



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO
ALUMINOSSILICATO MESOESTRUTURADO AI-MCM-41 NA
TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS**

Francisco de Assis Rodrigues Pereira



João Pessoa – PB - Brasil
Fevereiro/2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO ALUMINOSSILICATO MESOESTRUTURADO AI-MCM-41 NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Francisco de Assis Rodrigues Pereira

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Química, na área de concentração em Química Inorgânica, pela Universidade Federal da Paraíba.

1ª Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Gardennia da Fonseca

2ª Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maristela Alves da Silva

João Pessoa – PB - Brasil
Fevereiro/2010

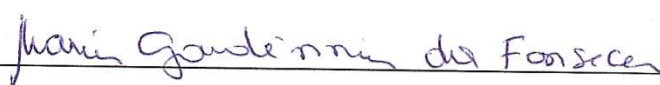
P436s Pereira, Francisco de Assis Rodrigues.
Síntese, caracterização e avaliação catalítica do
aluminossilicato mesoestruturado Al-MCM-41 na
transesterificação de óleos vegetais / Francisco de Assis
Rodrigues Pereira.- João Pessoa, 2010.
98p. : il.
Orientadora: Maria Gardennia da Fonseca
Orientadora: Maristela Alves da Silva
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN
1. Peneiras Moleculares. 2. Al-MCM-41. 3. Biodiesel.

UFPB/BC

CDU: 662.756.3(043)

Dissertação de mestrado submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química

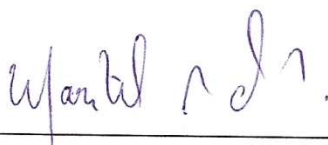
Aprovada pela banca examinadora:



Prof^ª. Dr^ª. Maria Gardênia da Fonseca

Departamento de Química / UFPB

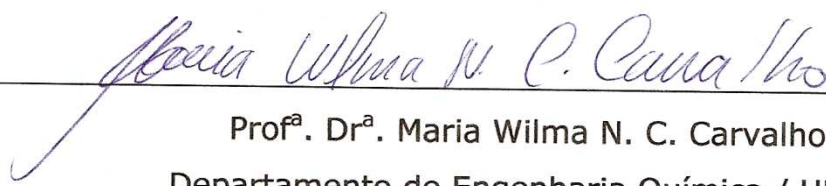
(1^a Orientadora)



Prof^ª. Dr^ª. Maristela Alves da Silva

Departamento de Química / UEPB

(2^a Orientadora)



Prof^ª. Dr^ª. Maria Wilma N. C. Carvalho

Departamento de Engenharia Química / UFCG

(Membro Titular Externo)



Prof^ª. Dr^ª. Iêda Maria Garcia dos Santos

Departamento de Química / UFPB

(Membro Titular Interno)

*“Olhem para mim, eu sou um
testemunho; não cheguei até aqui com
minhas próprias pernas, foi DEUS quem
me deu essa oportunidade”
(...)*

*Dedico este trabalho a minha mãe por
todo o suporte moral, ético e espiritual
prestado, sem o qual não teria chegado
até aqui.*

- ✓ Ao grande DEUS, que se faz cumprir todas as promessas na minha vida, me fazendo do anonimato acordar para a ciência;
- ✓ A minha mãe Gorete, por ter “se formado” comigo, sendo esta indispensável à minha formação, e ao meu pai Jorge, pelo apoio;
- ✓ Aos meus irmãos João Paulo e Aline por todo o incentivo;
- ✓ Aos meus tios e avós maternos que sempre investiram no meu bem-estar;
- ✓ A Prof^a. Dr^a. Gardennia pela orientação, compreensão e apoio, se mostrando sempre presente nas atividades acadêmicas;
- ✓ A Prof^a. Dr^a. Maristela que, apesar de suas inúmeras ocupações, investiu e acreditou no desenvolvimento desse trabalho com contribuições significativas;
- ✓ A Universidade Estadual da Paraíba, pela infra-estrutura onde foi realizada toda a parte de síntese dos catalisadores e ao apoio financeiro da PROPESQ;
- ✓ Ao Prof. Dr. José Geraldo Pacheco/UFPE por me confiar o LaTecLim para o desenvolvimento dos testes catalíticos e análises cromatográficas;
- ✓ A pesquisadora DTI Alianda Dantas/UFPE e a MSc. Jackeline Daniela/UFCG pela amizade, cumplicidade e apoio nas análises;
- ✓ A Professora Luciana Gama/UFCG e ao doutorando Adriano Sant’Ana pelas análises de adsorção de nitrogênio;
- ✓ A Professora Luiza Nobuko pelo apoio nas análises térmicas e nos RMN’s;
- ✓ Aos meus colegas de laboratório do LAPECA e LCCQS pelo companheirismo;
- ✓ Aos meus amigos e colegas de trabalho na UEPB, representados pelo meu chefe imediato, o Professor Doutor José Germano Vêras Neto, pelas professoras Geovana do Socorro e Ilza Maria, e pelo técnico em química Antônio Jefferson, por todo o apoio e ajuda mútua;
- ✓ Aos amigos do peito Daniel e Ângela, por todo o apoio desde a graduação;
- ✓ Enfim, a todos os que acreditaram no meu potencial.

