoterma de adsorção-dessorção para o material 1HTHAp.....	50
Figura 5.18: Isoterma de adsorção-dessorção para o material 0,33HTHAp.....	51
Figura 5.19: Indicadores utilizados na análise qualitativa para o material HT.....	52
Figura 5.20: Indicadores utilizados na análise qualitativa para o material HAp.....	53
Figura 5.21: Indicadores utilizados na análise qualitativa para o material 3HTHAp.....	53

Figura 5.22: Indicadores utilizados na análise qualitativa para o material 1HTHAp.....	54
Figura 5.23: Indicadores utilizados na análise qualitativa para o material 0,33HTHAp.....	54
Figura 5.24: Espectro de RMN ^1H do óleo de soja.....	56
Figura 5.25: Espectro de RMN ^1H da hidrotalcita.....	57
Figura 5.26: Espectro de RMN ^1H da hidroxiapatita.....	58
Figura 5.27: Espectro de RMN ^1H do material 3HTHAp.....	59
Figura 5.28: Espectro de RMN ^1H do material 1HTHAp.....	59

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3. 1: Representação esquemática da estrutura da hidrotalcita	6
Figura 3. 2: Unidade octaédrica isolada (a) – OH (esferas amarelas); Alumínio, Magnésio, etc. (esferas verdes) - (b) estrutura tridimensional da brucita.....	7
Figura 3. 3: Representação esquemática dos polítipos de empilhamento para os hidróxidos duplos lamelares.....	7
Figura 3. 4: Representação da cela unitária da hidroxiapatita (Ca – verde, O – vermelho, P – roxo, H – branco).....	15
Figura 3.5: Diagrama de solubilidade de fases para o sistema: $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 25 °C, mostrando a fase de fosfato de cálcio mais estável para diferentes valores de pH e diferentes concentrações do íon cálcio	18
Figura 3. 6: Principais oleaginosas no Brasil	19
Figura 4.1. Reator utilizado para a reação de transesterificação.....	30
Figura 5.1 – Difractogramas dos materiais 3HTHAp, 1HTHAp, 0,33HTHAp, e das fases HT e HAp	32
Figura 5.2 – Difractogramas do material 3HTHAp e dos materiais calcinados a 500°C e 900°C.....	36
Figura 5.3: Espectro na região do infravermelho dos materiais 3HTHAp, 1HTHAp e 0,33HTHAp.....	38
Figura 5.4: Micrografia do material HT (a) e do material HAp (b).....	40
Figura 5.5: Micrografia do material 3HTHAp (a) e do material 1HTHAp (b).....	40
Figura 5. 6: Micrografia do material 0,33HTHAp.....	41
Figura 5.7: TGA/DTA do material 3HTHAp.....	42
Figura 5.8: Curvas TGA/DTG do material 3HTHAp.....	43
Figura 5.9 – TGA/DTG do material 1HTHAp	44
Figura 5.10: Curvas TGA/DTG do material 1HTHAp.....	44
Figura 5. 11: Curvas TGA/DTA do material 0,33HTHAp.....	45
Figura 5. 12: Curvas TGA/DTG do material 0,33HTHAp.....	45
Figura 5. 13: Isoterma de adsorção-dessorção para o material HAp.....	46
Figura 5. 14: Isoterma de adsorção-dessorção para o material 3HTHAp.....	48
Figura 5.15: Isoterma de adsorção-dessorção para o material 3HTHAp5.....	49
Figura 5.16: Isoterma de adsorção-dessorção para o material 3HTHAp9.....	49
Figura 5.17: Isoterma de adsorção-dessorção para o material 1HTHAp.....	50
Figura 5.18: Isoterma de adsorção-dessorção para o material 0,33HTHAp.....	51
Figura 5.19: Indicadores utilizados na análise qualitativa para o material HT.....	52
Figura 5.20: Indicadores utilizados na análise qualitativa para o material HAp.....	53
Figura 5.21: Indicadores utilizados na análise qualitativa para o material 3HTHAp.....	53

Figura 5.22: Indicadores utilizados na análise qualitativa para o material 1HTHAp.....	54
Figura 5.23: Indicadores utilizados na análise qualitativa para o material 0,33HTHAp.....	54
Figura 5.24: Espectro de RMN ^1H do óleo de soja.....	56
Figura 5.25: Espectro de RMN ^1H da hidrotalcita.....	57
Figura 5.26: Espectro de RMN ^1H da hidroxiapatita.....	58
Figura 5.27: Espectro de RMN ^1H do material 3HTHAp.....	59
Figura 5.28: Espectro de RMN ^1H do material 1HTHAp.....	59

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	v
AGRADECIMENTOS	vi
EPÍGRAFE	viii
RESUMO.....	xix
ABSTRACT	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. POSICIONAMENTO SOBRE O TRABALHO PROPOSTO	1
2. OBJETIVO GERAL	4
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 HIDROTALCITA - HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	5
3.1.1 Estrutura e Cristaloquímica	6
3.1.2 Condições de síntese	8
3.1.3 Métodos de síntese	9
3.1.3.1 Co-precipitação (pH variável)	9
3.1.3.2 Síntese hidrotérmica	10
3.1.3.3 Precipitação homogênea utilizando hidrólise da ureia	10
3.1.4 Efeito memória dos HDLs	12
3.1.5 Aplicações das Hidrotalcitas	12
3.1.5.1 A hidrotalcita como catalisador	12
3.2 HIDROXIAPATITA	13
3.2.1 Hidroxiapatita: Estrutura e Cristaloquímica.....	15
3.2.2 Síntese da Hidroxiapatita.....	16
3.2.2.1 Precipitação aquosa.....	16
3.2.2.2 Sol-gel	16
3.2.2.3 Reações no estado sólido.....	17
3.2.3 Efeito das trocas iônicas na HAp.....	17
3.2.4 – Aspectos Termodinâmicos.....	17
3.2.5 – Aplicações das hidroxiapatita.....	18
3.3 BIODIESEL	19
3.3.1 – Rota de Produção do Biodiesel.....	20
3.3.2 Catalisadores	21

3.3.2.1 – Catálise ácida.....	22
3.3.2.2 – Catálise básica.....	23
3.3.3.3 – Catálise heterogênea	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS HIDROTALCITA-HIDROXIAPATITA.....	25
4.1.1 Síntese da hidrotalcita (HT).....	25
4.1.2 Síntese da hidroxiapatita (HAp).....	26
4.1.3 Síntese do material hidrotalcita-hidroxiapatita.....	26
4.1.4 Calcinação do material 3HTHAp.....	26
4.2 Caracterização do material.....	26
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	27
4.4 INFRAVERMELHO POR FTIR.....	27
4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS)	28
4.6 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA (DTA/TGA).....	28
4.7 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET/BHJ).....	29
4.8 TESTES DE HAMMETT – BASICIDADE DOS MATERIAIS.....	29
4.8.1 Análise Qualitativa.....	29
4.8.1 Análise Quantitativa.....	30
4.9 REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO	30
4.9.1 Espectro de RMN ¹ H	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS MATERIAIS	32
5.1.2 – DRX do material calcinado.....	35
5.2 FTIR DOS MATERIAIS HTHAp	37
5.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA E QUÍMICA (MEV/EDS).....	39
5.4 ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA).....	42
5.5 ADSORÇÃO – DESSORÇÃO DE N ₂ (BET-BHJ)	46
5.6 TESTE DE HAMMETT.....	51
5.6.1 Análise Qualitativa dos materiais.....	51
5.6.2 Análise Quantitativa dos materiais.....	55
5.7 ATIVIDADE CATALÍTICA.....	56
5.7.1 – Reação de transesterificação.....	56
6 CONCLUSÕES.....	61
REFERÊNCIAS.....	64

1. INTRODUÇÃO

1.1 - POSICIONAMENTO SOBRE O TRABALHO PROPOSTO

No século XIX, o desenvolvimento de materiais que atendiam as necessidades de subsistência e crescimento econômico era essencialmente empíricos, em geral, resultado dos processos de alquimia decorrentes daquele período. A partir do desenvolvimento de novas tecnologias como o microscópio eletrônico e o aprimoramento de técnicas clássicas como a Difração de Raios X, foi possível um estudo mais detalhamento dos processos de fabricação de novos materiais (Klein *et al.* 2000).

Nas últimas décadas, há um crescente interesse no desenvolvimento de novos materiais ou aprimoramento dos materiais já desenvolvidos, mas que possuam maior qualidade, alto desempenho funcional e baixo custo. Dentro dessa perspectiva e visando ampliar as características desejáveis do material formado, a cada dia novas rotas de síntese na busca de combinações não usuais para a fabricação destes materiais são propostas por diversas áreas, tais como: farmacêutica, médica, química, mineralogia, ciências dos materiais entre outras.

No contexto da química, um campo de aplicação que se destaca é aquele relacionado a materiais utilizados em processos de catálise para produção de biodiesel. Tais materiais, classificados como catalisadores, são compostos químicos que apresentam características como seletividade, atividade, estabilidade e são capazes de favorecer uma transformação química devido exercer um efeito acelerador na velocidade de uma reação termodinamicamente possível. Dentre esses materiais, destacam-se a hidrotalcita (HT) e a hidroxiapatita (HAp).

A HT é comumente utilizada em reações catalíticas devido apresentar elevada basicidade, alta área superficial e caráter básico acentuado (Nowicki *et al.* 2016, Sandesh *et al.* 2016, Anuar & Abdullah 2016). A hidroxiapatita, apesar de possuir um caráter anfótero e capacidade de troca iônica, é normalmente aplicada na área biomédica, devido as suas características de biocompatibilidade e osteointegração (Lugovskoy *et al.* 2016, Karamian *et al.* 2015). São poucos os trabalhos até a presente data que a empregam em catálise (Chen *et al.* 2015, Souza 2012, Al-Khaledy 2015).

A hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) é uma argila aniônica encontrada em formações de rochas ígneas ou metamórficas e estruturalmente formada pelo empilhamento de camadas do tipo brucita contendo ânions hidratados no espaço interlamelar. A HT cristaliza no sistema Romboédrico ou Hexagonal, com parâmetros de rede ($a = b = 3,1 \text{ \AA}$ e $c = 23,2 \text{ \AA}$). Sinteticamente, a HT é obtida pela adição de sais divalentes e trivalentes em solução básica, quando advinda desse processo é também denominada de Hidróxido Duplo Lamelar (HDL).

A Hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] é uma cerâmica pertencente ao grupo das apatitas e principal mineral que ocorre naturalmente nos ossos. Estruturalmente, cristaliza-se no sistema hexagonal com grupo espacial $P6_3/m$, sendo caracterizada por uma simetria perpendicular aos três eixos “a” equivalentes (a_1 , a_2 e a_3), formando um ângulo de 120° entre si. Apresenta parâmetros de rede da cela unitária ($a = b = 9,432 \text{ \AA}$ e $c = 6,88 \text{ \AA}$).

O biodiesel é derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, obtido pela conversão de triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos, ocorridos na presença de um álcool de cadeia curta e um catalisador, as reações de transesterificação, esterificação (Coral, 2012), hidroesterificação (Arceo 2012), ou esterificação e transesterificação simultânea (Borges & Díaz, 2012) são os processos comumente empregados.

A reação de transesterificação utilizando catalisadores homogêneos alcalinos (NaOH, KOH ou metóxidos) é a rota comercialmente utilizada na produção de biodiesel, inclusive no Brasil. Esta rota apresenta algumas desvantagens, tais como: necessidade de matérias-primas de alto valor agregado que apresentam baixos teores de ácidos graxos livres e água, dificuldade de remoção e recuperação do catalisador e a geração de efluentes em decorrência da etapa de neutralização e purificação dos produtos (Brum *et al.* 2009).

A alternativa comumente utilizada é o emprego de uma reação de transesterificação com H_2SO_4 , devido a presença dos sítios de Brönsted. Porém, há também desvantagens devido as etapas de purificação e neutralização do produto formado. Desta forma, a tendência é a substituição dos catalisadores homogêneos por catalisadores heterogêneos devido a inúmeras vantagens nas etapas de purificação do produto, facilidade de recuperação do catalisador e matérias primas de baixo custo (Cordeiro *et al.* 2011).

As pesquisas para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos torna-se então uma necessidade tendo em vista a produção de novos materiais que são tanto utilizados

nesse processo de catálise quanto para sua aplicação na catalise heterógena. Esse interesse está aliado também ao fato de que no Brasil, a produção de biodiesel como rota alternativa de matriz energética, tem sido uma realidade devido ao projeto de lei 3834/15, que permitiu a sua mistura ao diesel mineral na proporção de 2 – 8%, podendo chegar a 10% de acordo com a lei 13.263/16.

Diante desse contexto, o objetivo deste trabalho é sintetizar um material onde coexistam as fases HT e HAp, através do estabelecimento de uma rota de síntese pelo método de co-precipitação, via banho US, com intuito de produzir o material hidrotalcita-hidroxiapatita com propriedades adequadas para sua aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja

O estabelecimento das condições de síntese (temperatura; tempo de envelhecimento das amostras, razão molar, pH, entre outras) é umas das dificuldades deste trabalho, uma vez que, não há dados na literatura sobre a formação deste material somente com as fases HT e HAp, realizado através da rota de síntese proposta.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo estabelecer um rota de síntese adequada a produção do material hidrotalcita-hidroxiapatita, assim como investigar as características ácido-base do material formado, para então aplicá-lo na reação de transesterificação do óleo de soja.

2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Sintetizar a hidrotalcita e a hidroxiapatita para efeito de comparação com o material formado.
- Estabelecer os ajustes adequados nos parâmetros de síntese, tais como: pH (1-14), razão catiônica Mg/Al (3;1 e 0,33) e Ca/P = 1,67, temperatura e tempo específicos para formação somente das fases hidrotalcita e hidroxiapatita no material.
- Utilizar o teste de Hammett para atestar o caráter ácido-básico do material
- Realizar os testes catalíticos por meio de uma reação de transesterificação do óleo de soja.
- Avaliar o desempenho do catalisador na conversão do óleo de soja a biodiesel.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. HIDROTALCITA - HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

O mineral hidrotalcita foi descrito pela primeira vez no ano de 1842 após ter sido descoberto por Hohsteter (Suécia) conforme reportado por Reichle (1985). Hohsteter o classificou com um hidroxicarbonato de magnésio e alumínio. Posteriormente este mineral foi estudado por Manasse (1915), Frondel (1941) e Feitknecht (1942).

Manasse definiu a fórmula química da HT $[\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{OH}_{16}.\text{CO}_3.4\text{H}_2\text{O}]$ e identificou o íon carbonato como ânion interlamelar. Estudos posteriores classificaram a hidrotalcita a uma classe mais ampla de argilas, denominadas de argilas aniônicas, tais argilas são similares a estrutura da brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$, onde os íons Mg^{2+} ocupam os centros dos octaedros e cujos vértices são preenchidos pela hidroxila (OH^-), estes octaedros são unidos através de arestas para formar lamelas bidimensionais. Estas lamelas são empilhadas e ligadas por pontes de hidrogênio (Myata 1975, Myata *et al.* 1977, Taylor 1973).

O termo hidrotalcita, refere-se a argila aniônica natural ou sintética que contém ânions carbonato intercalados entre as lamelas de hidróxidos duplos de magnésio e alumínio (Frondel 1941, Aminoff & Broomé 1930, Mills *et al.* 2012). Atualmente, utiliza-se também o termo Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) ou “compostos do tipo hidrotalcita” para identificar as estruturas que possuem cátions diferentes de Mg^{2+} e Al^{3+} e do ânion (CO_3^{2-}) na estrutura.

Segundo Myata (1973), a estrutura da hidrotalcita é formada por lamelas do tipo brucita em empacotamento hexagonal compacto, onde uma parte dos íons Mg^{2+} são trocados isomorficamente pelo Al^{3+} , pois estes possuem raios iônicos similares ($r.i \text{ Mg}^{2+} = 0,66 \text{ \AA}$ e $r.i \text{ Al}^{3+} = 0,51 \text{ \AA}$). Os íons magnésio ou alumínio ocupam os interstícios e os íons hidroxila ocupam os vértices de um octaedro regular. Esta conformação estrutural é mantida por intermédio das forças de van der Waals e ligações de hidrogênio (Figura 3.1) (Dana & Hurlbut, 1984).

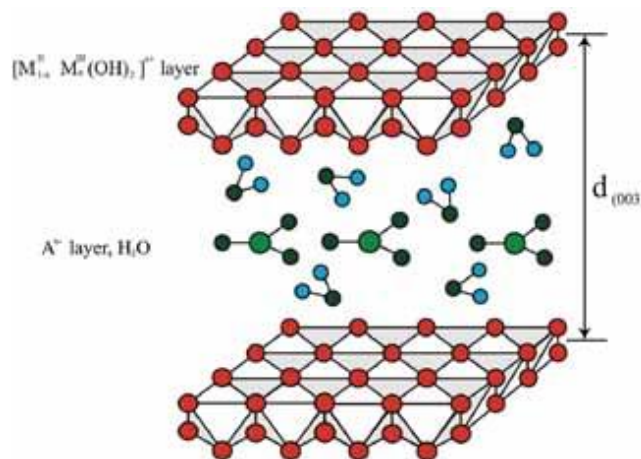
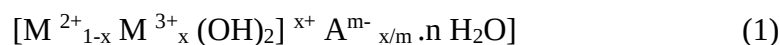


Figura 3. 1: Representação esquemática da estrutura da hidrotalcita (Fonte: Yang *et al.* 2013)

3.1.1 - Estrutura e Cristalquímica.

A hidrotalcita pode ser representada pela fórmula geral do HDL, descrita na equação 1:



Sendo: $M^{2+} \rightarrow$ Cátion metálico divalente; $M^{3+} \rightarrow$ Cátion metálico trivalente; $A^{m-} \rightarrow$ Ânion de compensação e a razão molar $(X) \rightarrow M^{3+}/M^{2+} + M^{3+}$.

A cristalização de uma HT ocorre quando os valores de X encontram-se entre 0,1 e 0,5. Entretanto, alguns trabalhos relataram a formação de fases puras na faixa entre 0,2 < x < 0,34, como por exemplo, Rodrigues *et al.* 2012, que sintetizaram a HT do sistema Ce-Al-CO₃ e La-Al-CO₃.

A compreensão da estrutura da hidrotalcita deriva do entendimento sobre a cristalização da brucita. A brucita $[Mg(OH)_2]$ apresenta íons Mg^{2+} coordenados octaetricamente a hidroxilas (OH⁻), esses octaedros estão conectados por meio de arestas formando inúmeras camadas (Figura 2). Na hidrotalcita, os íons Mg^{2+} da estrutura da brucita são parcialmente substituídos por Al^{3+} , e entre essas camadas há presença do CO_3^{2-} e H_2O no domínio interlamelar (Figura 3.2).

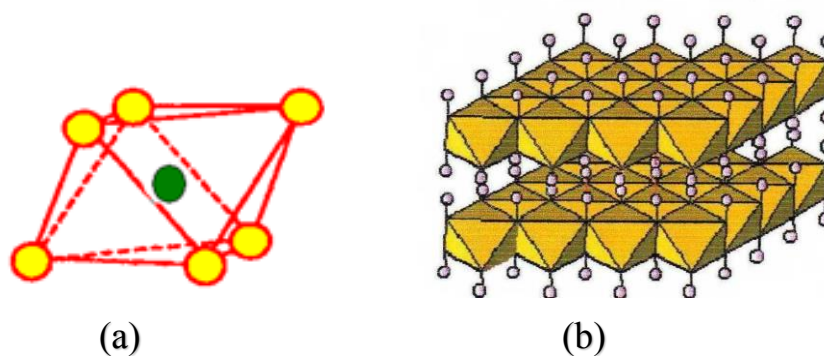


Figura 3. 2: Unidade octaédrica isolada (a) – OH (esferas amarelas); Alumínio, Magnésio, etc. (esferas verdes) - (b) estrutura tridimensional da brucita.

Como já mencionado, a estrutura da HT pode apresentar duas sequências de empilhamento: A Romboédrica e a Hexagonal. A Romboédrica ocorre quando a HT cristaliza com sequência de empilhamento romboédrico 3R, sendo o parâmetro unitário de cela a e $c = 3c'$ (onde c' é a espessura de uma folha do tipo brucita e o parâmetro a corresponde a distância entre dois cátions metálicos). O parâmetro a permite avaliar a substituição parcial dos cátions na estrutura, e o parâmetro c varia de acordo com o tamanho do ânion interlamelar e o grau de hidratação e corresponde a 3x a distância simples entre as camadas interlamelares.

A Hexagonal apresenta sequência de empilhamento 2H, no qual o parâmetro unitário da cela a e $c = 2c'$. Segundo Bookin & Drits, (1993) há uma terceira sequência de empilhamento designada por 1H no qual a e $c = c'$. (Figura 3.3)

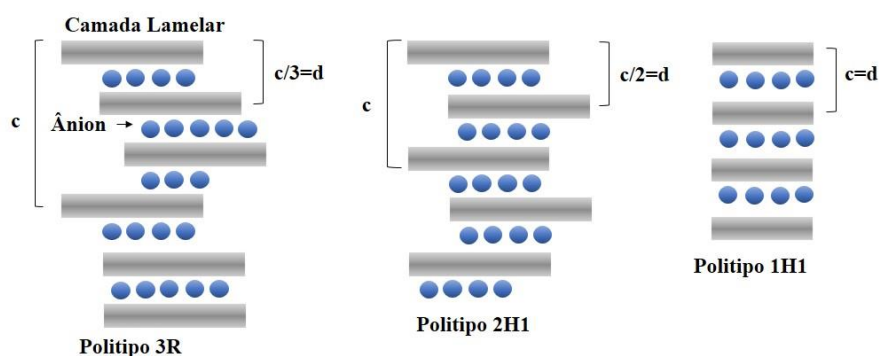


Figura 3. 3: Representação esquemática dos polítipos de empilhamento para os hidróxidos duplos lamelares (Modificado de Crepaldi *et al.* 1998).

3.1.2 – Condições de síntese

No processo de síntese, com intuito de se obter novas estruturas e sítios coordenados, podem ser inseridos tanto cátions divalentes (M^{2+} - Mg, Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Ca e Mn, entre outros) quanto trivalentes (M^{3+} - Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Sc e Ga, entre outros). Estes cátions ou estão presentes em pequenas proporções, ou na forma de traços (Cavani *et al.* 1991). Segundo Crepaldi *et al.* (1998), para que ocorra a nucleação dos cristais, os cátions metálicos devem apresentar coordenação octaédrica e tamanho de raio iônico na faixa entre 0,5 a 0,74 Å. Na Tabela 3.1, encontram-se alguns exemplos de cátions metálicos divalentes e trivalentes que podem ser utilizados no processo de síntese.

