



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

---

**TESE DE DOUTORADO N° 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.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elizabeth Maria Soares Rodrigues (UFPA)**

---

**BELÉM  
2016**

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

---



**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)

Dedico este trabalho a duas grandes mulheres:  
Sr<sup>as</sup> 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<sup>ª</sup>. 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 RMN<sup>1</sup>H.

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 <sup>1</sup>H). 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 ~ 2 e Ca/P ~ 1,5, respectivamente. O espectro FTIR registrou as bandas características da HT e da HAp (OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e a H<sub>2</sub>O). 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 (<sup>1</sup>H 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 ~ 1.5, respectively. The FTIR spectrum recorded the characteristic bands of HT and HAp (OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and H<sub>2</sub>O). 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