Título: Síntese, caracterização e avaliação catalítica do aluminossilicato mesoestruturado Al-MCM-41 na transesterificação do óleo de algodão

Autor: Francisco de Assis Rodrigues Pereira

Orientadoras: Prof^a. Dr^a. Maria Gardennia da Fonseca

Prof^a. Dr^a. Maristela Alves da Silva

Peneiras moleculares têm sido aplicadas para o processamento de triacilgliceróis, visando à produção de biocombustíveis. Nesse contexto, no presente trabalho, o catalisador mesoporoso Al-MCM-41 foi proposto como uma alternativa para a transesterificação ácida heterogênea do óleo de algodão com etanol. Esse material foi preparado variando a razão molar Si/Al (25, 50, 75 e 100) nos tempos de 8, 10, 12 e 14 horas sob temperatura de 170°C. Os sólidos obtidos foram caracterizados por DRX, FTIR, RMN MAS ²⁹Si e ²⁷Al, TG/DTA e área superficial por adsorção de nitrogênio, de modo que se pôde confirmar a fase mesoporosa e estimar a acidez gerada do incremento de alumínio na estrutura do MCM-41. O teste catalítico foi realizado num reator PAAR 4843, com razão molar óleo:etanol de 1:9, 1,5% de catalisador, a 200°C nos tempos de 0-180 min., sendo o produto obtido caracterizado por cromatografia gasosa e RMN ¹H e ¹³C. Através da análise cromatográfica pôde-se verificar que os catalisadores apresentaram perfis lineares de conversão em etil ésteres, sendo o Al-MCM-41 (Si/Al=50) o material mais ativo nas condições utilizadas. Os resultados observados por CG-FID e RMN ¹H, foram corroborados pela análise térmica (TG) e FTIR previstos para a geração de acidez de Bronsted, mostrando que o rendimento em FAEE da reação de transesterificação etílica aumenta com o incremento da acidez nos catalisadores.

Palavras-chave: Peneiras Moleculares, Al-MCM-41, Biodiesel.

Title: Synthesis, characterization and catalytic activity of mesoporous materials Al-MCM-41 in transesterification reaction of cottonseed oil

Author: Francisco de Assis Rodrigues Pereira

Supervisors: Prof^a. Dr^a. Maria Gardennia da Fonseca

Prof^a. Dr^a. Maristela Alves da Silva

Molecular sieves have been applied to the processing of triacylglycerols, to produce biofuels. In this context, the mesoporous catalyst Al-MCM-41 was proposed in this work as an alternative to acid heterogeneous transesterification of cottonseed oil with ethanol. This material was prepared using various Si/Al molar ratios (25, 50, 75 and 100) with reaction times of 8, 10, 12 or 14 hours at 170°C. The solids were characterized by XRD, FTIR, ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR, TG/DTA and nitrogen adsorption, which confirmed the mesoporous phase and allowed an estimate of the acidity associated with the increase of aluminum content in the structure of MCM-41. The catalytic runs were carried out in a PAAR 4843 reactor, with an oil:ethanol molar ratio of 1:9 and catalyst loading of 1,5% at 200°C for 0-180 min; the reaction product was characterized by gas chromatography and ^1H and ^{13}C NMR. Gas chromatographic analysis, showed that the conversion to ethyl esters is linearly dependent on catalyst loading, and Al-MCM-41 (Si/Al=50) was the most active material under the conditions tested. The results of GC-FID and ^1H NMR analysis were corroborated by thermal analysis (TGA) and FTIR measurements, which were used to evaluate the Brønsted acidity of the materials. Overall, the yield of the fatty acid ethyl ester (FAEE) transesterification increased with an increase in catalyst acidity.

Keywords: Molecular Sieves, Al-MCM-41, Biodiesel.