Tabela 3. 1: Elementos bi e trivalentes com seus raios iônicos e seus respectivos números de coordenação (Shannon 1976)

	Mg	Cu	Zn	Ni	Co
M^{2+} (r.i)	0,72	0,69	0,74	0,72	0,73
N. C.	6	2	4	6	6
	Al	Ga	Co	Fe	Ce
M^{3+} (r.i)	0,5	0,62	0,62	0,64	1,02
N.C.	6	6	6	6	6

Legenda: N.C. = número de coordenação; r.i = raio iônico

As lamelas carregadas positivamente devido a presença dos cátions di e tri valentes são compensadas pela presença de água e ânions de compensação interlamelares. Alguns estudos demonstraram a utilização de carbonatos (Rodrigues *et al.* 2012, Wiyantoko *et al.* 2015), haletos (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) (Choudhary *et al.* 2012, Costa *et al.* 2012); oxo-ânions (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-}); ânions complexos (Abellán *et al.* 2013); polioxo-metalatos ($V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$) e ânions orgânicos (alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas) (Burrueco *et al.* 2013, Qiu *et al.* 2014) na síntese dos compostos do tipo hidrotalcita (Tabela 3.2).

Tabela 3. 2: Sistemas (dois ou três elementos) utilizados na produção de hidróxidos duplos lamelares.

Sistemas HT	Referências
Mg/Al	Kang <i>et al.</i> 2013; Rebelo <i>et al.</i> 2012
Mg-Al-Cu	Narasimharao <i>et al.</i> 2013
Mg-Al-Ce	Rodrigues <i>et al.</i> 2012
Cu-Ni-Al	Ayala <i>et al.</i> 2011
Mg-Al-La	Rodrigues <i>et al.</i> 2012

3.1.3. Métodos de Síntese

A hidrotalcita ou de forma geral os HDL podem ser sintetizadas por diferentes métodos: Co-precipitação (pH variável), sal - óxido, troca-iônica, síntese hidrotérmica, sol-gel, mecânico, hidrólise da uréia e micro-ondas, todas as rotas de síntese visam potencializar a formação de um composto cristalino. Entre estes métodos destacam-se:

3.1.3.1 – Co-precipitação (pH variável)

O método de co-precipitação a pH variável consiste na adição de uma solução de cátions divalentes e trivalentes a uma solução de hidróxido e o ânion que será intercalado. Este método foi originalmente desenvolvido por Feitknecht (1930), que utilizou soluções diluídas para o preparo de HDL do sistema [Mg-Cr-CO₃].

Reichle (1986), propôs modificações ao método ao utilizar soluções concentradas, possibilitando a obtenção de melhores resultados. Trabalhos recentes utilizam este processo por ser de baixo custo e boa rentabilidade (Coral *et al.* 2012, Rodrigues *et al.* 2012). Neste método é imprescindível o controle do pH, temperatura e da concentração dos reagentes. A velocidade e o tempo de adição da solução de nitratos sob a solução básica são determinantes no processo de cristalização. As hidrotalcitas e HDL sintetizados pelo método da coprecipitação a pH variável encontram uma série de aplicações possíveis:

- Agentes de adsorção de espécies químicas: íons arsênico, molibdênio e selênio (Paikaray & Hendry 2013); dióxido de carbono (Kuwahara *et al.* 2010), fenol (Choudhary *et al.* 2012).
- Em catálise. Hidrotalcitas podem ser usadas em reações de transesterificação de óleos vegetais (Coral *et al.* 2012, Zeng *et al.* 2009).

3.1.3.2 – Sal - Óxido

Neste método há uma reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal, que deve ser formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. A técnica consiste em adicionar quantidades constantes da solução do metal trivalente sobre a suspensão do óxido do metal divalente, mantendo o pH constante, o tempo é fator determinante para adição de um reagente sobre o outro. Este método apresenta limitações, pois durante a síntese podem ser formados o óxido do metal divalente que a reagir com a solução do metal trivalente sofre uma hidrólise lenta, além disso, o metal trivalente deve formar uma solução solúvel com o ânion a ser intercalado (Crepaldi *et al.* 1998)

3.1.3.3 – Precipitação homogênea utilizando hidrólise da ureia.

A ureia, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, pode formar uma solução homogênea e estável com sais metálicos a baixas temperaturas. Quando a temperatura da solução é elevada a aproximadamente 90°C, ela se decompõe lentamente, aumentando o pH da solução de maneira homogênea. Este processo permite que o pH em cada parte da solução seja o mesmo, evitando a aglomeração das partículas primárias de hidrotalcitas. O método da ureia resulta em partículas homogêneas com melhores propriedades para aplicação como catalisadores (Chagas *et al.* 2012, Zeng *et al.* 2009). Um resumo dos diferentes métodos pode ser encontrado na tabela 3.3 (Adaptado Milena 2011).

Tabela 3. 3: Principais métodos utilizados na síntese de hidrotalcita e dos HDLs

Método	Reagentes	Descrição	Referências
Precipitação pH variável.	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O, Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, NaOH e Na ₂ CO ₃	Adição da sol. A (M ²⁺) e Sol. B (M ³⁺) em uma sol. contendo NaOH e o ânion intercalado.	Rebelo <i>et al.</i> (2012)
Precipitação pH constante	Solução A [Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O] e Solução B (NaOH e Na ₂ CO ₃)	Adição simultânea da solução dos sais dos cátions e da solução alcalina	Rodrigues <i>et al.</i> (2012), Coral <i>et al.</i> (2012).
Hidrotérmico	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O, Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, NaOH Na ₂ CO ₃	Uso de autoclaves, elevada pressão e temperatura.	Bankauskaite & Baltakys (2011)
Dispersão em gel	MgO, nitratos de metais bivalentes ou trivalentes e uma fonte de óxido metálico insolúvel (como a boehmita, AlO(OH), por exemplo).	Consiste em três etapas: 1) Dissolução do óxido bivalente em água. 2) Dispersão do óxido metálico insolúvel em uma solução que contém os nitratos metálicos (M ²⁺ e M ³⁺) e Mistura do produto de 1 e 2.	Belleza <i>et al.</i> (2012)
Hidrólise ureia	Nitratos ou cloreto de alumínio e magnésio e ureia em solução.	A ureia _(sol) é dissolvida em uma solução que contém os sais de alumínio e magnésio. Essa mistura é aquecida até a hidrólise da ureia e liberação de íons hidroxila (OH ⁻) e carbonato (CO ₃ ²⁻).	Chagas <i>et al.</i> (2012)
Sol – gel	Sais e óxidos orgânicos ácido clorídrico, etanol e acetona.	Reação de alcóxidos e água, polimerização, elatinização.	Ramos- Ramirez <i>et al.</i> (2009)

3.1.4 – Efeito memória dos HDL

A HT como também os HDL possuem a capacidade de regenerar sua estrutura após a etapa de decomposição térmica, tal propriedade denomina-se de “efeito memória”, após o processo térmico no qual é formado os óxidos simples e/ou mistos, a simples adição do óxido em solução aquosa ou contendo o ânion de interesse induzem a estrutura a sua forma original. Esta propriedade é muito usada para indicar a reconstituição lamelar dos compostos a partir da calcinação da HT precursora (Cardoso 2002).

O “efeito memória” depende diretamente da temperatura de aquecimento e da decomposição dos ânions intercalados, bromatos apresentam temperatura de decomposição na faixa de 200 °C, cloretos entre 400 °C a 600 °C, sulfatos na faixa entre 1200 °C a 1240 °C (Vaccari 1998). Acima da temperatura limite de decomposição o processo torna-se irreversível, prevalecendo fases estáveis como o óxido misto $M^{2+}M_2^{3+}O_4$ e o óxido $M^{2+}O$ (Cavani *et al.* 1991). A temperatura de tratamento dependerá dos metais formadores da camada inorgânica e dos ânions presentes na região interlamelar dos HDL (Miyata 1980; Crepaldi & Valim 1998).

3.1.5 – Aplicações das Hidrotalcitas

A presença de ânions altamente móveis e a elevada basicidade das camadas superficiais da HT são de suma importância para catálise heterogênea, assim como em diversas aplicações na área de adsorção. Entre os trabalhos recentes serão reportados alguns de destaque na área de estudo.

3.1.5.1 – A hidrotalcita como catalisador

Os HDL naturais, calcinados, re-hidratados, funcionalizados ou como suporte de catalisadores tem sido amplamente utilizados em catálise, devido sua facilidade de preparação, baixo custo e reciclabilidade (Nishimura *et al.* 2000). Os HDL apresentam sítios básicos de Brønsted, sendo por isso utilizados em substituição aos catalisadores homogêneos em reações orgânicas como: adição de Michel, condensações de Claisen-Schmidt e condensações aldólicas (Medina *et al.* 1997, Liu *et al.* 2014, Pérez-Barrado *et*

al. 2015), quando calcinados podem apresentar tanto sítios ácidos quanto básicos de Brönsted, sendo a natureza, força e a quantidade relativa destes sítios serem dependentes da razão molar entre os cátions e da temperatura de calcinação.

Liu *et al.* (2014) sintetizou uma HT do sistema Zn-Al ativadas em temperaturas na faixa de 140 °C a 500 °C, para utilização em reações de transesterificação do óleo de soja, a HT ativada a 200 °C apresentou a melhor taxa de conversão em torno de 76%. Reyero *et al.* (2013) utilizando uma HT do sistema Mg-Al, com razão molar Mg/Al = 5, obteve uma taxa de conversão entre 62-77 %, em um sistema à 60 °C, 1 atm e 2% de catalisador utilizando a reação de transesterificação do óleo de girassol.

Coral (2012) sintetizou a HT do sistema Mg-Al por dois diferentes métodos: Coprecipitação e irradiação ao micro-ondas afim de testar sua atividade catalítica na reação de transesterificação do óleo de soja. Os testes reacionais foram realizados nas temperaturas entre 100 °C a 180 °C, razão álcool: óleo (12:1) e 5% de catalisador, a HT sintetizada por irradiação ao micro-ondas a 110 °C/300 minutos apresentou uma taxa de conversão de 95,5% no tempo de 240 minutos a 180 °C.

Castro (2013) sintetizou catalisadores óxidos contendo Li^+ , preparados por impregnação de LiNO_3 em diferentes suportes [SiO_2 , MgO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$] obtidos a partir da HT do sistema Mg-Al. Os catalisadores obtidos foram testados em reações modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol, o catalisador $\text{Ca/Mg}(\text{Al})\text{O}$ mostrou-se mais eficiente na produção de biodiesel etílico pela rota heterogênea.

3.2 HIDROXIAPATITA

A hidroxiapatita (HAp) é o principal constituinte natural encontrado nos ossos, dentes, chifres e tendões de mamíferos, constituindo de 30 a 70% da massa óssea. A hidroxiapatita raramente ocorre na natureza, porém a fluorapatita (grupo F^- ocupando os sítios OH^-) é encontrada em rochas ígneas e metamórficas, principalmente em calcários cristalinos. Os calcários enriquecidos em fósforo com baixa cristalinidade e composição variável ocorrem em diversos depósitos e são denominados de fosforitos.

O termo fosforito é um nome abrangente de todas as rochas sedimentares e residuais, ricas em fosfato de cálcio, isto é com mais de 19,5% de P_2O_5 (Prothero & Schwab 2001). Os fosforitos são, na grande maioria, marinhos (há os lacustres e pedogênicos, mas são raros), depositando-se, sobretudo, nos fundos da plataforma externa, ao longo do bordo e na parte superior do talude, entre cerca de 40 e 300 m de

profundidade, nas latitudes tropicais e intertropicais. A componente fosfatada ou constitui o essencial da rocha, associada a outros minerais de precipitação bioquimiogênica (calcita, calcedônia, óxidos de ferro, etc.), ou faz parte do cimento de materiais detríticos, terrígenos ou não (intraclastos), sendo frequente a associação com glauconita, por exemplo, nas "greensands". Conhecem-se fosforitos em todos os continentes e em todas as idades, desde o Pré-Cambriano à atualidade. É consensual a ideia segundo a qual a ocorrência de fosforitos está associada à evolução biológica (Carvalho 2012)

As rochas de fosfatos são as principais fontes de fósforo (Costa *et al.* 2009), e na classe dos fosfatos de cálcio o principal constituinte das apatitas. O termo apatita refere-se a um dos minerais não silicatados mais abundantes na crosta terrestre (Albuquerque 1996) e que possui um amplo espectro de composições químicas, são designadas pela fórmula geral $M_{10}(Y)_6Z_2$ e formam diferentes soluções sólidas através da substituição de sítios M^{2+} , XO_4^{3-} ou Z^- .

As espécies M^{2+} são cátions metálicos divalentes como: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ou Cd^{2+} . A espécie Y^{3-} é especificamente um dos ânions trivalentes: PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , CrO_4^{3-} ou MnO_4^{3-} . Os ânions monovalentes Z^- são geralmente F^- , OH^- , Br^- ou Cl^- (Elliott 1994). A razão Ca/P pode variar de 0,5 a 2,0 levando a uma diversidade de fosfatos de cálcio conforme demonstrado na Tabela 3.4.

Tabela 3. 4: Tipos de fosfatos de cálcio, dependentes da razão Ca/P. Kps – (Elliott 1994)

Nome	Fórmula	Ca/P	Mineral	Símbolo	KPs
Dihidrogeno fosfato de cálcio monohidratado	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	0,5	-----	MCPM	$1,0 \times 10^{-3}$
Monohidrogeno fosfato de cálcio	$CaHPO_4$	1	monetita	DCPA	$1,26 \times 10^{-7}$
Monohidrogeno fosfato de cálcio dihidratado	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	1	brushita	DCPD	$1,87 \times 10^{-7}$
Fosfato octacálcio	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	1,33	-----	OCP	$5,01 \times 10^{-15}$
Fosfato de cálcio amorfo	$Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$	1,5	-----	ACP	-----

Dihidrogeno fosfato de cálcio	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,5	-----	MCP	-----
α fosfato tricálcio	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	-----	α - TCP	$2,83 \times 10^{-30}$
β fosfato tricálcio	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	-----	β - TCP	$2,83 \times 10^{-30}$
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	1,67	hidroxiapatita	HA	$2,35 \times 10^{-59}$
Oxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	1,67	-----	OXA	-----
Fosfato tetracálcio	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2,00	hilgentschita	TetCP	-----

3.2.1 – Hidroxiapatita: Estrutura e Cristaloquímica.

A hidroxiapatita apresenta fórmula química $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, sistema hexagonal, e grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$ com parâmetros de rede $a=9,432 \text{ \AA}$ e $c=6,881 \text{ \AA}$, sua cela unitária consiste em grupos de Ca (Cálcio), PO_4^{3-} (Fosfato) e OH^- (Hidroxila). Estruturalmente, a hidroxiapatita pode ser representada por $\text{Ca(I)}_4^{2+}\text{Ca(II)}_6^{2+}[\text{PO(I)}\text{O(II)}\text{O(III)}_2]_6^{3+}(\text{OH})_2^-$; onde 4 cálcios alinham-se ao longo do eixo c , denominado de canal I, 6 ficam dispostos formando dois triângulos perpendiculares ao eixo c em $\frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$ e cuja projeção no plano ab formam figuras hexagonais, conhecido como canal II, neste canal encontram-se as hidroxilas (Ellittott 1994). (Figura 3.4).

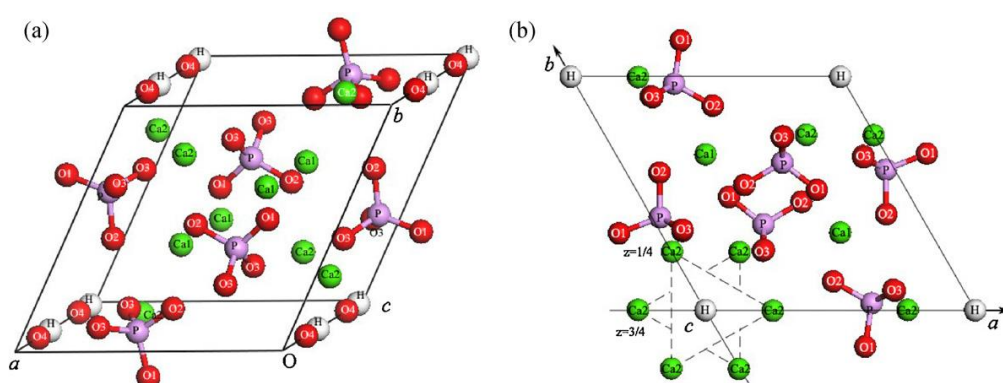
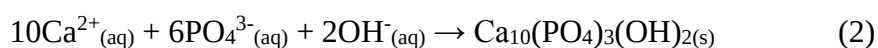


Figura 3. 4: Representação da cela unitária da hidroxiapatita (Ca – verde, O – vermelho, P – roxo, H – branco), adaptado (Lou *et al.* 2012).

A presença de dois sítios de Ca^{2+} na estrutura da hidroxiapatita constitui uma importante característica do material, pois promove substituições iônicas que podem ocorrer individualmente ou simultaneamente em ambos os sítios.

3.2.2 – Síntese da Hidroxiapatita.

A primeira técnica de síntese da hidroxiapatita (HA) consistia na exposição hidrotérmica da fluorapatita $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$ a altas temperaturas e pressões, (Levitt *et al.* 1969). Seja qual for o método empregado, faz-se necessário uma fonte de fósforo, cálcio, hidróxido como precursores para a síntese da HA, a estequiometria é demonstrada abaixo na equação 2: (Elliott 1994).



Na produção de hidroxiapatita diversos métodos são utilizados, entre eles destacam-se: precipitação aquosa, hidrólise, sol-gel, reações do estado sólido, microemulsão, hidrotérmico, irradiação micro-ondas e ultra-som. A seguir encontra-se a descrição dos principais métodos encontrados na literatura.

3.2.2.1 – Precipitação aquosa.

O método mais utilizado na síntese de hidroxiapatita e proposto inicialmente por Yagai & Aoki e citado por Bouyer (2000), ocorre em temperaturas inferiores a 100°C . Exige controle de pH, temperatura, agitação e velocidade de adição do reagentes. Neste processo há adição de grupos fosfatos a suspensões que contenham íons cálcio. Normalmente a reação de neutralização do ácido ortofosfórico (H_3PO_4) com hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, é mais eficiente na produção de hidroxiapatita, pois tem-se apenas água como subproduto da reação (Cox *et al.* 2014, Enayati-Jazi *et al.* 2012).

3.2.2.2 – Sol-gel

Esta técnica consiste na solubilização dos reagentes (nitrato de cálcio tetrahidratado, fosfato de amônio, EDTA e ureia) em água destilada e amônia. A solução deve ser mantida em aquecimento até evaporar e decompor a ureia, para formação de um

gel. Para corrigir a relação Ca/P é necessário acrescentar diamônio hidrogeniofosfato em uma suspensão aquosa contendo pó de HA, com aquecimento e agitação (Tredwin *et al.* 2013, Bakan *et al.* 2013).

3.2.2.3 – Reações do estado sólido

Neste método utiliza-se um ortofosfato de cálcio como fonte de material de partida, que é misturado com carbonato de cálcio e aquecido a altas temperaturas (> 900 °C). O custo elevado de energia, devido à utilização de altas temperaturas, normalmente é um parâmetro inibidor no processo do material (Guo *et al.* 2013).

3.2.3 – Efeito das troca iônicas na HAp

As apatitas naturais e biológicas constituintes dos ossos, não são estequiométricas e apresentam deficiência de cálcio e a presença de carbonato na estrutura. As apatitas sintéticas carbonatadas são classificadas em dois tipos: Tipo A e B. O tipo A, ocorre quando o carbonato (CO₃) substitui a OH, sendo então descrita como: hidroxiapatita carbonatada – Tipo A [Ca₁₀(PO₄)₆(CO₃, OH)₂].

O efeito desta substituição é avaliado nos parâmetros da cela unitária, há um aumento nas dimensões das direções dos eixos a₁, a₂ e a₃, contração do parâmetro *c*, diminuição do tamanho do cristalito e aumento na tensão do cristal, com isso, há alteração na morfologia dos cristalitos e aumento de sua solubilidade.

O tipo B, ocorre quando o CO₃ substitui o grupo PO₄, sendo representado por: [Ca_{10-x}(PO₄)_{6-x}(CO₃)_x, OH)₂]. Esta substituição promove o efeito inverso do tipo A na estrutura, ou seja, contração no parâmetro *a* e aumento no parâmetro *c* (Elliott 1994).

3.2.4 – Aspectos Termodinâmicos

As fases de fosfatos de cálcio mais estáveis em solução, em condições específicas de temperatura, pressão, pH e grau de saturação são previstos pelos diagramas de fases. Em condições específicas é possível prever as fases de fosfato de cálcio mais estáveis, porém este tipo de diagrama impõe limitações, alterações como a presença de outros íons, velocidade de adição dos reagentes ou de agitação da solução não são descritos pelo

diagrama. Na figura 3.5, pode-se prever que em $\text{pH} = 6$, $10^{-2} \text{ Mol L}^{-1}$, 25°C a fase mais estável seja o DCPD (Monohidrogeno fosfato de cálcio dihidratado).

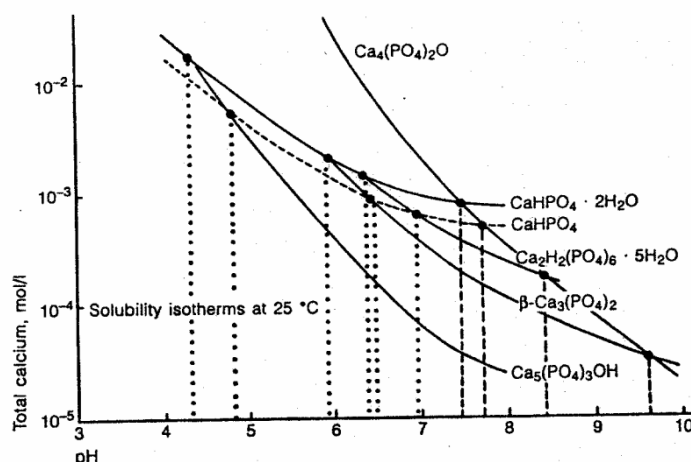


Figura 3. 5: Diagrama de solubilidade de fases para o sistema: $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C , mostrando a fase de fosfato de cálcio mais estável para diferentes valores de pH e diferentes concentrações do íon cálcio (Legeros 1991).

3.2.5 – Aplicações das hidroxiapatitas

A hidroxiapatita é uma biocerâmica extensivamente utilizada na área biomédica devido sua capacidade de biocompatibilidade, biofuncionalidade, osteointegração e por não apresentar toxicidade. Diversos trabalhos reportam aplicações na área médica, odontológica e farmacológica (Legeros 1991). Lee (2010) e Murakami *et al.* (2012) demonstraram suas propriedades antibacterianas quando utilizadas em implantes com revestimento de titânio, Ong & Chan (2000) em implantes dentais e em ações farmacológicas com demonstrado inicialmente por Fulmer *et al.* (1992).

O uso da hidroxiapatita na área ambiental está relacionado a natureza físico-química da superfície do sólido, possibilitando a sua aplicação em processos de adsorção de metais poluentes, trocadores iônicos, entre outros. Recentes aplicações estão relacionadas a área de catálise, segundo Souza (2013), a hidroxiapatita é um eficiente catalisador na reação de transesterificação do ácido oléico, como também demonstrado por Chen *et al.* (2015), que avaliou a sua atividade catalítica na conversão do óleo de

palma à biodiesel. Portanto, convém destacar que a utilização nessa área é relativamente nova e tem despertado interesse da comunidade científica.

3.3 – BIODIESEL

O Biodiesel é um biocombustível derivado de óleos vegetais e gordura animal. A primeira transformação de um óleo vegetal em combustível ocorreu em 1953 e foi realizada por Patrick Duffy. No Brasil, somente a partir de 1990, ocorreram projetos destinados a sua pesquisa. Este interesse surgiu devido a diversidade de espécies oleaginosas presentes no país e que podem ser utilizadas para a produção de biodiesel, tais como: mamona, dendê, canola, girassol, amendoim, soja e algodão. Matérias-primas de origem animal, como o sebo bovino e gordura suína, também podem ser empregadas na fabricação do biodiesel (Figura 3.6).



Figura 3. 6: Principais oleaginosas no Brasil. Fonte: Souza (2010)

Em termos químicos, o biodiesel é um monoalquil éster de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtidos por uma reação de transesterificação, na qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos (Basha *et al.* 2009). Para utilização industrial deve ocorrer uma reação de transesterificação dos óleos ou gorduras com álcool, na presença de catalisadores (homogêneos ou heterogêneos) (Coral *et al.* 2012).

No Brasil, em 2003 ocorreram os primeiros estudos concretos para a criação de uma política do biodiesel, em dezembro de 2004, o governo lançou o Programa Nacional

de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), no qual o governo em conjunto com a ANP (Agência Nacional do Petróleo) regularia a base normativa e tributária para a produção e comercialização do biodiesel no país.

Segundo o PNPB, a mistura de biodiesel ao diesel fóssil teve início em dezembro de 2004, em caráter autorizativo. Em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% denominada de B2 que refere-se a mistura de 98% de óleo diesel e 2% de biodiesel que poderia ser comercializado em todo o território nacional. Com o perceptível amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi ampliado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) sucessivamente até atingir 5% - B5 (95% de óleo diesel e 5% de biodiesel) em janeiro de 2010, antecipando em três anos a meta estabelecida pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 (Desenvolvimento agrário 2014).

O uso direto de óleos vegetais como combustíveis é um dos desafios frente às alternativas em substituição ao petróleo e diesel, algumas propriedades como: baixa volatilidade, combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, estão sendo constantemente estudadas afim de melhorar a sua produção para tornar o biodiesel competitivo as exigências do mercado (Silva 2012, Furtado 2014)

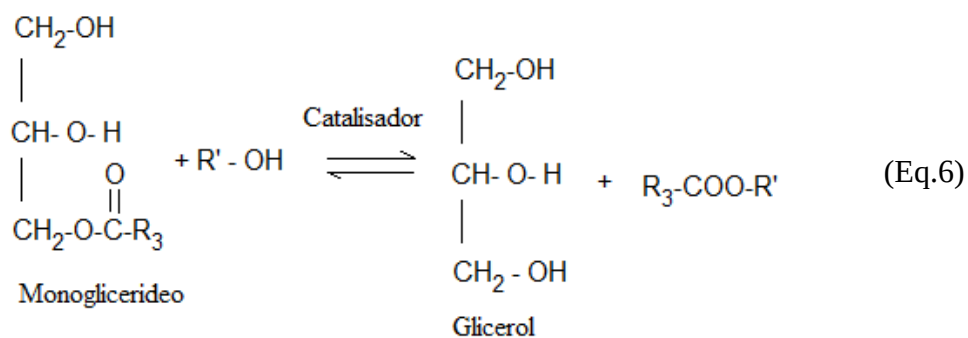
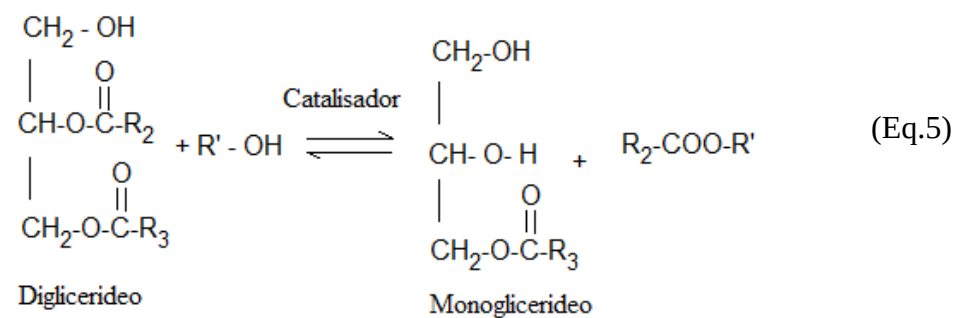
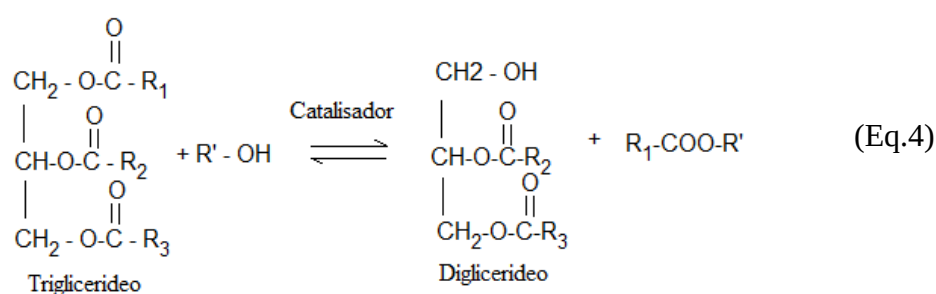
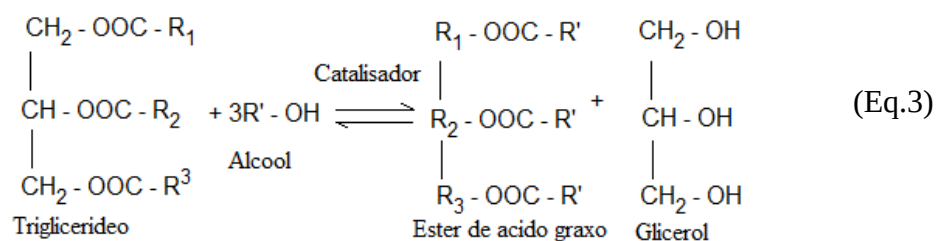
3.3.1 – Rota de Produção do Biodiesel

A produção do biodiesel descrita abaixo na equação 3, envolve a reação de transesterificação dos triglicerídeos (óleos ou gorduras), que reagem com um álcool (metanol, etanol, propanol, butanol ou álcool amílico) produzindo ésteres e glicerol. A reação de transesterificação pode ser catalisada por bases, ácidos ou enzimas (Dors 2011). Esta reação constitui a rota empregada no Brasil, de acordo com resolução 7/2008 da Agência Nacional do Petróleo (ANP).

Três reações são responsáveis pelo processo, segundo (Eckey 1956), Nouredдини & Zhu (1997) e estão descritas nas equações abaixo:

- 1) formação do diglicerídeo através de triglicerídeo, equação 4.
- 2) obtenção de monoglicerídeo a partir de diglicerídeo, equação 5.
- 3) produção de glicerina através do monoglicerídeo, equação 6.

Em todas as etapas são produzidos ésteres, conforme demonstrado na figura 6. Deve-se obedecer a relação 3:1 entre álcool e óleo.



3.3.2 – Catalisadores

O catalisador é uma macromolécula (enzima), cuja superfície não é uniforme. As reações ocorrem em locais específicos da superfície, os *centros ativos*. Os catalisadores podem classificar-se em condutores, semicondutores e isoladores, de acordo com a mobilidade dos seus elétrons. Os metais são condutores, sendo particularmente importantes em catálise os metais de transição. Os óxidos não estequiométricos e sulfuretos são semicondutores a temperaturas elevadas. Os óxidos estequiométricos são isoladores e funcionam como ácidos ou bases.

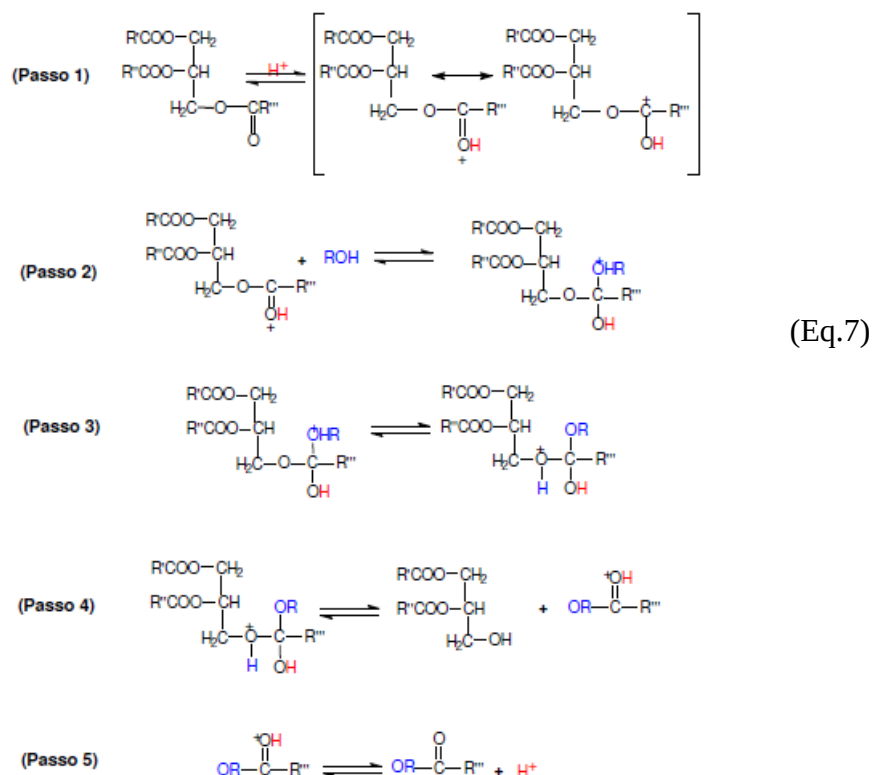
A reação de transesterificação deve ocorrer na presença de um catalisador, que pode ser um ácido, uma base ou uma enzima, além de atuar em meio homogêneo ou heterogêneo (Kim *et al.* 2014, Poonjarernsilp *et al.* 2014, Reyro *et al.* 2013).

A rota normalmente utilizada na produção mundial de biodiesel é a catálise alcalina homogênea. A catálise ácida homogênea apresenta taxas de conversão de triglicerídeo inferiores aos obtidos na catálise alcalina e demanda quantidades maiores de catalisador e relações álcool/óleo mais altas (Souza 2006, Dors 2011).

A utilização de catalisadores que atuam em meio heterogêneo são amplamente estudados (Xie *et al.* 2014, Sharma *et al.* 2011). O meio heterogêneo propicia algumas vantagens, são elas: fácil separação do catalisador do meio após a reação; são insolúveis no meio reacional evitando a etapa de neutralização e a consequente produção de resíduos e, principalmente, são reutilizáveis. Várias pesquisas recentes relacionadas à alcoólise de triglicerídeos envolvem o uso de catalisadores heterogêneos como, por exemplo, zeólitas básicas, hidróxidos duplos lamelares, hidroxapatitas modificadas, óxidos e carbonatos de metais alcalinos terrosos (Zhang *et al.* 2009, Peeters *et al.* 2014, Babajide *et al.* 2012).

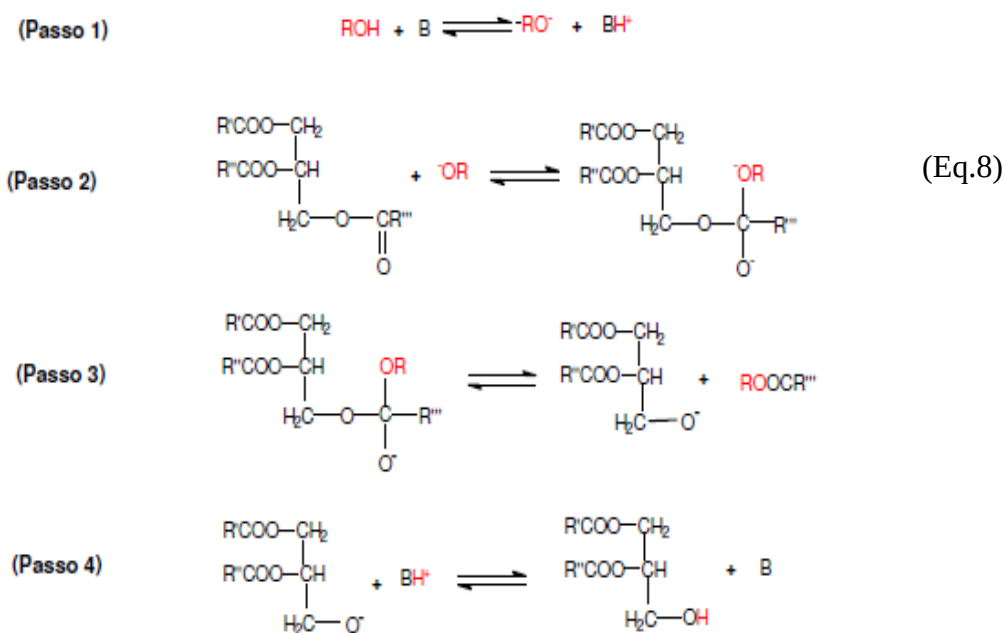
3.3.2.1 – Catálise ácida.

Os ácidos de Brønsted são os mais utilizados na catálise ácida, dentre os quais o HCl, H₂SO₄ (anidros) e ácidos sulfônicos. A catálise ácida possui um elevado rendimento, porém é uma reação lenta e requer uma alta razão álcool/óleo. O mecanismo de transesterificação catalisada por ácidos está esquematizado na equação 7.



3.3.2.2 – Catálise básica

Os catalisadores básicos mais utilizados são os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou de potássio. Neste método é difícil a remoção do catalisador e elevada quantidade de água é utilizada no processo. Este excesso de água pode levar à reação de saponificação, ao invés do produto pretendido, gerando um custo adicional a planta industrial. O mecanismo de transesterificação catalisada por bases está esquematizado na equação 8.



3.3.3.3 – Catálise heterogênea

Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, enquanto que na catálise heterogênea, o catalisador constitui uma fase separada. Neste caso a reação química ocorre na interface entre as duas fases, e a velocidade será em princípio, proporcional à área respectiva.

Em catálise heterogênea são possíveis diversas combinações de fases, mas em geral o catalisador é um sólido, enquanto que os reagentes e produtos se distribuem por uma ou mais fases fluidas (Garcia 2006).

A necessidade de desenvolver catalisadores capazes de produzir biodiesel a baixo custo e de alta qualidade tem levado ao estudo da possibilidade de utilização de catalisadores heterogêneos com características ácidas. Este tipo de catálise permite fazer em simultâneo a reação de esterificação dos ácidos gordos livres e a reação de transesterificação dos triglicerídeos. Ainda são poucos os estudos que relatam a desempenho deste tipo de catálise (Tanabe *et al.* 1999).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – SÍNTESE DOS MATERIAIS HIDROCALCITA - HIDROXIAPATITA

A preparação do material foi realizada pelo método de co-precipitação a pH constante, a rota estabelecida envolveu as seguintes etapas: Síntese da hidrotalcita, síntese da hidroxiapatita e posterior mistura reacional para a formação do material. O processo foi baseado nas sistemáticas propostas por Reichle (1985), Elliot (2002), com modificações em relação a homogeneização em banho em ultrassônico.

4.1.1 - Síntese da hidrotalcita (HT)

A rota de síntese da HT envolveu três etapas:

- 1) Preparação de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH 3M) altamente alcalina para dissolução do $Al^{(s)}$ e inibição no processo de precipitação do aluminato de sódio, conforme descrito na equação 9 abaixo:



- 2) Produção de três soluções de Nitrato de Magnésio (3,96g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, razão $Mg/Al = 3$; 2,53g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, razão $Mg/Al = 1$ e 1,16g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, razão $Mg/Al = 0,33$), obtidas segundo a estequiometria da hidrotalcita dada na equação 10.



- 3) Uso de um sistema aberto para captura de CO_2 , no qual a solução alcalina foi gotejada (fluxo de 2ml/min) às soluções de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ separadamente, sob agitação vigorosa, mantendo $pH = 10$ e $T = 25^\circ C$. As soluções resultantes foram submetidas ao banho ultrasônico por 30 minutos à $T = 40^\circ C$.

4.1.2 - Síntese da hidroxiapatita (HAp)

Na síntese da HAp são preparadas duas soluções (1 e 2), obedecendo a razão $Ca/P = 1,67$ e $pH = 10$:

Solução **A**: solução de ácido fosfórico (H_3PO_4 0,3M).

Solução **B**: solução de hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,5M].

A solução **A** foi adicionada a um fluxo de 2ml/min á solução **B**, mantendo a $T = 25^\circ\text{C}$ até atingir o $\text{pH} = 10$. A solução resultante foi submetida ao banho ultrassônico por 30 minutos à $T = 40^\circ\text{C}$

4.1.3 – Síntese do material hidrotalcita-hidroxiapatita

As soluções resultantes da síntese da HT e da HAp, foram então misturadas e mantidas em banho ultrassônico por 2h, posteriormente o produto obtido foi submetido ao banho hidrotérmico por 24h/ 80°C , em seguida, lavado até atingir pH neutro, filtrado e seco em estufa por 24h/ 80°C .

As amostras obtidas foram denominadas de acordo com a razão Mg/Al, visto que a razão Ca/P da HAp manteve-se constante, logo: HTHAp3, HTHAp1 e HTHAp0,33.

4.1.4 – Calcinação do material 3HTHAp

A calcinação do material HT-HAp com razão Mg/Al = 3, ocorreu em uma mufla a temperaturas de 500°C e 900°C .

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

O estudo químico, morfológico/textural, estrutural e térmico dos materiais sintetizados foi realizado por diversas técnicas analíticas: Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura com Sistema de Dispersão de Energia (MEV-EDS), Análise Térmica (TG/DTA) e Análise Superficial (BET/BHJ). O caráter ácido-básico foi determinado pelos testes de Hammet e a atividade catalítica avaliada pelos Espectros de RMN ^1H .

4.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a

Lei de Bragg $n\lambda = 2d \sin\theta$, (n é um número inteiro, λ comprimento de onda dos raios incidentes, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de difração), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) (Albers et al. 2002).

O equipamento utilizado foi o difratômetro X PERT-PRO modelo PW3050 da PANanalytical, locado no laboratório de caracterização mineral (Instituto de Geociências–UFPA), equipado com tudo de Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), tempo de contagem 20s, 2θ (5° - 75°), corrente de 30 mA e tensão de 40 kV.

Os parâmetros de rede a e c , para o precursor hidrotalcita, de simetria Romboédrica foram calculados de acordo com as equações abaixo:

$a = 2 \cdot d(110)$, referente ao plano 110 da hidrotalcita.

$c = 3 \cdot d(003)$, referente ao plano 003 da hidrotalcita.

O volume da cela unitária para o sistema romboédrico foi calculado de acordo com a equação abaixo:

$$V = a^2 \sqrt{3} \cdot c / 2$$

O *software* utilizado para indexação dos picos foi: X' pert HighScore, versão (2.1b) e foi utilizado o banco de dados *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

As análises foram realizadas no Laboratório de caracterização mineral, pertencentes ao PPGG – UFPA.

4.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A técnica consiste na utilização de radiação na faixa do infravermelho para obter informações sobre composição e estrutura molecular. Ao receber os feixes de radiação os grupos funcionais produzem movimento de vibração específico para aquela radiação, como essas oscilações são quantizadas, ela absorverá fótons na mesma frequência, sendo possível a verificação dos grupos constituintes de uma dada molécula.

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas em um espectrômetro SHIMADZU, modelo IRPrestige 21. Preparou-se pastilhas de KBr com o material, no qual foram utilizados 1 mg da amostra para 99 mg de KBr, as pastilhas devem possuir 1 cm de

diâmetro a uma pressão de 1,8 Kbar sob vácuo. As análises foram realizada na Faixa espectral (400 a 4.000 cm^{-1}) com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras. Todas as análises realizadas no Laboratório de Infravermelho, pertencente ao Instituto de Farmácia, UFPA.

4.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV ACOPLADO A SISTEMA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X – EDS.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 vezes) e boa resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz. Na análise química semi-quantitativa dos elementos é utilizado um detector de energia dispersiva (EDS), no qual as medições são realizadas por sistemas de micro-análises (análises pontuais).

As imagens foram obtidas em microscópio Zeiss – LEO 1430, metalizadas com ouro, tempo de recobrimento de 2 minutos, corrente do feixe de elétrons = $90\mu\text{A}$, voltagem de aceleração constante = 10 Kv, distância do trabalho = 15 mm. As análises foram realizadas Laboratório de Microanálises, pertencente ao Instituto de Geociências – UFPA.

4.6. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL – (DTA) E TERMOGRAVIMÉTRICA – (TGA)

As amostras foram submetidas à análise termogravimétrica com o objetivo de se analisar a perda de massa por decomposição térmica do material.

As análises foram realizadas em uma balança termogravimétrica, modelo *Thermal Sciences*, com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500, da *Stanton Redcroft Ltda.*, com taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de N_2 , com temperatura variando de 20°C à 1.000°C , usando aproximadamente 10 mg das amostras, os quais foram submetidas a um pré-tratamento térmico por $2\text{h}/100^{\circ}\text{C}$. As análises foram realizadas no Laboratório de Infravermelho, Análise térmica Diferencial e Termogravimétrica, pertencentes ao PPGG – UFPA e complementadas no Laboratório de Catálise e Oleoquímica, pertencente ao PPGQ - UFPA

4.7 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET/BHJ):

A cinética de todos os processos de interação heterogênea “sólido-fluido” depende diretamente da área específica do reagente sólido, dois modelos são complementares para avaliar a área superficial específica e tamanho de poros. Modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller), desenvolvido para multicamadas; modelo BJH (Barrett-Joyner-Halenda) comumente empregado para o levantamento do tamanho médio e da distribuição de tamanho de poros com a área específica.

As determinações da Área Específica (AE) pelo método BET, do Volume Total dos Poros (VTP) pelo método BHJ e do Diâmetro Médio dos Poros (DMP), foram realizadas no equipamento *Quantachrome Instruments* v2.1, com tratamento de 60 °C na estufa por 24h e pré-tratamento no equipamento de adsorção à 100°C/2h, atmosfera de N₂. Pertencente ao laboratório de Catálise e Oleoquímica - Instituto de Química – UFPA e complementadas no Laboratório de materiais cerâmicos, pertencentes ao departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFMG.

4.8 – TESTES DE HAMMETT – BASICIDADE DOS MATERIAIS

A determinação do número de sítios básicos nos materiais foi baseada na metodologia proposta por Fraile et al. (2009), salinas et al. (2012) e adaptado de Silva (2013), que consiste na utilização de indicadores de *hammett* por meio de análises qualitativas e quantitativas para determinação do sítios básicos em diversos valores pK_{BH} . Os materiais HT, HAp, 3HTHAp, 1HTHAp e 0,33HTHAp foram submetidas ao teste de *hammett*.