Figura 2.1 Matérias primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil.....	10
Figura 2.2 Hidrólise de um triglicerídeo (1), produzindo ácidos graxos (2) e glicerol (3).....	10
Figura 2.3 Esquema de designação dos ácidos graxos.....	11
Figura 2.4 Imagem do algodão herbáceo.....	13
Figura 2.5 Mapeamento da produção brasileira de algodão.....	14
Figura 2.6 Ilustração da transesterificação de um triglicerídeo em rota metílica.....	16
Figura 2.7 Mecanismo da reação de transesterificação ácida homogênea.....	17
Figura 2.8 Mecanismo da reação de transesterificação alcalina homogênea.....	19
Figura 2.9 Mecanismo da reação de transesterificação ácida heterogênea.....	20
Figura 2.10 Mecanismo da reação de transesterificação alcalina heterogênea.....	21
Figura 2.11 Moléculas lineares sendo adsorvidas pela zeólita A (a); impedimento estérico nos poros (b).....	25
Figura 2.12 Representação da família M41S nas mesofases (a) hexagonal (MCM-41); cúbica (MCM-48); (c) lamelar (MCM-50).....	26
Figura 2.13 Representação das mesofases menos ordenadas e menos estáveis da família M41S.....	27
Figura 2.14 Diagrama esquemático de uma molécula de surfactante.....	28
Figura 2.15 Possíveis caminhos para formação de peneiras	

moleculares mesoporosas (1) mecanismo iniciado pela fase de cristal líquido do surfactante e (2) mecanismo iniciado pelo ânion silicato.....	29
Figura 2.16 Representação esquemática do sítio de Bronsted na Al-MCM-41.....	30
Figura 2.17 DRX padrão das amostras calcinadas de Al-MCM-41 com Si/Al de (a) 25,; (b)50; (c)75 e (d)100.....	32
Figura 2.18 Espectros no infravermelho obtidos para o Al-MCM-41.....	33
Figura 2.19 Regiões de deslocamento químico do ^{29}Si para as unidades Q^n em silicatos sólidos.....	34
Figura 2.20 Perfil da análise térmica do Al-MCM-41 pós-síntese.....	35
Figura 3.1 Diagrama esquemático do processo de síntese dos catalisadores.....	39
Figura 3.2 Diagrama do processo de ativação dos catalisadores no seguinte esquema: a) material pós-síntese seco; b) calcinação; c) troca iônica amoniacal; d) centrifugação/lavagem; e) ativação; f) material ácido.....	40
Figura 3.3 Representação do arranjo mesoporoso do MCM-41 antes e depois da calcinação.....	41
Figura 3.4 Imagem do reator PAAR 4843 utilizado.....	46
Figura 4.1 DRX padrão do Al-MCM-41 pós-síntese (Si/Al=100).....	50
Figura 4.2 Curvas de cristalização relativa dos catalisadores de Al-MCM-41 pós-síntese, com razão molar Si/Al (a) 25, (b) 50, (c) 75 e (d) 100.....	51
Figura 4.3 DRX das amostras de Al-MCM-41 pós-síntese.....	52
Figura 4.4 DRX das amostras de Al-MCM-41 calcinadas.....	52

Figura 4.5 Cristalinidade relativa das amostras padrão de Al-MCM-41 antes e após a calcinação.....	53
Figura 4.6 Isotermas de adsorção (a) e distribuição de tamanho de poros (b) para os catalisadores de H-Al-MCM-41.....	54
Figura 4.7 Espectro de RMN MAS ^{27}Al de Al-MCM-41 (Si/Al=50) pós-síntese.....	58
Figura 4.8 Espectro de RMN MAS ^{29}Si de Al-MCM-41(Si/Al=50) pós-síntese.....	55
Figura 4.9 Espectros de FTIR das amostras pós síntese de Al-MCM-41 com Si/Al a) 25; b) 50; c)75 e d)100.....	60
Figura 4.10 Espectros de FTIR das amostras amoniacaís de Al-MCM-41 com Si/Al a) 25; b) 50; c)75 e d)100.....	60
Figura 4.11 Perfis da análise térmica dos catalisadores pós-síntese de Al-MCM-41 com razão molar Si/Al (a) 25, (b) 50, (c) 75 e (d) 100.....	61
Figura 4.12 Espectro de RMN ^1H obtido do óleo de algodão, identificado dos tipos de hidrogênios das respectivas moléculas modelos.....	64
Figura 4.13 Perfis da análise térmica do óleo de algodão.....	67
Figura 4.14 Perfis de conversão do óleo de algodão em FAEE dos catalisadores de H-Al-MCM-41 com razão molar Si/Al de (a) 25, (b) 50, (c) 75 e (d) 100.....	68
Figura 4.15 Rendimento em FAEE do óleo de algodão em função da razão molar Si/Al sobre os catalisadores de H-Al-MCM-41.....	69
Figura 4.16 Espectro de RMN ^1H do biodiesel sobre o H-Al-MCM-41 (Si/Al=25) contendo a identificação dos hidrogênios usados no cálculo de FAEE.....	71