4.8.1 – Análise Qualitativa

Pesou-se em torno de 25 mg dos materiais, e adicionou-se 1 mL de indicador na concentração de 0,1% em metanol. Os indicadores utilizados foram: amarelo dimetil ($pK_{BH} = 3,3$), vermelho neutro ($pK_{BH} = 6,8$), azul de timol ($pK_{BH} = 8,8$), fenoftaleína ($pK_{BH} = 9,8$) e 4 nitroanilina ($pK_{BH} = 18,4$). Agitou-se a mistura por 15 minutos à 230rpm. As cores obtidas nos primeiros 15 minutos e após 24h foram registradas.

4.8.2 – Análise Quantitativa

A determinação da basicidade foi realizada utilizando 0,15 g do material em 2ml de solução indicadora metanólica de concentração 0,1 mg/mL, a qual foi agitada à 230rpm por 30 minutos, posteriormente titulada com uma solução metanólica de ácido benzóico ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$). Foram utilizados os mesmos indicadores da análise qualitativa.

4.9 – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A atividade catalítica foi determinada por meio de reações de transesterificação em rota metálica do óleo de soja SIOL com metanol P.A. (99,9%). As reações foram realizadas em reator de 250 ml (PARR 4560) acoplado a um controlador de temperatura (PARR 4871) (Figura 4.1)

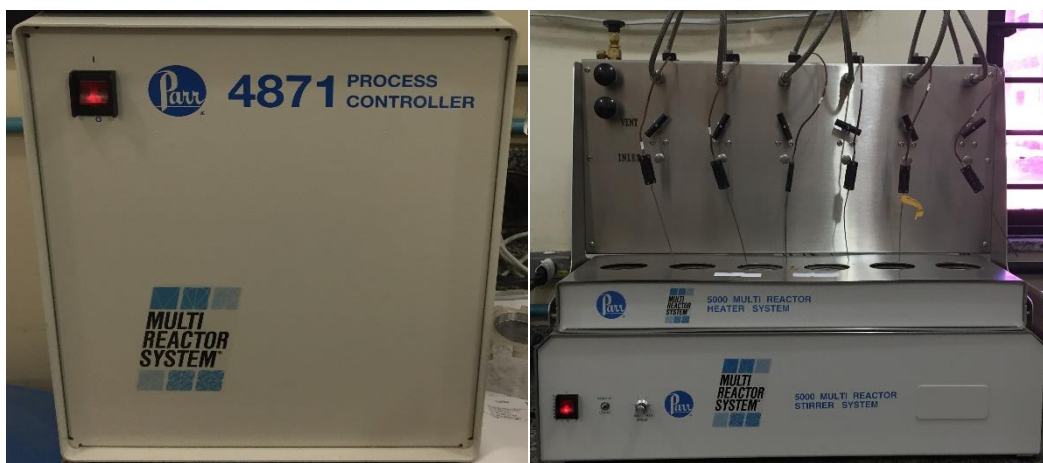


Figura 4.1. Reator utilizado para a reação de transesterificação.

Nos ensaios foram utilizadas as temperaturas de 120°C, 180°C e 240°C, razão metanol:óleo 12:1, proporção de catalisador (2,5%), tempo de 2h e 4h, e rotação constante de 700 rpm. As condições experimentais estão descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Condições experimentais utilizadas nas reações de transesterificação para os matérias HT, HAp, 3HTHAp, 1HTHAp e 0,33HTHAp

Experimentos			
Materiais	Temp. (°C)	Tempo (h)	Razão
HT	180	4	12:1
HAp	180	4	12:1
3HTHAp	180	4	12:1
1HTHAp	180	4	12:1
0,33HTHAp	180	4	12:1

Ao final da reação, a mistura foi submetida a filtração a vácuo com intuito de separar o catalisador. Posteriormente, a fase líquida foi separada por decantação, lavada com solução supersaturada de NaCl e seca em Na₂SO₄ anidro, afim de evitar a degradação o óleo obtido foi armazenado em frasco de âmbar.

4.9.2 Espectro RMN ¹H.

Nesta técnica é possível obter informações relacionadas ao biodiesel utilizado em contato com o catalisador, observando-se a ligação hidrogênio-carbono, ou se existe proximidade com o grupo hidroxila, carbonila, ligação dupla, além de definir a disposição de hidrogênios *cis* ou *trans* em sistemas olefínicos, axial-axial, axial-equatorial, equatorial-equatorial em sistemas cíclicos, orto, meta e para em anéis aromáticos entre outros, e ainda informações estruturais.

Os materiais foram dissolvidos em CDCl₃ e analisados em um espectrômetro OXFORD 300 MHz disponível no Laboratório de Ressonância Magnética (UFPA), utilizando campo magnético 11,7 T (500 MHz), pulso de radiofrequência 45°, atraso de interpulso de 5s (tempo de aquisição + tempo de relaxação), varredura 4,120 Hz, largura de linha 0,3 Hz com 16 repetições.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão abordados os resultados das caracterizações físico-químicas das amostras sintetizadas, avaliando os aspectos texturais, morfológicos e químicos

ocorridos pela variação na razão Mg/Al nos materiais 3HTHAp, 1HTHAp e 0,33HTHAp, assim como os sítios básicos e a avaliação catalítica dos materiais.

5.1 DRX dos materiais:

Os difratogramas dos materiais 3HTHAp, 1HTHAp e 0,33HTHAp e das fases HT e HAp são mostrados na Figura 5.1. Todos os materiais apresentaram os picos basais típicos da hidrotalcita (003), (006), (009), (110) e (113) e da hidroxiapatita (002) (211) (300) (112) (202) (213) indexados de acordo com as fichas ICDD 081963 e 082293, respectivamente, assim como reportado por diversos autores (Cavani 1991, Elliot 1994, Pérez *et al.* 2009, Riveira *et al.* 2009, Coral *et al.* 2012, Rodrigues *et al.* 2012). Tabelas 5.1, 5.2.

Nos materiais 1HTHAp e 0,33HTHAp há o aparecimento do pico basal (101) referente a manasseita (ICDD – 082874), que corresponde a um polítipo da hidrotalcita cristalizado no sistema hexagonal, enquanto que a HT cristaliza no sistema romboédrico (Aminoff & Broomé 1930, Evans & Slade 2006).

Na figura 12, observou-se uma diferença nas intensidades nos picos da HT, sendo de maior intensidade no plano basal 003. Segundo Sharma *et al.* (2007), a intensidade do pico indica que conforme há uma diminuição na razão Mg/Al observa-se um aumento no ordenamento cristalino, que pode ser analisado pelo FWHM (Largura a meia altura).

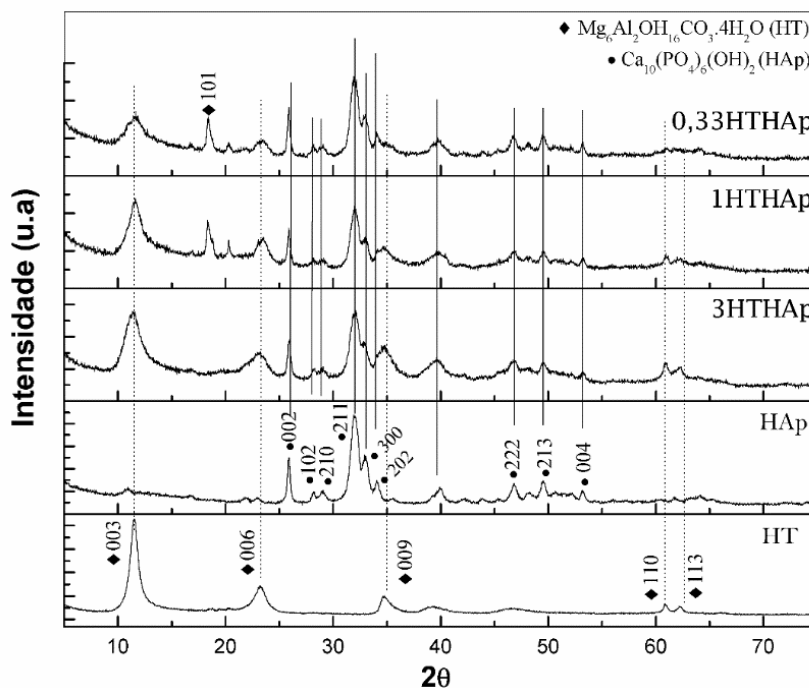


Figura 5.1 – Difratogramas dos materiais 3HTHAp, 1HTHAp, 0,33HTHAp, e das fases HT e HAp

Nos materiais 3HTHAp ($\text{FWHM}_{\text{HT}(003)} = 1,54$), 1HTHAp ($\text{FWHM}_{\text{HT}(003)} = 1,36$) e 0,33HTHAp ($\text{FWHM}_{\text{HT}(003)} = 1,98$), os valores encontrados indicaram que a fase HT possui melhor ordenamento cristalino na relação $\text{Mg}/\text{Al} = 1$ e inferior na relação $\text{Mg}/\text{Al} = 0,33$. Portanto, a menor razão molar indica haver uma maior densidade de carga nas lamelas, que estaria favorecendo um menor grau de ordenamento estrutural; resultados semelhantes foram reportados por Rebelo *et al.* (2012). Na fase HAp, as intensidades dos picos não tiveram variações significativas nos materiais

Tabela 5. 1 - Picos e espaçamento interlamelar da fase hidrotalcita das amostras 3HTHAp, 1HTHAp e 0,33HTHAp comparados a referência.

	Materiais						ICDD		Plano Basal
	3HTHAp		1HTHAp		0,33HTHAp		081963		hkl
	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	
HIDROTALCITA	11,39	7,76	11,60	7,61	11,62	7,60	11,64	7,59	(003)
	23,04	3,97	23,40	3,79	23,35	3,8	23,42	3,79	(006)
	34,75	2,57	34,68	2,58	34,28	2,61	35,44	2,53	(009)
	39,51	2,27	39,74	2,26	39,72	2,26	39,44	2,28	(015)
	60,84	1,52	60,90	1,51	61,88	1,49	60,76	1,52	(110)
	62,09	1,49	62,15	1,49	64,17	1,45	62,11	1,49	(113)

Tabela 5.2 - Picos e espaçamento interlamelar da fase hidroxiapatita, referentes às amostras 3HTHAp, 1HTHAp e 0,33HTHAp comparado a referência.

	Materiais						ICDD		Plano Basal
	3HTHAp		1HTHAp		0,33HTHAp		082293		hkl
	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	
HIDROXIAPATITA	25,88	3,44	25,87	3,44	25,86	3,44	25,87	3,44	(002)
	31,93	2,79	31,97	2,79	31,82	2,81	31,77	2,81	(211)
	32,89	2,72	32,98	2,71	32,95	2,71	32,9	2,72	(300)
	34,72	2,57	34,68	2,58	34,23	2,61	34,04	2,63	(202)

Os parâmetros de rede da cela unitária da fase HT e da fase HAp (Tabelas 5.3 e 5.4) nos materiais apresentaram as seguintes variações: no material 3HTHAp, a fase HT não teve alteração no parâmetro $a=b$, mas houve uma contração no parâmetro c e no volume da cela unitária. Na fase HAp ocorreu uma diminuição nos parâmetros $a=b$, c e no volume.

As modificações observadas sugerem que ocorreram substituições iônicas no material. Uma interpretação possível seria a incorporação simultânea dos íons Mg^{2+} e CO_3^{2-} na estrutura da HAp, esta hipótese explica a diminuição do parâmetro c e volume na HT, que estão relacionados a espessura e a distância interlamelar. O fato do parâmetro $a=b$ da HT não apresentar variação, pode estar relacionado com o tamanho do íon, visto que a saída do íon Mg^{2+} (r.i = 0,69 Å) para uma possível incorporação na HAp, seria limitada devido as diferenças de raio iônico, tal como sugere Le Geros (1991).

No material 1HTHAp a fase HT não apresentou variações nos parâmetros ($a=b$ e c) e no volume da cela unitária, enquanto que na fase HAp somente o parâmetro c e o volume diminuíram. Este comportamento pode estar associado a uma possível entrada do CO_3^{2-} na estrutura da HAp em substituição ao íon OH^- , produzindo uma hidroxiapatita carbonatada do tipo A, conforme descrito por Elliot (1994). As condições alcalinas de síntese e a utilização de um sistema aberto podem ter contribuído para este evento.

No material 0,33HTHAp, a fase HT apresentou uma contração no parâmetro $a=b$, mas não foram registradas alterações no parâmetro c e no volume da cela unitária, já na fase HAp, o parâmetro $a=b$ não teve alteração, mas houve um contração no parâmetro c e no volume, tais resultados indicam que ocorreu também a formação de uma possível hidroxiapatita carbonatada do tipo A. A maior quantidade de Al^{3+} (r.i = 0,53 Å) presente no material pode ter contribuído para a contração do parâmetro $a=b$, já que este parâmetro determina a distância cátion-cátion na folha octaédrica. O fato do Al^{3+} possuir raio iônico menor que o Mg^{2+} (r.i = 0.69 Å) corrobora com esta hipótese.

A análise dos parâmetros da cela unitária por DRX indicaram que a fase HAp em todos os materiais, apresentou substituições isomórficas na estrutura cristalina, enquanto que para a fase HT, a razão $Mg/Al = 1$ refere-se ao melhor ordenamento cristalino da fase no material.

Tabela 5.3 – Parâmetros de rede ($a=b$, c) e o Volume da cela unitária da hidrotalcita e dos materiais 3HTHAp, 1HTHAp e 0,33HTHAp.

Fase HT			
Materiais	$a = b$ (Å)	c (Å)	V (Å ³)
HT	3,04±0,007	23,21±0,14	186,8±1,47
3HTHAP	3,04±0,001	22,76±0,01	182,8±0,23
1HTHAp	3,04±0,009	23,23±0,1	186,6±1,79
0,33HTHAp	2,99±0,03	23,71±0,72	184,5±7,2

Tabela 5.4 - Parâmetros de rede ($a=b$, c) e o Volume da cela unitária da hidroxiapatita e dos materiais 3HTHAp, 1HTHAp e 0,33HTHAp.

Fase HAp			
Materiais	$a = b$ (Å)	c (Å)	V (Å ³)
HAp	9,42±0,16	6,92±0,14	532,6±21,3
3HTHAP	8,62±0,16	6,16±0,13	396,5±,23
1HTHAp	8,68±0,13	6,25±0,05	186,6±1,79
0,33HTHAp	9,19±0,01	6,69±0,009	184,5±7,2

5.1.2 – DRX do material calcinado

O material 3HTHAp foi calcinado a temperaturas de 500 °C e 900 °C afim de avaliar a formação de possíveis fases com a elevação da temperatura, visto que, a HT é utilizada como precursor de óxidos simples/mistos, que por possuírem uma alta área superficial, são utilizados em catálise (Coral *et al.* 2012).

Os difratogramas dos materiais 3HTHAp, 3HTHAp5 e 3HTHAp9 estão demonstrados na Figura 5.2. Em todas as faixas de temperatura houve o aparecimento dos picos basais típicos da HT e da HAp, não foram identificadas fases adicionais de óxidos simples/mistos. Conforme se elevou a temperatura, ocorreu um aumento na intensidade dos picos basais e um melhor ordenamento cristalino, principalmente da fase HAp, sugerindo então que na temperatura de 900 °C há uma possível redução dos defeitos na estrutura cristalina, Rogers (1997). Segundo Göller & Oktar (2002), esta hipótese pode

estar relacionada ao fato da HAp apresentar seu ponto crítico de decomposição da faixa de temperatura entre 1.200°C e 1.450 °C.

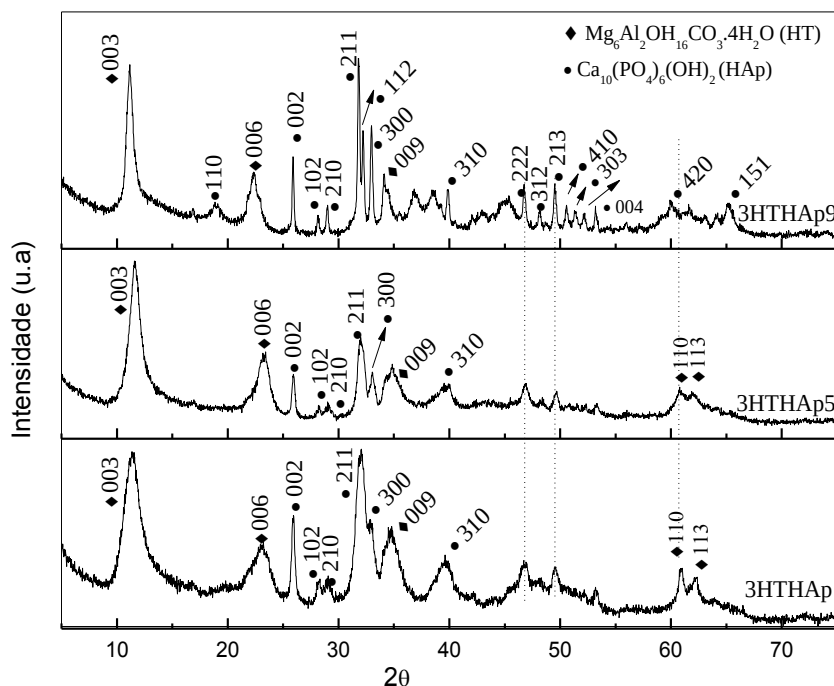


Figura 5.2 – Difrátogramas do material 3HTHAp e dos materiais calcinados a 500°C e 900°C

A HT apresenta temperatura de decomposição acima de 450°C, formando óxidos simples como o periclásio (MgO) e/ou mistos denominados de espinélio (MgAl_2O_4) (Clouse *et al.* 1992, Belloto *et al.* 1996). No material calcinado, não foram observadas a formação dos óxidos, mostrando que mesmo em temperaturas elevadas a HT do material HT-HAp não sofre um colapso da estrutura cristalina.

Os parâmetros de rede da cela unitária estão descritos nas tabelas 5.5 e 5.6, e indicaram as seguintes relações: No material 3HTHAp5, a fase HT apresentou uma expansão dos parâmetros de rede e do volume da cela unitária, enquanto que na fase HAp não houve alterações. No material 3HTHAp9, na fase HT não ocorreram modificações, mas a fase HAp apresentou uma expansão nos parâmetros de rede e no volume da cela unitária.

Os resultados apresentados sugerem que a altas temperaturas, a presença da fase HAp no material, inibe a formação dos óxidos simples e mistos, mantendo a estrutura da HT. Este fato pode estar associado aos efeitos das substituições iônicas que ocorrem na estrutura cristalina, já que a 500°C, a HT apresentou uma expansão nos parâmetros de

rede e no volume da cela unitária, indicando que o Ca^{2+} (r.i. = 0,99 Å) com maior raio iônico poderia estar substituindo os íons Al^{3+} (r.i. = 0,53 Å) que possuem menor raio iônico. Segundo Vishwakarma *et al.* (2014) a presença da HT até a temperatura de 900 °C pode sugerir que no processo de troca iônica, a substituição do Ca^{2+} por Al^{3+} no sítios da HAp, promovem a expansão do parâmetro de rede $a=b$ e c , conforme calculado para o material 3HTHAp9.

Tabela 5. 5 – Parâmetros de rede ($a=b$, c) e o Volume da cela unitária da hidroxiapatita e dos materiais calcinados a 500 °C e 900°C

Fase HAp			
Materiais	$a = b$ (Å)	c (Å)	V (Å ³)
HAp	9,42±0,16	6,92±0,14	532,6±21,3
3HTHAP5	8,64±0,07	6,19±0,06	401,1±7,9
3HTHAp9	9,24±0,01	6,75±0,01	500±2,39

Tabela 5. 6 - Parâmetros de rede ($a=b$, c) e o Volume da cela unitária da hidrotalcita e dos materiais calcinados a 500 °C e 900°C

Fase HT			
Materiais	$a = b$ (Å)	c (Å)	V (Å ³)
HT	3,04±0,007	23,21±0,14	186,8±1,47
3HTHAP5	3,07±0,01	23,29±0,2	191±2,13
3HTHAp9	3,07±0,03	23,47±0,7	192,4±7,7

5.2 - FTIR DOS MATERIAIS HTHAp

O resultado das análises realizadas por FTIR estão apresentados na figura 5.3, e apresentaram bandas características da hidrotalcita e da hidroxiapatita (Tabela 5.7).

Todos os materiais (3HTHAp, 1HTHAp e 0,33HTHAp) apresentaram bandas em torno de 3.500 cm⁻¹. No material 3HTHAp houve um alargamento significativo desta banda em relação aos materiais com menor razão Mg/Al, o qual foi atribuído há um elevado teor de água na estrutura, já que as bandas na faixa de 3.500 cm⁻¹ estão associadas ao grupamento OH, tanto no modo de estiramento da ligação metal-OH na HT

(Kloprogge *et al.* 2004), quanto ao modo de estiramento da ligação O-H do grupo H₂O na HAp (Elliott 1994). A banda registrada a 1.640 cm⁻¹ foi atribuída a deformação OH de moléculas de H₂O (Chagas *et al.* 2012).

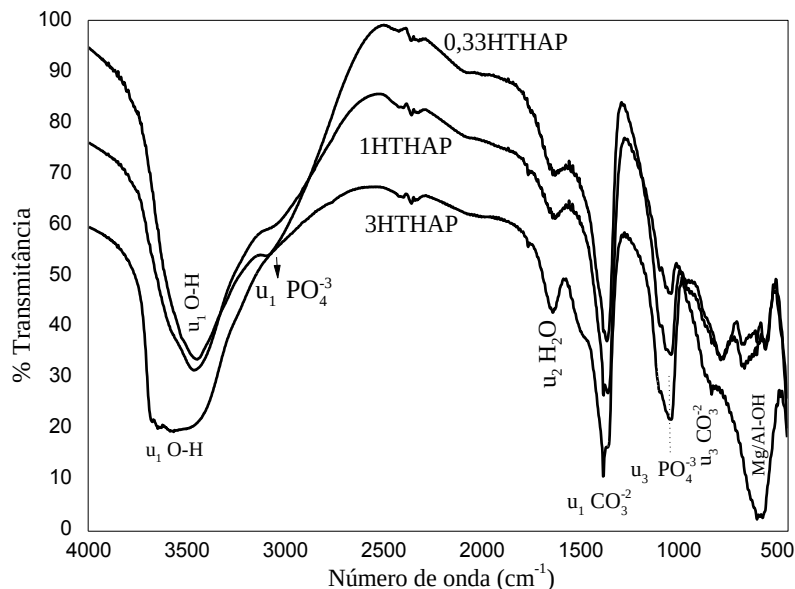


Figura 5. 3: Espectro na região do infravermelho dos materiais 3HTHAp, 1HTHAp e 0,33HTHAp

As bandas referentes ao CO₃²⁻ na HT apareceram nos seguintes modos vibracionais: o modo ν_1 do CO₃²⁻ foi identificado em torno de 670 cm⁻¹ nos materiais 1HTHAp e 0,33HTHAp, o modo de estiramento ν_2 do CO₃²⁻ por volta de 870 cm⁻¹ nos materiais 3HTHAp e 1HTHAp, e o modo ν_3 do CO₃²⁻ na faixa entre 1.360 a 1.380 cm⁻¹ foi registrado em todos os materiais. O aparecimento destas bandas está de acordo com a literatura, no qual as bandas referentes ao CO₃²⁻ em um ambiente simétrico são caracterizadas pelo grupo de simetria D_{3h}, o qual apresenta três modos vibracionais característicos na região do infravermelho: ν_1 (670 – 690 cm⁻¹), ν_2 (830 - 880 cm⁻¹) e ν_3 (1.350 – 1.390 cm⁻¹) (Kloprogge & Frost 2004).

O íon CO₃²⁻ também pode ser associado a presença da HAp carbonatada, conforme sugerido pelo DRX, o aparecimento das bandas na faixa de 870-880 cm⁻¹ referente ao modo de estiramento ν_1 do CO₃²⁻ e as bandas a 1.380 cm⁻¹ relacionadas ao modo ν_3 do CO₃²⁻ (Meejoo *et al.* 2006, Ren & Leng 2011) corroboram com esta hipótese.

O grupo fosfato PO_4^{3-} foi identificado através do aparecimento do dublete à 1.092 e 1.030 cm^{-1} relacionado ao modo de estiramento assimétrico ν_3 da ligação P-O, assim como das bandas na faixa entre 559 a 590 cm^{-1} atribuídas ao modo de estiramento ν_4 do PO_4^{3-} (Destainville *et al.* 2003). Nas regiões de baixa energia foram observadas as bandas entre 400 a 450 cm^{-1} referentes as vibrações dos cátions (M-O) na estrutura da HT (Polato 2005).

Tabela 5. 7: Bandas de absorção na região do infravermelho das amostras 3HTHAp, 1HTHAp e 0,33HTHAp na região de 4.000-400 cm^{-1} .

Faixas das Bandas (cm^{-1}) - FTIR		
3HTHAp	1HTHAp	0,33HTHAp
3.570 ν_1 de O-H	3.464 ν_1 de O-H	3.446 ν_1 de O-H
-----	3.093 $\nu_1 \text{PO}_4^{3-}$	3.076 $\nu_1 \text{PO}_4^{3-}$
1.633 $\delta \text{H}_2\text{O}$	1.624 $\delta \text{H}_2\text{O}$	1.631 $\delta \text{H}_2\text{O}$
1.382 $\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$ HAp	1.382 $\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$ HAp	1.382 $\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$ HAp
1.359 $\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$ HT	1.359 $\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$ HT	1.363 $\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$ HT
1.095/1037 $\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$	1.064/1037 $\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$	1.064/1037 $\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$
833 $\nu_1 \text{CO}_3^{2-}$ HA	786 $\nu_1 \text{CO}_3^{2-}$ HT	786 $\nu_1 \text{CO}_3^{2-}$ HT
----	671 $\nu_1 \text{CO}_3^{2-}$ HT	673 $\nu_1 \text{CO}_3^{2-}$ HT
603 $\nu_4 \text{P-O}$ PO_4^{3-}	667 $\nu_4 \text{P-O}$ PO_4^{3-}	665 $\nu_4 \text{P-O}$ PO_4^{3-}
588 $\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$	559 $\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$	560 $\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$
403 M-O	447 M-O	447 M-O

5.3 – ANÁLISE MORFOLÓGICA E QUÍMICA (MEV/EDS)

Na micrografia da HT sintetizada na razão $\text{Mg/Al} = 3$ mostrada na Figura 5.4 (a), observa-se uma estrutura de placas muito finas, com dimensões em torno de 1 μm . Esta morfologia é típica da estrutura da HT conforme reportado por Vieira (2009). Já na micrografia da HAp mostrada na Figura 5.4 (b), visualiza-se agregados de partículas em torno de 1 μm , com morfologia granular e na forma de agulhas. Segundo Schumman (1992) esta morfologia é característica da estrutura da HAp.

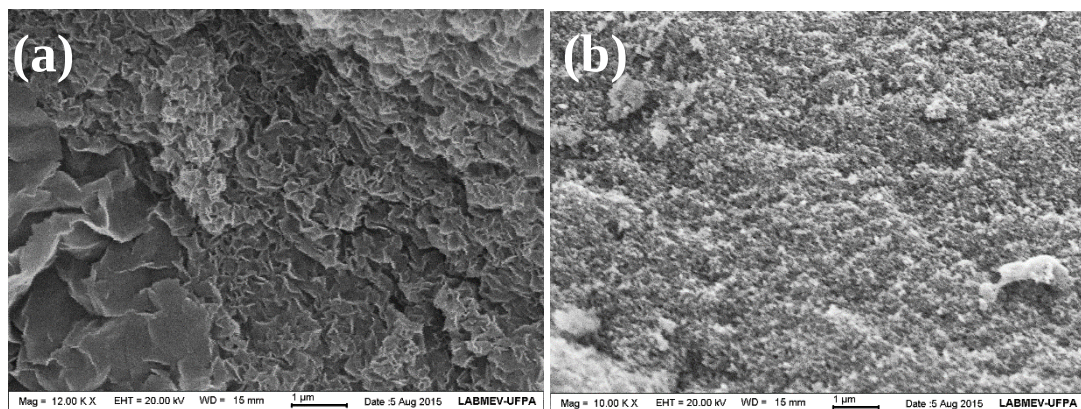


Figura 5.4: Micrografia do material HT (a) e do material HAp (b).

Na micrografia obtida para o material 3HTHAp demonstrado na Figura 5.5 (a) observa-se a formação de pequenos cristais placóides com tamanho em torno de $5\mu\text{m}$ similares aos visualizados na Figura 5.4 (a), os quais são típicos da estrutura da HT (Wiyantoko *et al.* 2015). Estes cristais estão sobrepostos a um aglomerado sem forma definida que poderia ser associado a presença da HAp, já que a estrutura foi identificado por DRX. Uma possível explicação seria o fato da HT possuir menor densidade ($d = 1,98\text{ g/cm}^3$) que a HAp ($d = 3,15\text{ g/cm}^3$) sugerindo que a HT cresce preferencialmente sobre a HAp durante o processo de síntese durante o banho hidrotérmico.

No material 1HTHAp, Figura 5.5 (b), visualizou-se também uma morfologia similar a 3HTHAp, o que sugere que a razão $\text{Mg/Al} = 3$ ou 1 não afeta o crescimento dos cristais na HT, tampouco a estrutura da HAp.

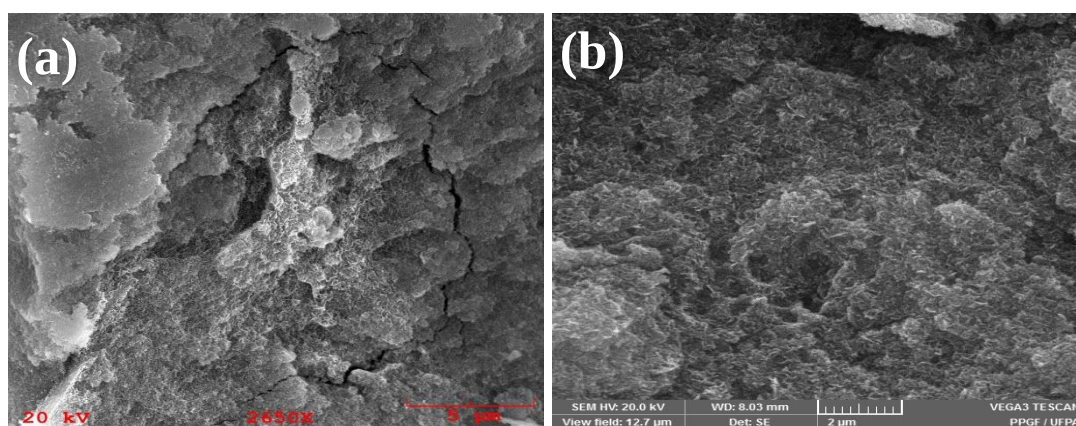


Figura 5.5: Micrografia do material 3HTHAp (a) e do material 1HTHAp (b).

No material 0,33HTHp observa-se apenas um massa com aglomerados de partículas sem forma definida, nem os cristais placóides típicos da HT nem a morfologia

granular característica da HAp foram visualizados (Figura 5.6). A ausência de cristais com formas mais definidas pode estar relacionado a processo de síntese e a razão molar $Mg/Al = 0,33$ utilizada no material.

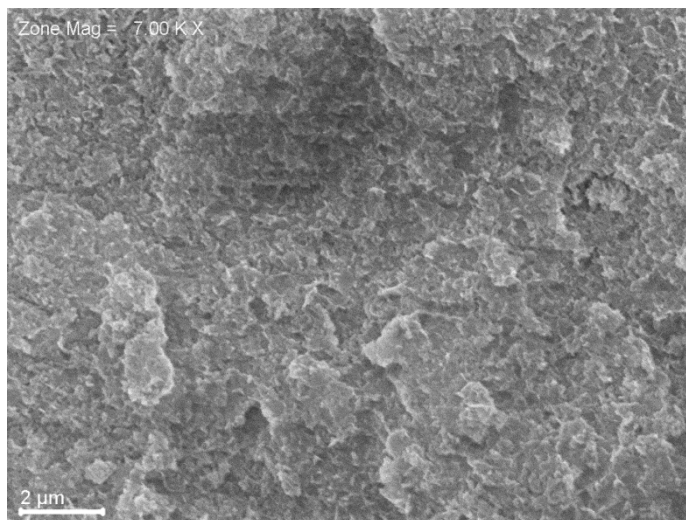


Figura 5. 6: Micrografia do material 0,33HTHAp.

Os resultados da análise química semi-quantitativa (% at.) via EDS dos materiais 3HTHAp, 1HTHAp e 0,33HTHAp (Tabela 5.8), permitiu identificar os teores de Mg, Al, Ca e P, assim como calcular as razões catiônicas Mg/Al e Ca/P . Nos pontos analisados foi possível determinar que nos materiais as razões Mg/Al e Ca/P estão próximas dos valores experimentais, indicando uma composição química homogênea.

Na amostra 0,33HTHAp verificou-se que a redução nos teores de Mg e Al, implica no aumento nos teores de Ca e P, obtendo-se uma razão $Ca/P \sim 1,62$ próxima ao reportado para uma HAp estequiométrica, no qual a razão $Ca/P = 1,67$, Elliott, (1994).

Tabela 5.8: Composição química semi-quantitativa (% at) dos materiais 3HTHAp, 1HTHAp e 0,33HTHAp.

Materiais	Mg	Al	Ca	P	C	O	Mg/Al	Ca/P
3HTHAp	12	6	14	8	2	49	2	2
1HTHAp	12	11	12	8	2	53	1	1,09
0,33HTHAp	6	7	22	13	2	47	1	0,8

5.4 ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA)

Os resultados da análise termogravimétrica (TGA/DTA) dos materiais 3HTHAp, 1HTHAp e 0,33HTHAp estão demonstrados nas Figuras 5.7, 5.9 e 5.10. Os perfis típicos de transições endotérmicas, são exibidos somente na amostra 0,33HTHAp onde houve transições endotérmicas e exotérmicas. No material 3HTHAp (Figura 5.7), a perda de massa inicia-se próximo da temperatura ambiente (27 °C) e se completa por volta de 930 °C, conforme se observa nas curvas TGA/DTG descritas na figura 5.8.

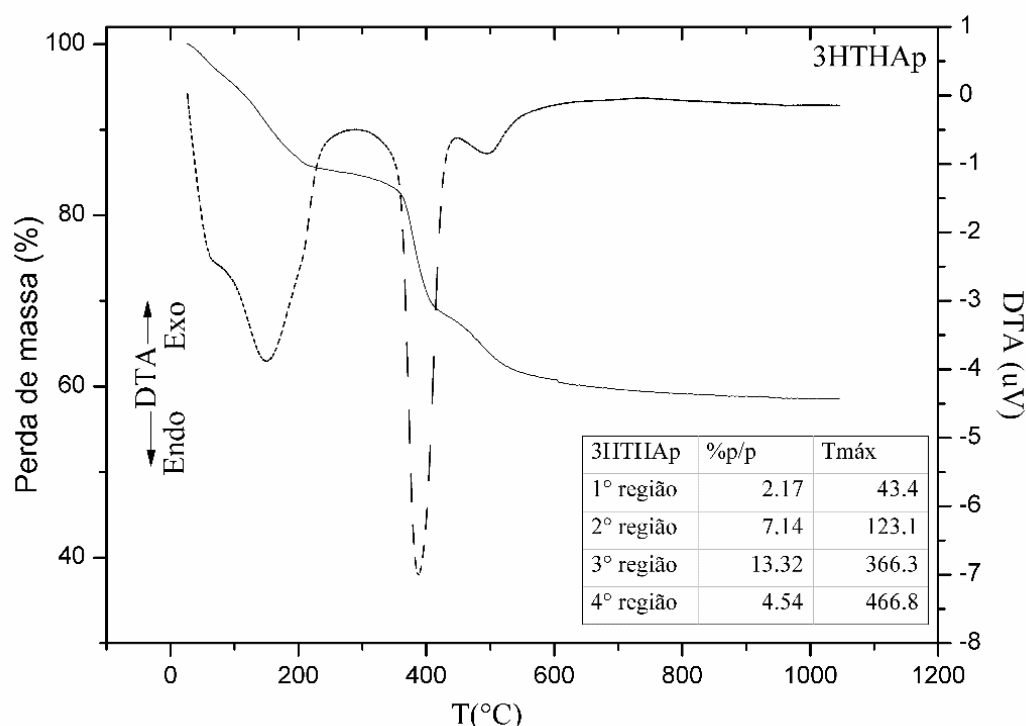


Figura 5.7: TGA/DTA do material 3HTHAp.

No material 3HTHAp foram identificados quatro principais regiões de decomposição: Na primeira região com uma Tmáx de 43,3 °C houve uma perda de massa de 2,17%, referente a perda de água fisicamente adsorvida da HAp. Este fenômeno na HAp ocorre até temperaturas abaixo de 250°C (Bezzi *et al.* 2003, Dourado 2006). A segunda região apresentou Tmáx = 123 °C, com uma perda de massa de 7,14%, que foi associada a desidratação da HT e a contínua perda de água fisicamente adsorvida da HAp. Na terceira região, com Tmáx = 466,8 °C, ocorreu a maior perda de massa (13,32%) a qual foi associada a liberação da água de cristalização da HAp e saída dos grupos OH⁻ e ânions interlamelares da HT (Xie *et al.* 2006) e da HAp (Liu *et al.* 2001).

A quarta região apresentou $T_{\text{máx}} = 466,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ e uma perda de massa em torno de 4,54%, aqui atribuída a liberação dos íons CO_3^{2-} da HAp do tipo A e decomposição do CO_3^{2-} para CO_2 na HT. Os resultados registrados são coerentes com a presença de uma HAp carbonatada identificada no DRX.

O material ainda apresentou regiões de decomposição na faixa de temperatura entre $590\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $930\text{ }^{\circ}\text{C}$, com perdas de massa inferiores a 1%, as quais foram atribuídas a desidratação da HAp e perda de CO_2 . (Hibino *et al.* 1995).

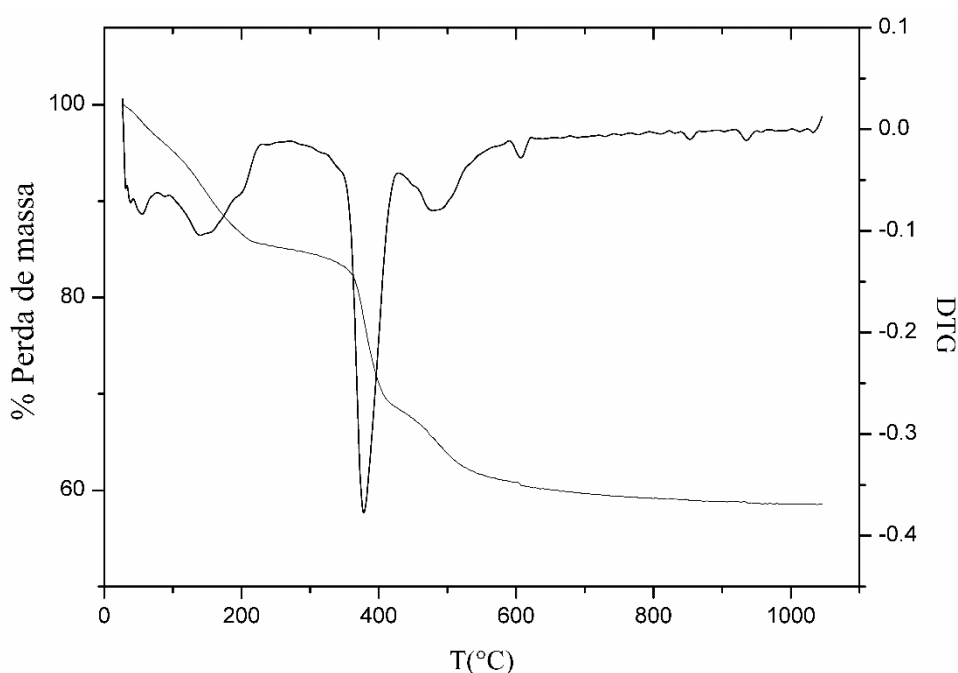


Figura 5.8: Curvas TGA/DTG do material 3HThAp.

No material 1HThAp quatro regiões principais de decomposição também foram registradas, porém em temperaturas acima de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figuras 5.9 e 5.10). As duas primeiras regiões foram atribuídas a saída de água adsorvida da HT e da HAp, visto que ocorrem em temperaturas inferiores a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, a primeira perda de massa, 3,96%, ocorreu a $T_{\text{máx}} = 144,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a segunda perda de massa em torno de 6,23%, a uma $T_{\text{máx}} = 222,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uma terceira região apresentou $T_{\text{máx}} = 373,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ e perda de massa por volta de 19,2%, nesta etapa, ocorrem os processos de desidroxilação e descarbonatação da HT e saída de água de cristalização da HAp. Na quarta região com $T_{\text{máx}} = 485,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e perda de massa de 7,01% ainda há decomposição do CO_3^{2-} para CO_2 na HT e liberação dos íons CO_3^{2-} da HAp do tipo A, resultados similares aos identificados no DRX.

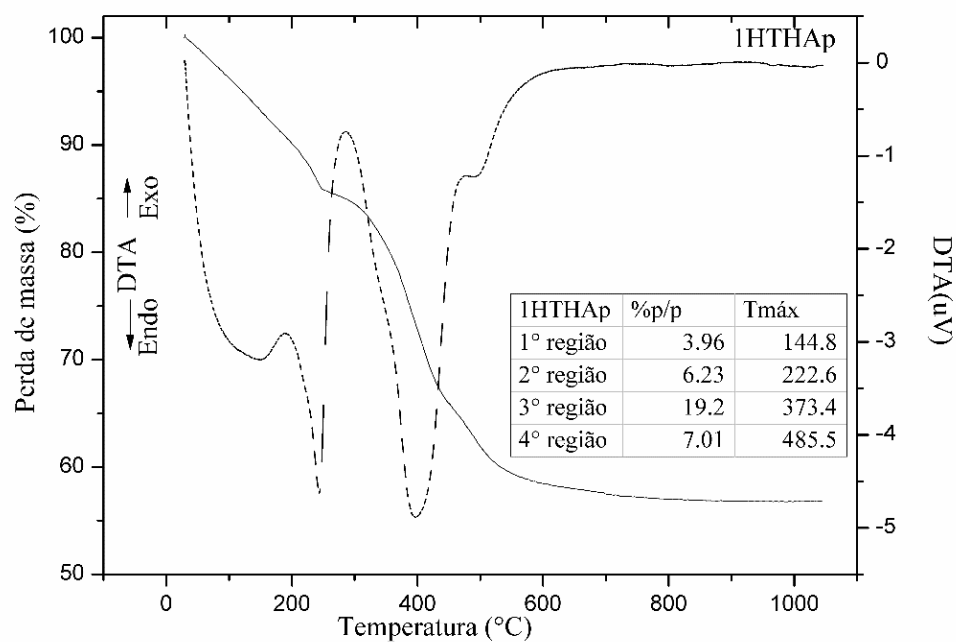


Figura 5.9 – TGA/DTG do material 1HTHAp

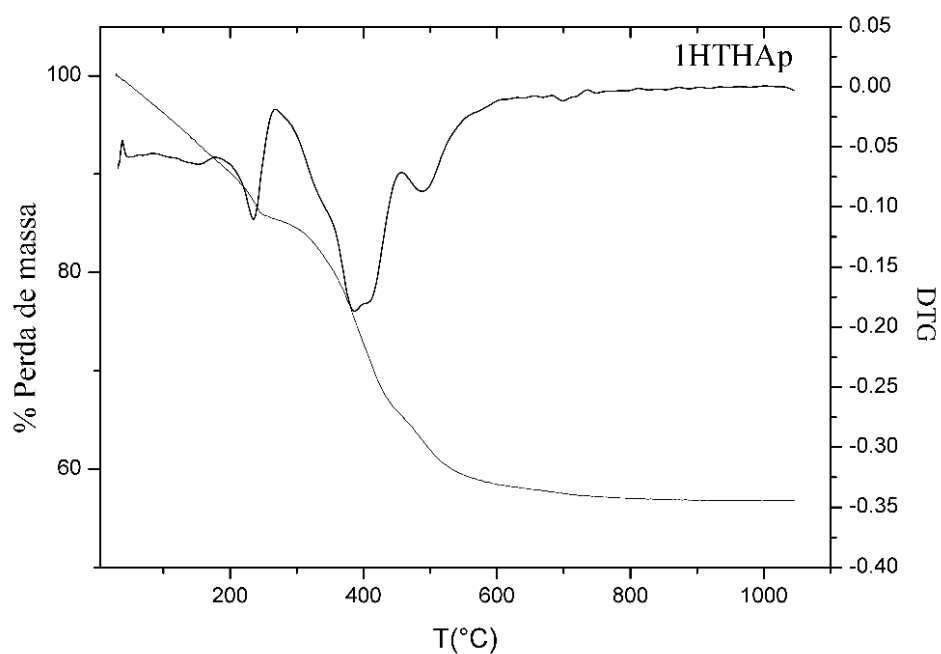


Figura 5.10: Curvas TGA/DTG do material 1HTHAp.

No material 0,33HTHAp foram identificados quatro principais regiões de decomposição (Figura 5.11), sendo duas regiões exotérmicas: Na primeira região houve uma perda de massa de 1,03% à $T_{máx} = 127,2$ °C, a segunda e terceira regiões ocorreram a $T_{máx} = 227,2$ °C e $T_{máx} = 283,4$ °C, com perda de massa em torno de 7,44% e 4,03%, respectivamente. A quarta região apresentou uma perda de massa de 8,19% a $T_{máx} =$

327,8 °C. Na faixa de temperatura entre 500 °C e 850 °C houve perdas de massa < 1%. (Figura 5.12)

As etapas de decomposição registradas indicam os processos de desidratação, desidroxilação e descarbonatação da HT, assim como liberação de água de cristalização, saída dos íons CO_3^{2-} e desidratação da HAp.

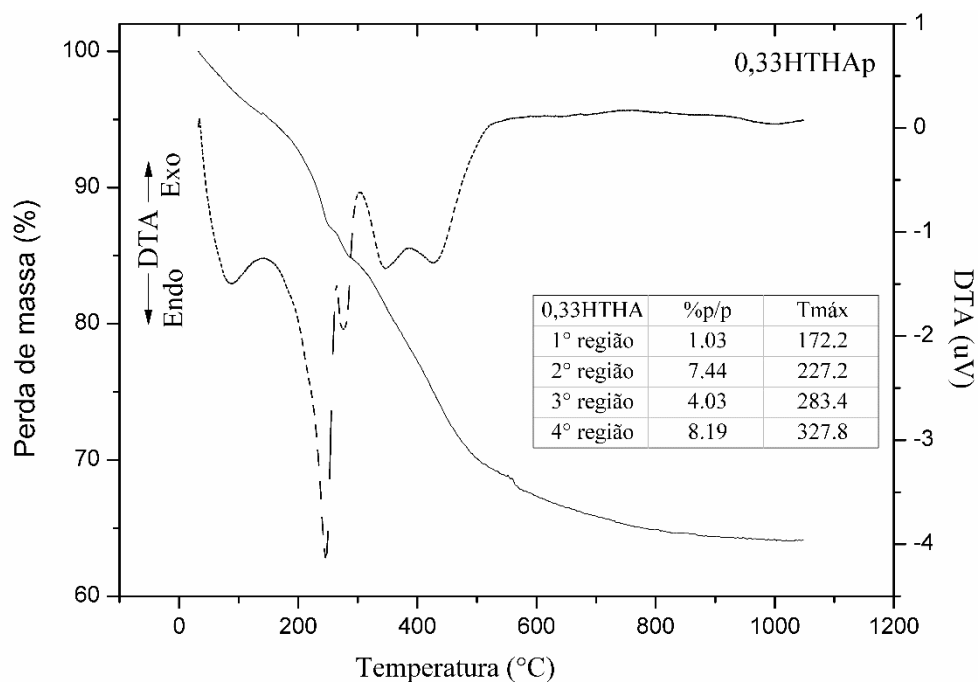


Figura 5. 11: Curvas TGA/DTA do material 0,33HTHAp.

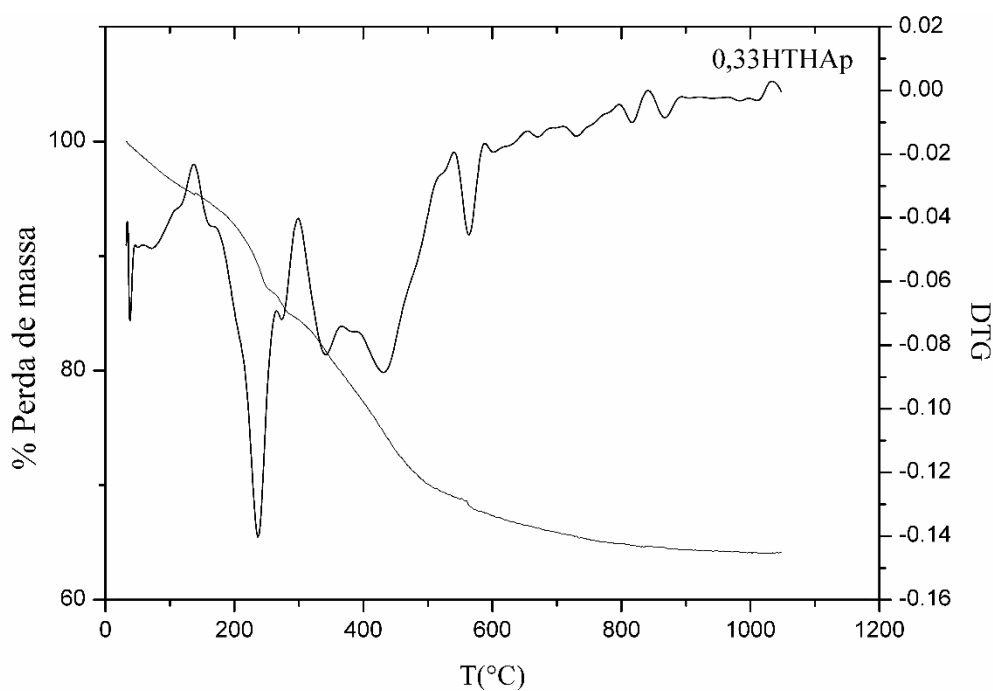


Figura 5. 12: Curvas TGA/DTG do material 0,33HTHAp.

5.5 - ADSORÇÃO – DESSORÇÃO DE N₂ (BET-BHJ)

As isotermas de adsorção-dessorção das amostras HAp, 3HTHAp, 1HTHAp e 0,33HTHAp estão demonstradas nas figuras 5.13, 5.14, 5.15, 5.16, 5.17, 5.18 e seus respectivos valores de área superficial, volume de poro e diâmetro de poro, incluindo a HT estão descritos na tabela 5.9.

O material HAp apresentou isoterma do tipo IV, segundo a classificação reportada por Teller (1938) e as recomendações propostas pela IUPAC, com área superficial de 86,97 m² g⁻¹. A isoterma descrita é característica de material mesoporoso com preenchimento em multicamadas, Sing (1985). Apesar de pouco acentuada, foi identificada uma histerese do tipo H1 indicando que o material HAp apresenta mesoporos (194,2 Å) em sua morfologia, sendo constituído de aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme, esta morfologia é característica da HAp. A classificação dos poros segundo o seu diâmetro foi estabelecida por Gregg & Sing (1982) (Tabela 5.10).

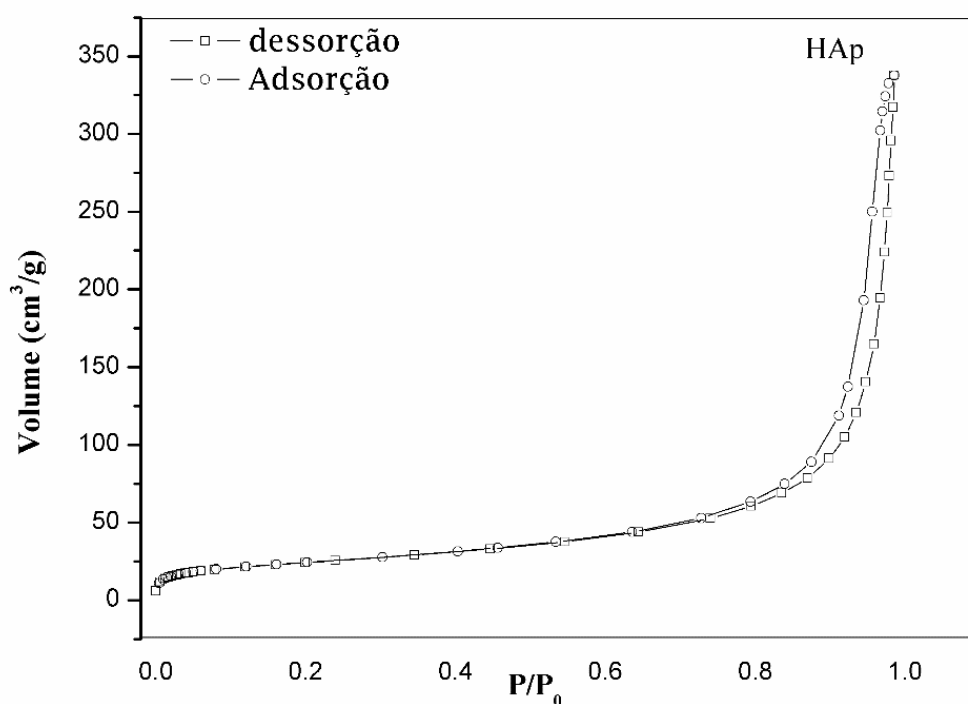


Figura 5. 13: Isotherma de adsorção-dessorção para o material HAp.

Tabela 5.9 – Área Superficial, Volume e Diâmetros dos poros dos materiais HT, HAp, 3HTHAp, 3HTHAp5, 3HTHA9, 1HTHAp, e 0,33HTHAp.

Material	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$V_p(\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	$D_p(\text{\AA})$
HT (Yang <i>et al.</i> 2014)	104	0,68	259
HAp	86,97	0,52	194,2
3HTHAp	71,64	0,39	301,9
3HTHAp5	22,94	0,52	180
3HTHA9	10,90	0,08	354,3
1HTHAp	103,7	0,54	302,2
0,33HTHAp	82,04	0,24	16,96

Tabela 5.10 – Classificação do diâmetro médio dos poros

Classificação	Diâmetro ($\text{\AA}$)
Microporo	Diâmetro < 20
Mesoporo	$20 < \text{diâmetro} < 500$
Macroporo	Diâmetro > 500

No material 3HTHAp foi observado também uma isoterma do tipo IV (Figura 5.14), com área superficial de $71,64 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e histerese do tipo H2, a qual é atribuída a forma de agregados não rígidos de partículas na forma de placa. Isto coincide com a possível adsorção na forma sobreposta da HT sobre a HAp, conforme demonstrada na análise morfológica do MEV. O material foi classificado como mesoporoso devido ao tamanho de poro ser de 301,9 $\text{\AA}$.

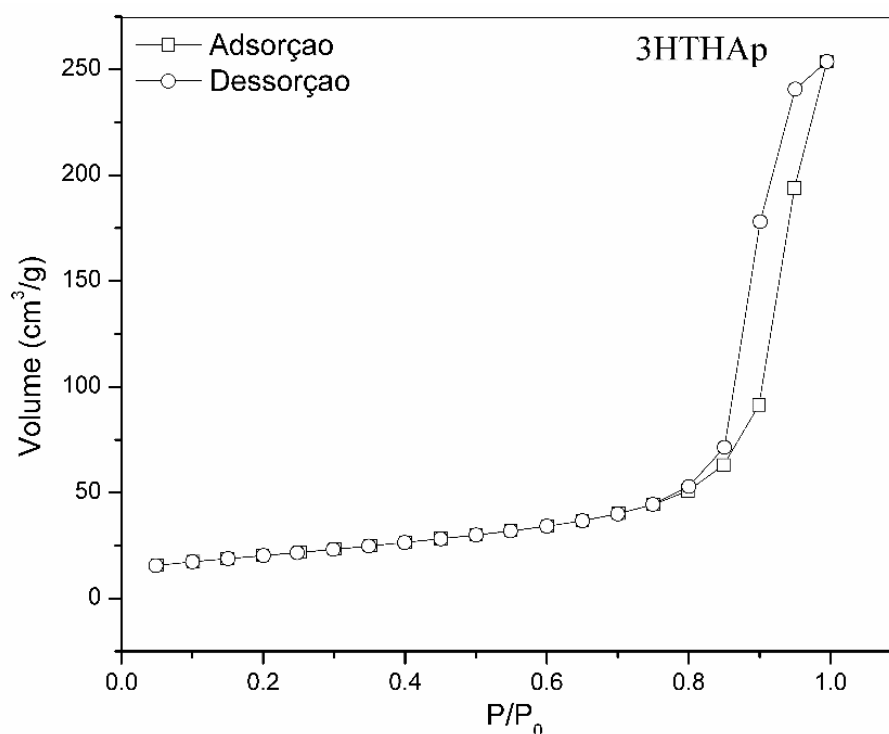


Figura 5. 14: Isoterma de adsorção-dessorção para o material 3HTHAp.

Os materiais calcinados 3HTHAp5 e 3HTHAp9 foram avaliados quanto a sua propriedade textural para efeito de comparação, visto que na literatura, a hidrotalcita é utilizada como precursor de óxidos simples/mistos, que apresentam elevada área superficial e são utilizados como catalisadores em diversos tipos de reações, conforme demonstrado por Ordóñez *et al.* (2011), Castro *et al.* (2011).

No material 3HTHAp5, a isoterma BET foi classificada como tipo IV (Figura 5.15), apresentando área superficial de $22,94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e um acentuado *loop* de histerese do tipo H3. Neste material observou-se uma diminuição da ASE com relação ao material 3HTHAp. Logo, a calcinação a 500°C não apresentou efeito benéfico com relação à ASE, esse comportamento pode estar associado ao fato da HAp melhorar seu ordenamento cristalino com a elevação da temperatura, conforme foi demonstrado por DRX. Houve também uma redução no diâmetro de poro ($180 \text{ \AA}$).

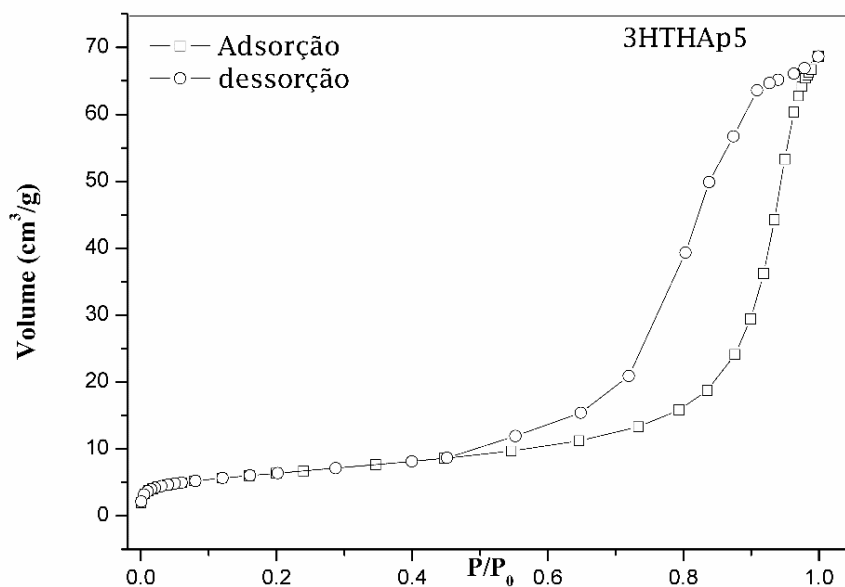


Figura 5.15: Isoterma de adsorção-dessorção para o material 3HTHAp5.

O material 3HTHAp9 apresentou comportamento similar ao material 3HTHAp, apresentando isoterma do tipo IV, e histerese do tipo H3 e área superficial de 10,90 m² g⁻¹ (Figura 5.16). A calcinação a 900°C diminuiu significativamente a ASE do material. Este material também é mesoporoso e apresentou um aumento no diâmetro do poro (354,3 Å) com relação aos materiais 3HTHAp e 3HTHAp5.

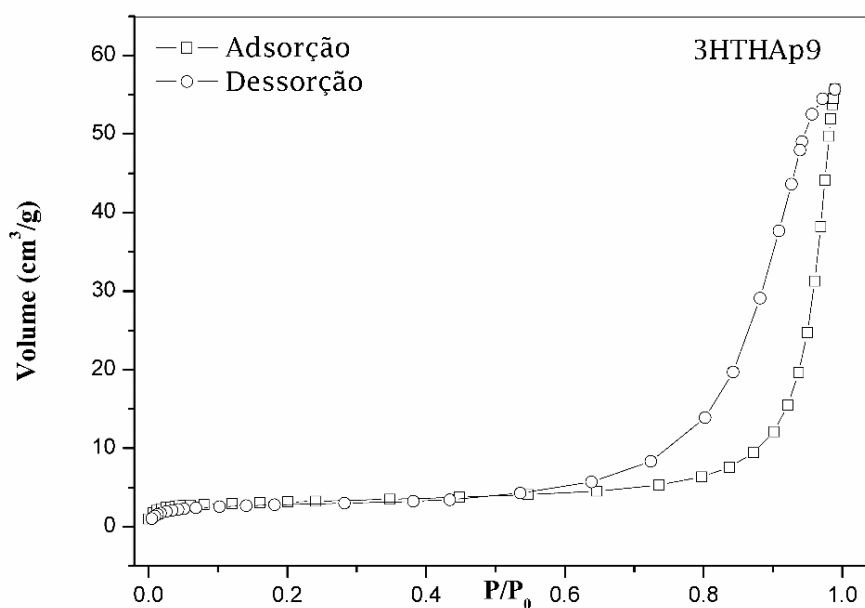


Figura 5.16: Isoterma de adsorção-dessorção para o material 3HTHAp9.

Ao avaliar os três materiais 3HTHAp, 3HTHAp5, 3HTHA9 foi possível determinar que a calcinação diminuiu a área superficial, mas aumentou o diâmetro do poro, o que é benéfico para processos de conversão catalítica, visto que aumenta o acesso das moléculas aos sítios ativos do material. Mas como o material 3HTHAp apresentou maior ASE e um valor de diâmetro de poro próximo ao material 3HTHAp9, é possível se afirmar que a calcinação gera um custo energético e não beneficia significativamente o material.

No material 1HTHAp obteve-se uma isoterma do tipo IV com área superficial de $103,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e loop de histerese do tipo H2 (Figura 5.17). Esse material é mesoporoso com partículas em forma de placas, originando poros em fenda. O diâmetro de poro foi de $302,2 \text{ Å}$. Este material apresentou os maiores valores de ASE e diâmetro de poro, sugerindo que a presença da HT e da HAp tende a promover uma maior taxa de conversão em reações catalíticas em contraste com o uso de HT e HAp isoladamente.

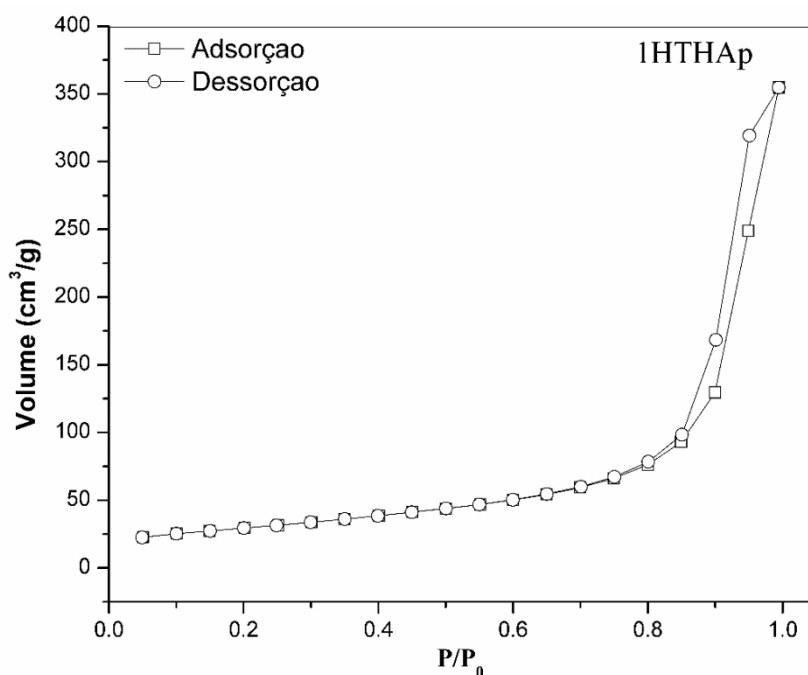


Figura 5.17: Isotherma de adsorção-dessorção para o material 1HTHAp.

No material 0,33HTHAp obteve-se uma isoterma do tipo IV com área superficial de $82,04 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e loop de histerese do tipo H2 (Figura 5.18). O material é mesoporoso com diâmetro de poro de $16,96 \text{ Å}$. Este material apresentou o menor tamanho de poro em relação aos demais materiais, sugerindo que não haverá uma boa taxa de conversão em reações catalíticas.

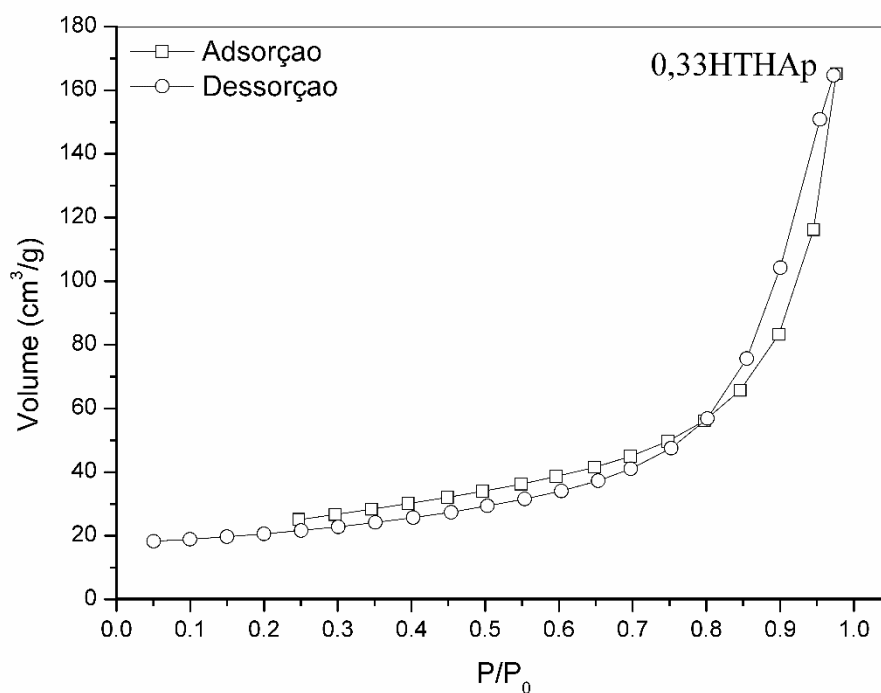


Figura 5.18: Isoterma de adsorção-dessorção para o material 0,33HTHAp.

5.6 - TESTE DE HAMMETT

5.6.1 – Análise Qualitativa dos materiais

As análises qualitativas foram realizadas nos materiais HT, HAp, 3HTHAp, 1HTHAp e 0,33HTHAp. Na figura 5.19, estão demonstradas as colorações do material HT na presença dos indicadores de Hammett nos tempos de 15 minutos (com agitação) e após 24h (repouso). Utilizando a tabela 14, foi possível fazer uma comparação entre as cores, e desta forma classificar a presença de sítios ativos básicos (Take *et al.* 1971)

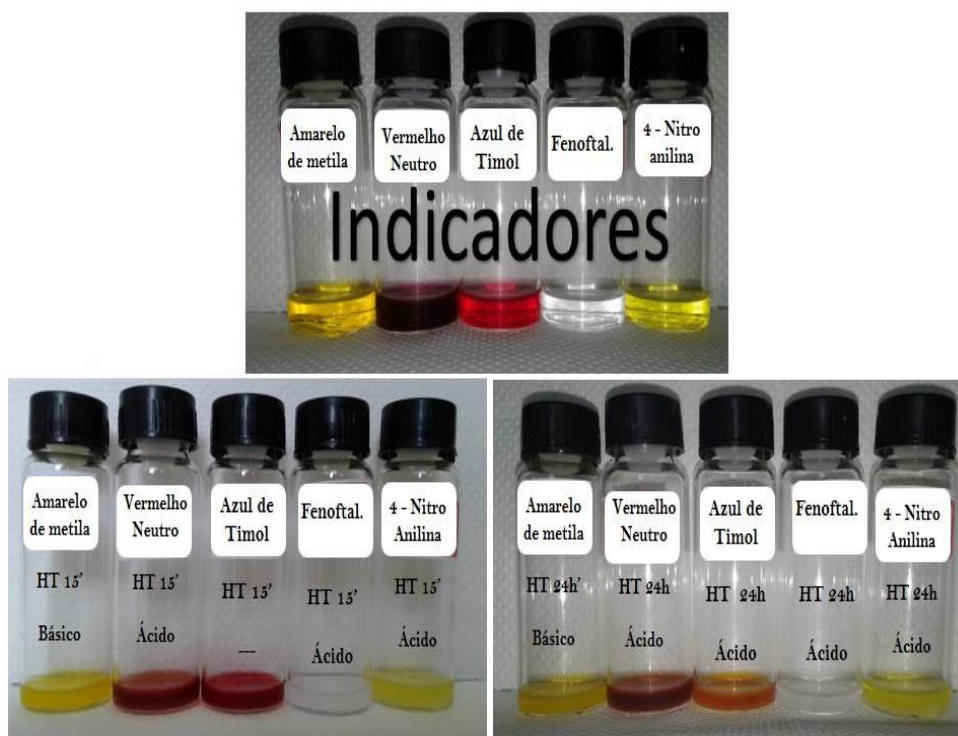


Figura 5.19: Indicadores utilizados na análise qualitativa para o material HT.

Tabela 5.11 – Indicadores e suas respectivas cores em meio ácido e básico

Indicadores	Meio ácido	Meio básico
Amarelo dimetil ($pK_{BH} = 3,3$)	Vermelho	Amarelo
Vermelho neutro ($pK_{BH} = 6,8$)	Vermelho	Amarelo
Azul de timol ($pK_{BH} = 8,8$)	Amarelo	Azul
Fenoftaleína ($pK_{BH} = 9,8$)	Incolor	Rosa
4- Nitroanilina ($pK_{BH} = 18,4$)	Amarelo	Laranja

No material HT, o teste apresentou resultado positivo para o amarelo dimetil, tanto em 15 minutos quanto em 24h, indicando que a presença de sítios básicos ativos ocorre em valores de $pK_{BH} = 3,3$. Nos demais valores de pK_{BH} não foram constatadas a presença de sítios básicos.

Na figura 5.20 é possível visualizar as colorações do material HAp. A HAp apresentou sítios básicos ativos em valores de $pK_{BH} = 3,3$. Na presença de vermelho neutro, no período de 15 minutos e 24h observou-se uma coloração marrom escuro, que é indicativa também da presença de sítios básicos. Nos demais valores de pK_{BH} , as colorações visualizadas não indicaram a presença de sítios básicos.

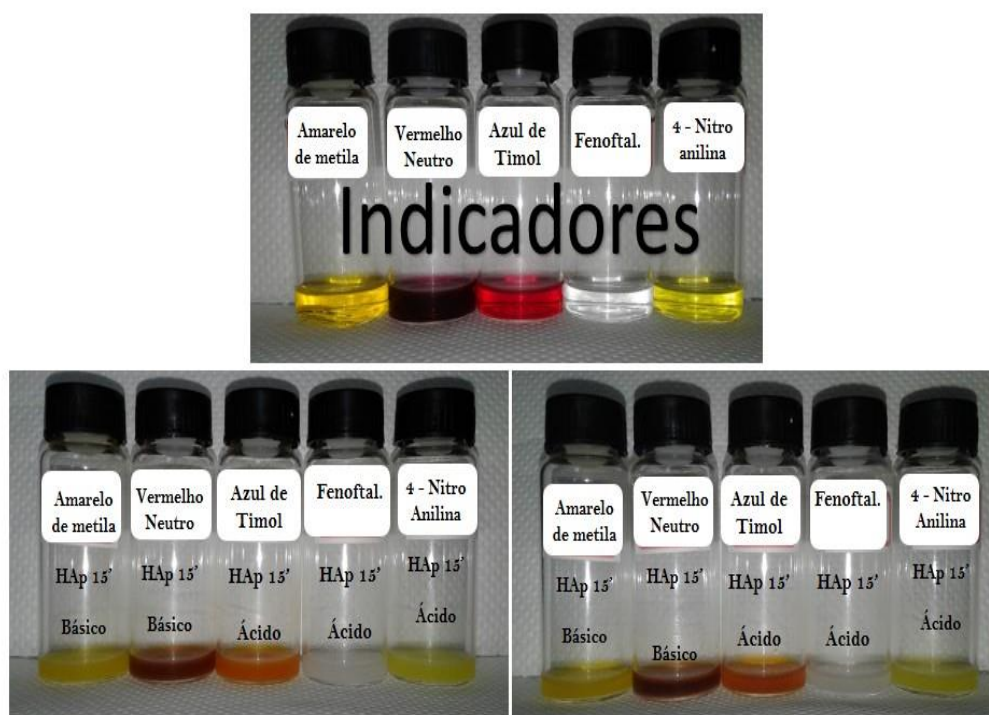


Figura 5.20: Indicadores utilizados na análise qualitativa para o material HAp.

O material 3HTHAp apresentou sítios básicos nos valores de $pK_{BH} = 3,3$ e não foi constatada a presença de sítios básicos nos demais valores de pK_{BH} (Fig. 5.21), (Tabela 5.12).



Figura 5.21: Indicadores utilizados na análise qualitativa para o material 3HTHAp.

Tabela 5.12 – Indicadores e suas respectivas cores em meio ácido e básico para o material 3HTHAp

Indicador	3HTHAp (15')	3HTHAp (24h)
Amarelo de metila	Amarelo	Amarelo
Vermelho neutro	Vermelho	Vermelho
Azul de timol	Amarelo	Amarelo
Fenofaleína	Incolor	Incolor
4 - Nitroanilina	Amarelo	Amarelo

No material 1HTHAp observou-se uma mudança de coloração em uma ampla faixa de valores de pK_{BH} = (3,3; 6,8; 8,8; e 9,8). Somente no valor de pK_{BH} = 18,4 não foi verificado mudanças visíveis de coloração (Figura 5.22).



Figura 5.22: Indicadores utilizados na análise qualitativa para o material 1HTHAp.

As modificações de cor no 0,33HTHAp observadas na Figura 32, indicam um comportamento similar ao material HT, demonstrando que o material possui sítios básicos ativos em baixo valor de pK_{BH} = 3,3.

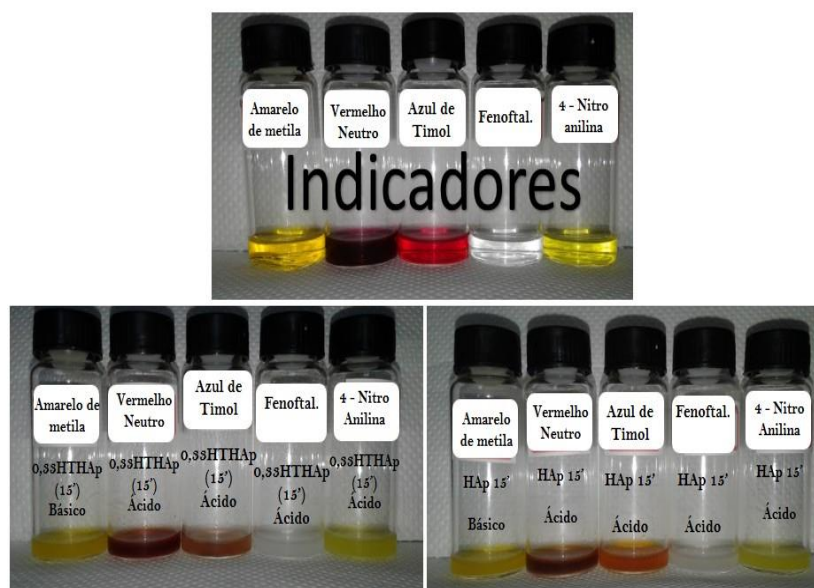


Figura 5.23: Indicadores utilizados na análise qualitativa para o material 0,33HTHAp.

5.6.1 – Análise Quantitativa dos materiais

Os números de sítios básicos presentes no materiais HT, HAp, 3HTHAp, 1HTHAp e 0,33HTHAp estão registrados na Tabela 5.13. Nos resultados obtidos não foram detectados sítios básicos em valores de pK_{BH} de 3,3 e 18,4, apenas na faixa de pK_{BH} entre 6,8 e 9,8. Logo, pode-se inferir que não há presença de sítios ativos com força muito baixa ou muito elevada, apresentando então sítios ativos com força intermediária.

Tabela 5.13 – Basicidade dos materiais em diferentes valores de pK_{BH}

Material	Basicidade (mmol g^{-1})					Total
	$pK_{BH} = 3,3$	$pK_{BH} = 6,8$	$pK_{BH} = 8,8$	$pK_{BH} = 9,8$	$pK_{BH} = 18,4$	
HT	---	0,03	0,16	0,26	---	0,45
HAp	---	----	---	----	----	---
3HTHAp	---	0,04	0,09	0,01	---	0,14
1HTHAp	---	0,26	0,34	0,26	---	0,86
0,33HTHAp	---	0,09	0,23	0,15	---	0,47

Na amostra HAp não foi registrada a presença de sítios básicos em contraste a análise qualitativa, estipulou-se então a análise quantitativa como parâmetro para a

análise dos sítios ativos. A amostra 1HTHAp apresentou o maior número de sítios básicos totais, seguida da amostra 0,33HTHAp, HT e 3HTHAp. Como o caráter ácido ou básico do catalisador pode influenciar no comportamento da reação, pode-se supor que o material 3HTHAp apresentará uma maior eficiência na conversão dos triglicerídeos e no processo reacional devido necessitar de menores quantidades de catalisador, razão álcool: óleo e tempo de conversão, Costa (2011).

5.7 – ATIVIDADE CATALÍTICA.

5.7.1 – Reação de transesterificação

A atividade catalítica dos materiais HT, HAp, 3HTHAp e 1HTHAp foi testada na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, utilizando as seguintes condições reacionais: Tempo (4h), Temperatura (180 °C), Razão 1:12 (óleo/metanol) e 2,5% (p/p) do material

A figura 5.24 apresenta os espectros de RMN ^1H do óleo de soja. O aparecimento dos picos entre 4,05 – 4,40 indicam a presença dos hidrogênios metilenos do glicerol e os picos entre 5,20 – 5,40 referem-se aos hidrogênios olefínicos e hidrogênio metino do glicerol (Coral 2012).

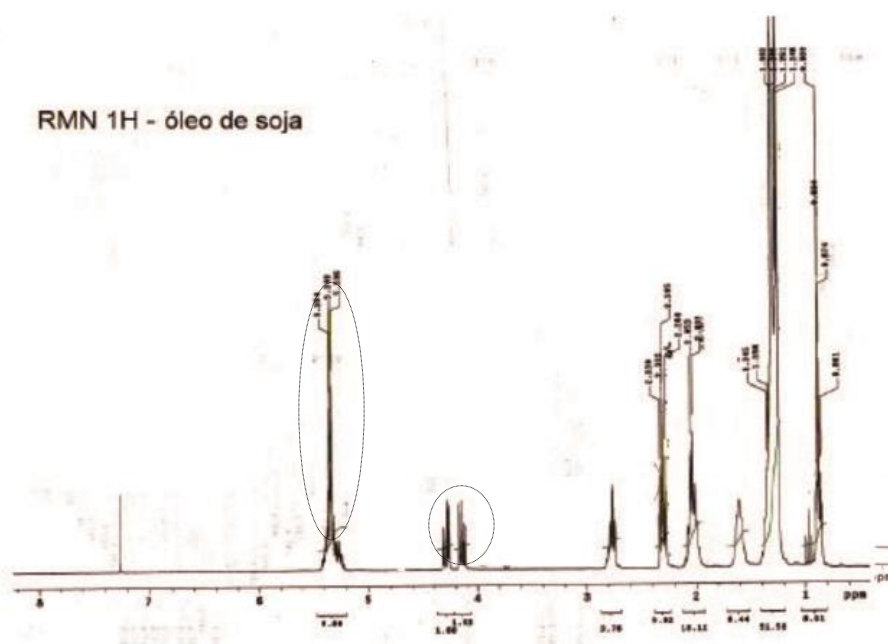


Figura 5.24: Espectro de RMN ^1H do óleo de soja.

menor que 1%, (Taxa de conversão da HAp = 0,6%). Este resultado está em conformidade com os testes de hammett, nos quais a análise qualitativa atestou a presença de sítios básicos, mas que não foram registrados na análise quantitativa. Supõe-se que a HAp não apresenta um número significativo de sítios básicos ativos atuantes na reação de transesterificação. Resultados similares foram reportados por Ngamcharussrivichai *et al.* (2010), onde a HAp foi utilizada na reação de transesterificação do óleo de palma e apresentou uma taxa de conversão de apenas 2,6%.

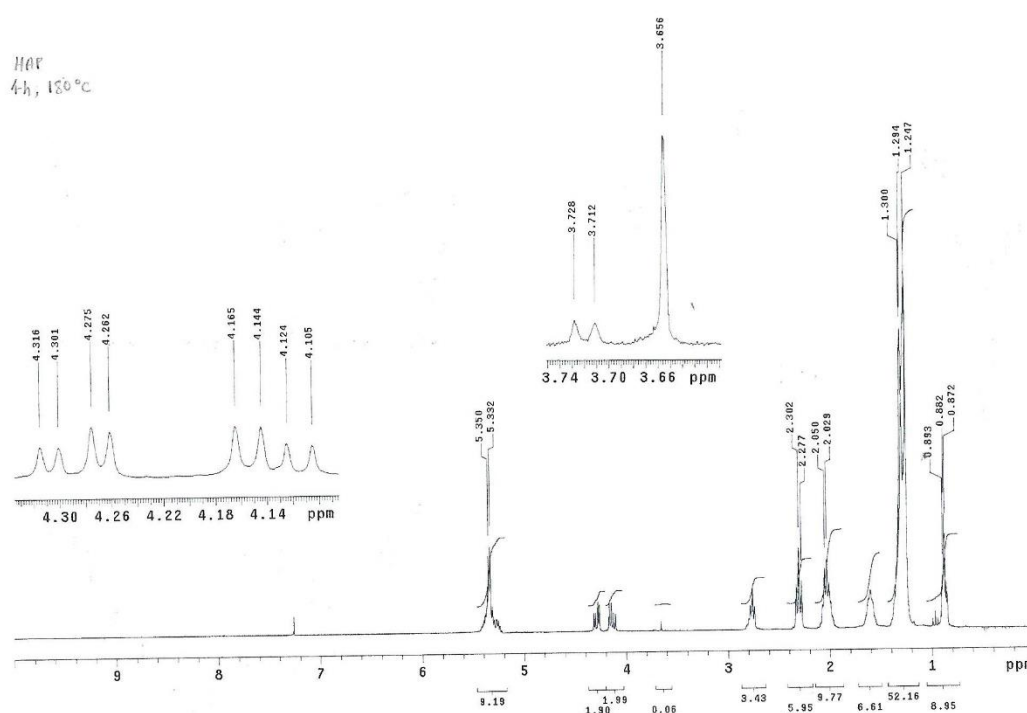


Figura 5.26: Espectro de RMN ^1H da hidroxiapatita.

No material 3HTHAp há o aparecimento do singlete em δ 3,7 ppm, indicando que ocorreu a formação dos mono ésteres (Biodiesel) com uma taxa de conversão de 63,43% (Figura 5.27). Este resultado está em conformidade com a presença de sítios básicos ativos registrados nos testes de Hammett.

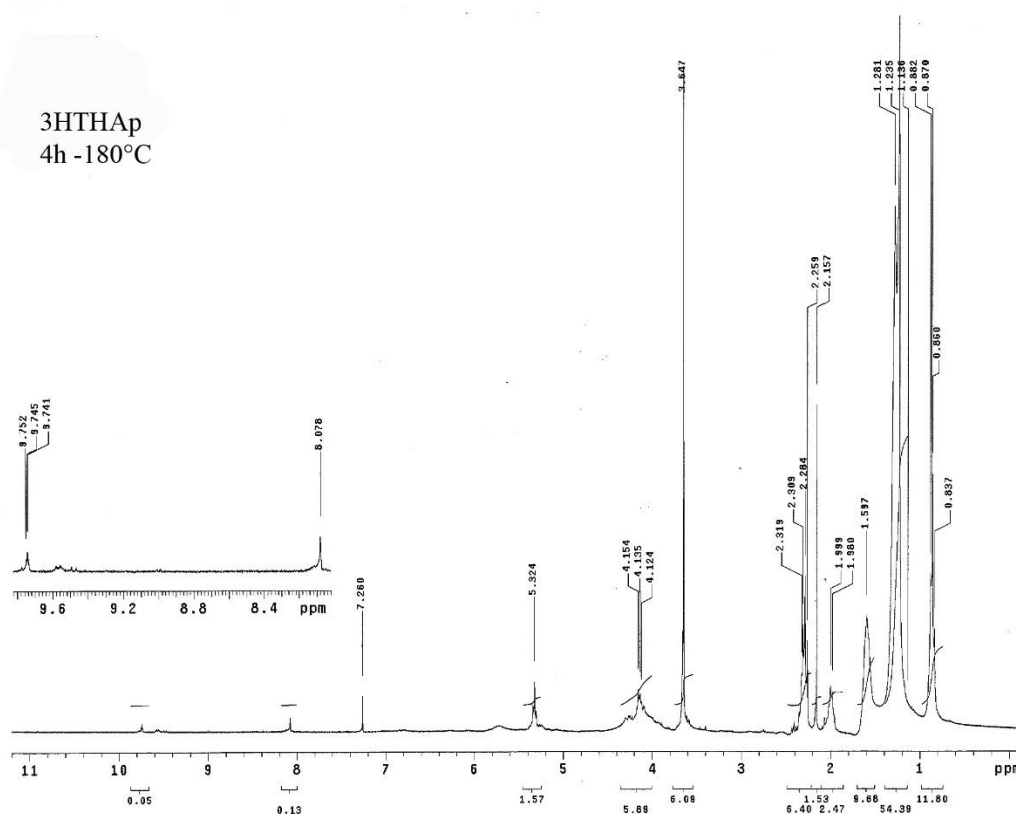


Figura 5.27: Espectro de RMN ^1H do material 3HTHAp.

No material 1HTHAp houve também formação dos mono ésteres (biodiesel) devido ao aparecimento singlete em δ 3,7 ppm, com uma taxa de conversão de 70% (Figura 5.28). Conforme esperado, este material apresentou a maior quantidade de sítios ativos, logo foi registrada a maior taxa de conversão.

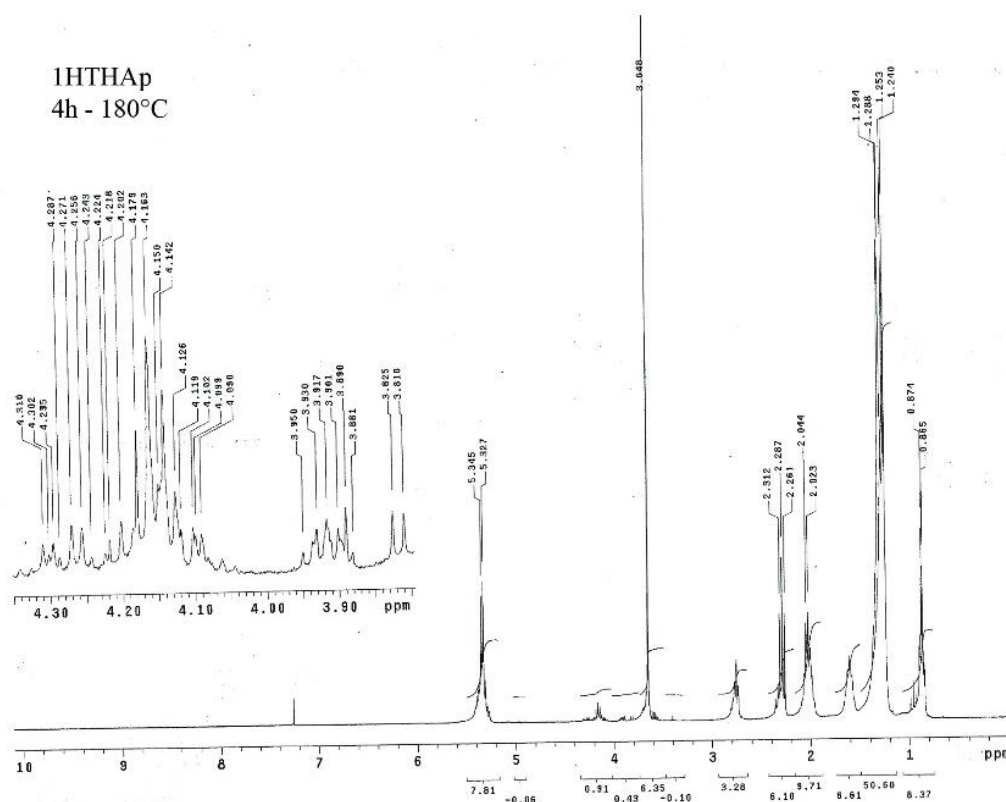


Figura 5.28: Espectro de RMN ^1H do material 1HTHAp.

As taxas de conversões (Tabela 5.14) obtidas indicam que a atividade catalítica dos materiais contendo a HT e HAp foram superiores aos materiais de origem analisados isoladamente, conforme as condições de síntese propostas. Além disso, a razão Mg/Al da HT é um fator importante de síntese para maiores taxas de conversão. Não foram realizados os testes catalíticos nos materiais calcinados, um vez que, a área superficial calculada foi menor que o material sem calcinação. Estes resultados apontam que é possível produzir um material sem maior gasto energético (calcinção) ou induzir a formação de diferentes produtos, por exemplo óxidos simples e/ou mistos, para se obter um material com eficiência na produção de biodiesel do óleo de soja.

Tabela 5.14 – Taxas de conversão em % p/p dos materiais HT, HAp, 3HTHAp, e 1HTHAp.

Materiais	Taxa de conversão (%)
HT	0,6
HAp	41
3HTHAp	63
1HTHAp	70

6 - CONCLUSÕES

O presente trabalho contemplou o estudo de uma rota de síntese eficiente e de baixo custo para um material onde coexistiam as fases HT e HAp, afim de testa-lo na reação de transesterificação do óleo de soja. Foram também realizados os estudos dos efeitos da razão Mg/Al da HT no material HTHAp.

As fases HT e HAp foram identificadas em todos materiais HTHAp pela correspondência dos planos basais com as fichas ICSD. Os parâmetros de rede calculados dos materiais: 3HTHAp (Fase HT - $a=b = 3,04\pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 22,76\pm 0,01 \text{ \AA}$ e $V = 182,8\pm 0,23 \text{ \AA}^3$) e (Fase HAp - $a=b = 8,62\pm 0,16\text{\AA}$, $c = 6,16\pm 0,13\text{\AA}$ e $V = 396,5\pm 0,23\text{\AA}^3$), 1HTHAp (Fase HT - $a=b = 3,04\pm 0,009\text{\AA}$, $c = 23,23\pm 0,1\text{\AA}$ e $V = 186,6\pm 1,79\text{\AA}^3$) e (Fase HAp - $a=b = 8,68\pm 0,13\text{\AA}$, $c = 6,25\pm 0,05\text{\AA}$ e $V = 186,6\pm 1,79\text{\AA}^3$) e 0,33HTHAp (Fase HT - $a=b = 2,99\pm 0,03\text{\AA}$, $c = 23,71\pm 0,72\text{\AA}$ e $V = 184,5\pm 7,2\text{\AA}^3$) e (Fase HAp - $a=b = 9,19\pm 0,01\text{\AA}$, $c = 6,69\pm 0,009\text{\AA}$ e $V = 184,5\pm 7,2\text{\AA}^3$) permitiram obter informações sobre as possíveis substituições isomórficas nos materiais.

As possibilidades sugeridas indicaram que no material 3HTHAp ocorreram trocas iônicas associadas a possível incorporação simultânea dos íons Mg^{2+} e CO_3^{2-} na estrutura da HAp. Nos materiais 1HTHAp e 0,33HTHAp a possível entrada do CO_3^{2-} na estrutura da HAp em substituição ao íon OH^- , foram associadas a formação de uma hidroxiapatita carbonatada do tipo A. No material 3HTHAp calcinado a altas temperaturas, a estrutura da HT se manteve e a HAp melhorou seu ordenamento cristalino, não foi determinada a presença de óxidos simples e/ou mistos.

As micrografias dos materiais HTHAp apresentaram uma massa de aglomerados com a presença de cristais placoídes e uma possível forma granular, somente no material 0,33HTHAp não foi possível a visualização de formas definidas. A sobreposição da HT

na HAp foi sugerida devido a presença dos elementos típicos Mg, Al, P e Ca em todos os pontos analisados, aliados ao fato da HT possuir menor densidade que a HAp, além das formas visualizadas nos materiais HT e HAp sintetizadas isoladamente. A análise semi-quantitativa por EDS, registrou uma razão Mg/Al e Ca/P próximas aos valores calculados experimentalmente.

Os espectros obtidos por FTIR apresentaram todos os modo vibracionais típicos dos grupamentos inorgânicos das fases HT e HAp (OH^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} e a H_2O) corroborando com as fases identificadas por DRX. As bandas referentes às HAp – Tipo A também foram registradas.

O resultado da análise térmica revelou que há predominância de transições endotérmicas, com exceção dos material 0,33HTHAp que apresentou também um perfil exotérmico. Em todos os materiais foram registradas perdas de massa associadas aos eventos de desidratação, desidroxilação e descarbonatação relacionadas a fase HT e a eventos de liberação de água de cristalização, descarbonatação, nas HAp carbonatadas, e desidratação da fase HAp.

A análise da área superficial, volume e diâmetro de poros dos materiais HTHAp e HT, HAp sugeriram que o material onde coexiste ambas as fases apresenta um ASE maior que as fases HT e HAp isoladamente e que o material 1HTHAp apresenta maior ASE, inferindo que a razão Mg/Al da HT é determinante na área superficial do sólido. Nos testes de Hammett (qualitativo e quantitativo) todas os materiais apresentaram sítios básicos ativos em uma faixa intermediária de pKBH, no qual foi possível verificar que não há sítios de força muito baixa ou muito elevada.

Os materiais HTHAp apresentam atividade catalítica em todas as razões Mg/Al, porém com taxa de conversão superior no material 1HTHAp (% 70 p/p), os parâmetros reacionais utilizados ($t = 4\text{h}$, $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$, 2,5% material e 1:12 óleo: álcool) foram efetivos para a reação de transesterificação do óleo de soja. As taxas de conversão calculadas indicaram que um material onde coexista as fases HT e HAp, apresentam desempenho de conversão superior as fases isoladamente.

Os materiais HTAp produzidos foram efetivos na conversão do óleo de soja em mono ésteres (biodiesel), atuando então como catalisadores heterogêneos em potencial para reação de transesterificação, a rota de síntese estabelecida para o material é de fácil procedimento, podendo então futuramente ser ajustada para produção da HAp a partir de rejeitos, já que a síntese da HT a partir dos rejeitos industriais já foi elucidada e publicada.

Diante desse contexto, a partir desse trabalho uma classe de ecomateriais utilizando a HT e a HAp podem ser sintetizados e aplicados em diversas áreas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abellán, G., Busolo, F., Coronado, E., Martí-Gastaldo, C., Ribera, A., 2012. Hybrid magnetic multilayers by intercalation of Cu(II) phthalocyanine in LDH hosts. *J. Phys. Chem. C* **116**: 15756–15764
- Aminoff G., Broome B. 1930. Contributions to the knowledge of the mineral pyrouarite: *Kungl. Sv. Vet. Akademiens Handlingar* **9**:23
- Anuar M. R., Abdullah A. Z. 2016. Ultrasound-assisted biodiesel production from waste cooking oil using hydrotalcite prepared by combustion method as catalyst. *Applied Catalysis A: General* **514**: 214-223.
- Al-Khaledy, 2015. Modeling the kinetics of hydroxyapatite catalyzed transesterification reaction. *Al-Qadisyia Journal for Engineering Science*, **8**:1.
- Arceo A. A. 2012 Produção de biodiesel mediante o processo de hidroesterificação da biomassa das microalgas *Scenedesmus dimorphus* e *Nannochloropsis oculata*. Tese de Doutorado. 204 p. Universidade Federal do Rio de Janeiro. UFRJ.
- Ayla A., Fetter G., Palomares E., Bosh P. 2011. CuNi/Al hydrotalcites synthesized in presence of microwave irradiation. *Materials Letters* 65(11):1663-1665.
- Babajide O., Musyoka N., Petrik L., Ameer F. 2012. Novel zeolite Na-X synthesized from fly ash as a heterogeneous catalyst in biodiesel production. *Catalysis Today*, **190**:54-60.
- Basha S. A., Gopal K. R., Jebaraj S. A. 2009. A review on biodiesel production combustion, emissions and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **13**: 1628-1634
- Bankauskaite A., Baltakys K. 2011. The Hydrothermal Synthesis of Hydrotalcite by Using Different Partially Soluble and Insoluble in Water Manganese and Aluminium Components. *Science of Sintering*, **43**: 261-275.
- Bakan F., Lacin O., Sarac H. 2013. A novel low temperature sol–gel synthesis process for thermally stable nano crystalline hydroxyapatite. *Powder technology*. **233**: 295-302.
- Bellezza F., Nocchetti M., Posati T., Giovagnoli S., Cipiciani A. 2012. Synthesis of colloidal dispersions of NiAl, ZnAl, NiCr, ZnCr, NiFe, and MgFe hydrotalcite-like nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* **376**: 20–27
- Bezzi G., Celloti G., Landi E., Tampieri A. 2003. A Novel Sol–Gel Technique for Hydroxyapatite Preparation. *Materials Chemistry and Physics* **78**:816-824.
- Bouyer E., Gitzhofer F., Boulos M I. 2000. Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension. *J Mater Sci: Mater Med*. **11**: 523-531

Borges, M. E., Díaz L. 2012. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16: 2839-2849.

Brunauer S., Emmet P. H., Teller E. 1938. *Journal American Society*, **60**:309.

Brum A. A. S., Arruda L. F., Regitano d'Arce M. A. B. 2009. Metodo de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal. *Química Nova* **32**:4

Castro C. S., Cardoso D., Nascente P. A. P., Assaf J. M. MgAlLi Mixed Oxides Derived from hydrotalcite for catalytic transesterification. *Catalysis Letter*. **141**:1316

Cavani F., Trifiro F., Vcaccari A. 1991. Hydrotalcite-type anionic clays:preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, **11**: 173-301.

Carvalho G. 2012. Fosforitos ou Rochas fosfatadas. Disponível em: <<http://sopasdepedra.blogspot.com.br/2012/06/das-rochas-sedimentares-61.html>> Acesso em: 18 de setembro de 2016

Crepaldi L. C., Valim J. B. 1997 Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedade e Aplicações, *Química Nova*, p.23.

Chen N, Zhang Z, Feng C, Li M , Chen R, 2011 Sugiura N. Investigations on the batch and fixed-bed column performance of fluoride adsorption by Kanuma mud. *Desalination* **268**:76–82.

Chen G., Shan R., Shi J., Liu G., Yan B, 2015. Biodiesel production from palm oil using active and stable K doped hydroxyapatite catalysts. *Energy Conversion and Management* **98**: 463–469.

Cox S. C., Jamshidi P., Grover L. M., Mallick K. K. 2014. Preparation and characterization of nanophase Sr, Mg, and Zn substituted hydroxyapatite by aqueous precipitation. *Materials Science and Engineering C* **35**:106–114.

Choudhary V. R., Dumbre D. K., Yadav P. N., Bhargava S. K. 2012. Thermally decomposed Cu–Fe-hydrotalcite: A novel highly active catalyst for o-arylation of naphthol and phenols by aryl halides. *Catalysis Communications* **29**: 132–136.

Coral N., Rodrigues E., Rumjanek V., Zamian J. R., Rocha G. N., Costa C.E.F. 2012. Soybean biodiesel methyl esters, free glycerin and acid number quantification by ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Magnetic Ressonance in chemistry*.

Cordeiro C. S., Silva F. R., Wypych F., Ramos L. P. 2011. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel). *Química Nova*. **34**: 477-486

Chagas L., Farias S., Leitão A., Diniz R., Chiaro S., Speziali N., Abreu H., Mussel W. 2012. Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese. *Quím. Nova* [online]. 35,**6**:1112-1117.

Cunha R, Ferreira A.N, Constantino V, Tronto J, Valim J.B.2010. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e farmacêutico. *Química Nova*.

Dana J. D., Hurlbut C. S.1984, Manual de Mineralogia, LTD S/A, Rio de Janeiro. 642p.

Destainville, E., Champion., Bernache – Assolant D. 2003. Characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate, *Mater Chem Phys*. **80**: 269.

Eckey E. W. 1956. Esterification and interesterification. *JAACS*. **33**: 575-579.

Elliot J. C. 1994. Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. Elsevier Science. London. UK. 404p.

Enayati-Jazi M., Solati-Hashjin M., Nemati A., Bakhshi F. 2012. Synthesis and characterization of hydroxyapatite/titania nanocomposites using in situ precipitation technique. *Superlattices and Microstructures* **51**:877-885.

Erickson K. L., Bostrom T. E., Frost R. L. 2004. A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM. *Materials Letters* **59**:226-229.

Enayati-Jazi M, Solati-Hashjin M, Nemati A, Bakhshi F. 2012. *Synthesis and characterization of hydroxyapatite/titania nanocomposites using in situ precipitation technique*. Superlattices and Microstructures 51:877–885.

Evans D. G, Slade R. C. T. 2006. Structural aspects of layered double hydroxides, *J.Struct. Bond*. **119**:1–87.

Feitknecht W. 1942. Über die Bildung von Doppelhydroxyden zwischen zwei – und dreiwertigen metallen. *Helv. Chim. Acta* **25**:555-559

Freundlich H.M.F. 1906. Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig) 57: 385.

Fron del C. 1941. Constitution and polymorphism of the pyroaurite and sjögrenite groups. *American Mineralogist*, **26**: 295-315.

Fulmer M. T., Martin R. I., Brown P. W., 1992. Formation of calcium deficient hydroxyapatite at near-physiological temperature. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **3**:299-305.

Furtado M. B. 2014. Produção de biodiesel a partir do Processamento das oleaginosas amazônicas compadre-do-azeite (*Plukenetia Polyadenia*) e comadre-do-azeite (*Onphalea diandra*). 184p. Universidade Federal do Pará, UFPA.

Garcia C. M. 2006. Transesterificação de óleos vegetais. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. SP.

Gerpen, J. V. 2005. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, **86**: 1097– 1107

Gregg S. J., Sing K. S. W. 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity. London.

Ge X., Leng Y., Ren F., Lu X. 2011. Integrity and zeta potential of fluoridated hydroxyapatite nanothick coatings for biomedical applications. *J Mech Behav Biomed Mater* **7**:1046-1056.

Guo X., Yan H., Zhao S., Zhang L., Li Y., Liang X. 2013. Effect of calcining temperature on particle size of hydroxyapatite synthesized by solid-state reaction at room temperature. *Advanced Powder Technology* **24**:1034–1038.

Hibino T, Yamashita Y, Kosuge K, Tsunashima A. 1995. Decarbonation Behavior of Mg-Al-CO₃ Hydrotalcite-like Compounds during Heat Treatment. *Clays Clay Miner*, **43**, 427-432.

Kang H. T., Lv K., Yuan S. L. 2013. Synthesis, characterization and SO₂ removal capacity of MnMgAlFe mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds. *Applied Clay Science* **72**:184–190

Klein A.N, Fredel M.C, Wendhausen P.A.P, 2010. Novos materiais: Realidade e tendências de desenvolvimento. Disponível em: <<https://ufscmateriais.files.wordpress.com>> Acesso em: 18 abril 2016.

Kim I, Kim J, Lee D. 2014, A comparative study on catalytic properties of solid acid catalysts for glycerol acetylation at low temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*. 148-149: 295-303.

Kuwahara Y., Ohmichi T., Kamegawa T., Mori K., Yamashita H. 2010 A novel conversion process for waste slag: synthesis of a hydrotalcite-like compound and zeolite from blast furnace slag and evaluation of adsorption capacities. *Journal of Materials Chemistry* **20**: 5052-5062.

Kloprogge, J. Theo and Frost, Ray L. and Hickey, Leisel. 2004. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of the local structure of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**: 967-974.

Langmuir I. 1918. *Journal American Chemical Society* **40**:1361.

Liu P., Derchi M., Hensen E. J. M. 2014. Promotional effect of transition metal doping on the basicity and activity of calcined hydrotalcite catalysts for glycerol carbonate synthesis. *Applied Catalysis B: Environmental* **144**: 135– 143.

Lee J. S., Johnson A. J. W., Murphy W. L. 2010. A modular, Hydroxyapatite-Binding version of vascular endothelial growth factor. *Adv. Materials* **48**: 5494

LeGeros R. Z, 1991. In *Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine*, Edited by Howard M. Myers, San Francisco, Calif.

Levit S. R., Crayton P. H., Monroe E. A., Condrate R. A. 1969. Forming methods for apatites prostheses. *Journal Biomed. Mater.* **3**: 683-684

Lou Z , Zeng Q , Chu X , Yang F , He D, Yang M, Xiang M, Zhang X, Fan H. 2012. *First-principles study of the adsorption of lysine on hydroxyapatite (1 0 0) surface*. *Applied Surface Science* 258: 4911– 4916

Lugovskoy S., Weiss D., Tsadok U., Lugovskoy A. 2016. Morphology and antimicrobial properties of hydroxyapatite–titanium oxide layers on the surface of Ti–6Al–4V alloy. *Surface & Coatings Technology* **301**: 80–84.

Meejoo S., Maneeprakorn W., Winotai P. 2006. Phase and thermal stability of nanocrystalline hydroxyapatite prepared via microwave heating. *Thermochimica Acta*, **447**: 115–120

Milena, L. M. 2011. Síntese e caracterização de hidrotalcitas $(\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4\text{H}_2\text{O})$ para aplicações em cerâmicas porosas. Universidade Federal do ABC. SP.

Mills S. J., Christy A. G., Génin J. M. R., Kameda T., Colombo F. 2012. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. *Mineralogical Magazine*, **76**:1289–1336

Myata S. 1975. The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structure and physico-chemical properties – The systems $\text{Mg}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{NO}_3^-$, $\text{Mg}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{ClO}_4^-$, $\text{Ni}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{Cl}^-$ and $\text{Zn}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{Cl}^-$. *Clay minerals* **23**:369-375

Myata S., Shiji N., Suzuki T. 1997. Japan Patent n° 880824

Saleh T. S., Narasimharao K., Ahmed N. S., Basahel S. N., Al-Thabaiti S. A., Mokhtar M. 2013. Mg–Al hydrotalcite as an efficient catalyst for microwave assisted regioselective 1,3-dipolar cycloaddition of nitrilimines with the enamionone derivatives: A green protocol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **367**:12–22

Nishimura T., Kakiuchi N., Inoue M., Uemura S. 2000. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1245.

Noureddini H., Zhu D. 1997. Kinetics of transesterification of soybean oil. *JAOCS* **11**:1457-1463.

Ong J. L., Chan D. C. 2000. Hydroxyapatite and their use as coatings in dental implants: a review. *Crit Rev Biomed Eng.* **28**:667-707.

Ordóñez S., Díaz E., León M., Faba L. 2011. Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C-C bond formation reactions from bioorganic materials. *Catalysis Today*. **10**: 71-76.

Paikaray S, Hendry J. M. 2013. In situ incorporation of arsenic, molybdenum, and selenium during precipitation of hydrotalcite-like layered double hydroxides. *Applied Clay Science* 77–78; 33–39.

- Peeters A, Claes L, Geukens I, Stassen I, De Vos D. 2014. Alcohol amination with heterogeneous ruthenium hydroxyapatite catalysts. *Applied Catalysis A: General*. **469**: 191-197.
- Perez C. N., Monteiro J. L. F., Nieto J. M. L., Henriques C. A. 2009. Influence of basic properties of Mg, Al-Mixed oxides on their catalytic activity in Knoevenagel condensation between benzaldehyde and phenylsulfonylacetonitrile. *Química Nova* **32**: 2341-2346
- Polato C.M.S. 2005. Avaliação do desempenho de óxidos mistos derivados de compostos tipo hidrotalcita na remoção catalítica de SOx. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Poonjarernsilp C., Sano N., Tamon H. 2015. Simultaneous esterification and transesterification for biodiesel synthesis by a catalyst consisting of sulfonated single-walled carbon nanohorn dispersed with Fe/Fe₂O₃ nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*. **497**: 145-152.
- Queiroz, R.M. et al. Thermal characterization of hydrotalcite used in the transesterification of soybean oil. *J. Therm Anal Calorim*, **97**:163–166, 2009.
- Ramos-Ramírez E., Ortega N. L. G., Soto C. C., Olguín Gutiérrez M. T. 2009. Adsorption isotherm studies of chromium (VI) from aqueous solutions using sol-gel hydrotalcite-like compounds. *Journal of Hazardous Materials* **172**:1527–1531.
- Reichle, W. T, 1985. Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals. *Journal of Catalysis*, **94**: 547-557.
- Reichle W. T., Kang S. Y., Everhardt D. S. 1986. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. *Journal of Catalysis*, **101**: 352-359.
- Reyero I, Velasco I, Sanz O, Montes M, Arzamendia G, Gandía L M. 2013. Structured catalysts based on Mg-Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel. *Catalysis Today*, **216**: 211– 219.
- Rebello M.M, Cunha M.V.P.O, Corrêa, J.A.M. 2012. Hidroxidos duplos lamelares a base de escoria de alto forno. *Química nova*, 35: 5
- Ren F. Z., Leng Y. 2012. "Carbonated Apatite, Type-A or Type-B?". *Key Engineering Materials*, 293-297.
- Rodrigues E, Pereira P, Martins T, Vargas F, Scheller T, Correa J, Del Nero J., Moreira S.G.C, Ertel-Ingrisch W, De Campos C.P, Gigler A. 2012. Novel rare earth (Ce and La) Hydrotalcite-like material: Synthesis and characterization. *Materials Letters*, **78**: 195-198.
- Santos S. 2009. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu,Zn,Al-CO₂: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pará.PA.

Sandesha S., Kristachara P. K. R., Manjunathana P., Halgeria A. B., Shanbhaga G. V., 2016. Synthesis of biodiesel and acetins by transesterification reactions using novel $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ heterogeneous base catalyst. *Applied Catalysis A: General* **523**: 1–11.

Shannon R. D. 1976. *Acta Crystallogr*, A32, 551p;

Silva J. C. T. 2012. Eficiência do processo de obtenção do biodiesel de girassol usando catalisador $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Dissertação de Mestrado, 77p. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN.

Sharma S. K., Sidhpuria K. B., Jasra R. V. 2011. Ruthenium containing hydrotalcite as a heterogeneous catalyst for hydrogenation of benzene to cyclohexane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **335**:65-70.

Sun X.F, Imai T, Sekine M, Higuchi T, Yamamoto K, Kanno A, Nakazono S. 2014. Adsorption of phosphate using calcined $\text{Mg}_3\text{—Fe}$ layered double hydroxides in a fixed-bed column study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.

Souza, C. A. 2006. Sistemas catalíticos na produção de biodiesel, disponível em <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022006000200040&lng=en&nrm=abn> Acesso em Janeiro de 2014.

Souza T. S. O. 2012. Síntese e caracterização da hidroxiapatita, uma revisão da literatura. Trabalho de conclusão de curso. 38 p. Centro universitário estadual da zona oeste, Rio de Janeiro. RJ.

Souza T. S. 2013. Síntese e caracterização de catalisador a base de hidroxiapatita para esterificação do ácido oléico. Dissertação de Mestrado. 70p. Universidade Estadual de Santa Cruz. Bahia.

Tanabe K, Hölderich W. 1999. Industrial application of solid acid±base catalysts. *Applied Catalysis A: General* **181**: 399-434.

Take J., Kikuchi N., Yoneda Y. 1971. Base-strength distribution studies of solid base surfaces, *J. Catal.* **21**:164–170

Taylor H. F. W. 1973. Crystal structure of some double hydroxide minerals. *Min. Mag*, **39**: 377-389

Tredwin C., Georgiou G., Kim H. W., Knowles J. C. 2013. Hydroxyapatite, fluor-hydroxyapatite and fluorapatite produced via the sol–gel method: Bonding to titanium and scanning electron microscopy. *Dental Materials* **29**: 521–529.

Tichit D., Medina F., Coq B., Dutartre, R. 1997. Activation under Oxidizing and Reducing Atmospheres of Ni-containing Layered Double Hydroxides, *Applied Catalysis A: General*, **159**:241

Vaccari A. 1998. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis today* **41**:53-71.

Manasse E. 1915. Idrotalcite e piroaurite. *Atti della Societa Toscana di Scienze Naturali*, **24**: 91-105

Xie W, Zhao L. 2014. Heterogeneous CaO–MoO₃–SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil. *Energy Conversion and Management*. **79**:34-42.

Wiyantoko B., Kurniawati P., Purbanigtias T., Fatimah I. 2015. Synthesis and characterization of hydrotalcite at diferente Mg/Al molar ratios. *Procedia Chemistry*, **17**:21-26

Zeng H., Deng X., Wang Y., Liao K. 2009. Preparation of Mg-Al hydrotalcite by urea method and its catalytic activity for transesterification. *AIChE Journal* **55**: 1229-1235.

Zhang Y, Zhao Y, Xia C. 2009. Basic ionic liquids supported on hydroxyapatite-encapsulated -Fe₂O₃ nanocrystallites: An efficient magnetic and recyclable heterogeneous catalyst for aqueous Knoevenagel condensation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **306**:107-112.