Tabela 2.1 Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.....	11
Tabela 2.2 Teor de óleo em algumas oleaginosas.....	12
Tabela 2.3 Composição em ácidos graxos para o óleo de algodão.....	13
Tabela 2.4 Comparação de diferentes tecnologias para a produção de biodiesel.....	22
Tabela 2.5 Propriedades físicas do Al-MCM-41.....	33
Tabela 2.6 Absorção na região do infravermelho.....	34
Tabela 3.1 Precursores utilizados na síntese dos catalisadores.....	37
Tabela 3.2 Quantidades dos reagentes utilizadas nas sínteses.....	38
Tabela 3.3 Condições para a transesterificação etílica do óleo de algodão.....	45
Tabela 4.1 Parâmetros cristalográficos das amostras de Al-MCM-41.....	54
Tabela 4.2 Propriedades texturais das amostras de H-Al-MCM-41.....	55
Tabela 4.3 Dados da análise térmica das amostras de Al-MCM-41 pós-síntese em relação à razão Si/Al.....	62
Tabela 4.4 Número de átomos de hidrogênios A, B e C relativos às moléculas modelo da Figura 4.15 e os valores das razões teóricas máximas.....	64

Tabela 4.5 Composição do óleo de algodão em ácidos graxos.....	66
Tabela 4.6 Comparativo entre os rendimentos em FAEE obtidos por CG-FID e RMN ¹ H sobre os catalisadores de H-Al-MCM-41 a 180 min de reação.....	72

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BET – Brunauer, Emmet e Teller

BJH – Barrett, Joyner e Halenda

CG-FID – Cromatografia Gasosa com Detector Ionizador de Chama

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

CTAB – Brometo de Cetiltrimetilamônio

DRX – Difratomia de Raios-x

DTA - Análise Térmica Diferencial

DTG – Termogravimetria Derivativa

FAEE – Ésteres Etílicos de Ácidos Graxos

FAME – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos

FTIR – Infravermelho por Transformada de Fourier

ICP-AES - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

LACOM – Laboratório de Combustíveis e Materiais

LAPECA – Laboratório de Pesquisas em Ciências Ambientais

LATECLIM – Laboratório de Pesquisas em Tecnologias Limpas

LCCQS – Laboratório de Compostos de Coordenação e de Superfície

LCT –Templating Liquid Crystal

LSR – Laboratório de Solidificação Rápida

MCM-41 – Matriz de Composição da Mobil nº 41

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

PROPESQ - Programa de Incentivo à Pós-Graduação e Pesquisa

RMN MAS – Ressonância Magnética Nuclear c/ Rotação no Ângulo Mágico

TG – Análise Termogravimétrica

TMS – Tetrametilsilano

TPD-NH₃ – Dessorção de Amônia à Temperatura Programada

UEPB – Universidade Estadual da Paraíba

UENF – Universidade Estadual do Norte Fluminense

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

UFPB – Universidade Federal da Paraíba

UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

XPS – Espectrometria Foto-eletrônica de Raios-X

1.0 INTRODUÇÃO	2
1.1 Objetivos.....	6
1.1.1 Objetivo Geral	6
1.1.2 Objetivos específicos	6
2.0 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	8
2.1 Biodiesel	8
2.1.1 Definição.....	8
2.1.2 Propriedades e especificações	8
2.1.3 Matérias-Primas	9
2.1.3.1 Algodão	12
2.1.4 Processos de obtenção.....	15
2.1.4.1 Transesterificação	15
2.2 Peneiras moleculares	25
2.2.1 A família M41S.....	26
2.2.1.1 MCM-41	27
2.2.1.1.1 Síntese e mecanismos de formação	28
2.2.1.1.2 Geração de sítios ativos.....	30
a) Al-MCM-41	31
3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
3.1 Preparação dos Catalisadores.....	37
3.1.1 Síntese do Al-MCM-41	37
3.1.1.1 Reagentes	37
3.1.1.2 Método	37
3.1.2 Tratamento Amoniacal e Ativação	39

3.2 Caracterização da Peneira Molecular Al-MCM-41	41
3.2.1 Difractometria de Raios-X (DRX)	41
3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN MAS ^{29}Si e ^{27}Al)	42
3.2.3 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio	42
3.2.4 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR).....	43
3.2.5 Análise Termogravimétrica (TG e DTA)	43
3.3 Caracterização do Óleo de Algodão	43
3.3.1 Composição Química	43
3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H e ^{13}C)	44
3.3.3 Análise Termogravimétrica (TG e DTA)	44
3.4 Obtenção do Biodiesel	45
3.4.1 Reagentes	45
3.4.2 Teste catalítico de transesterificação.....	45
3.4.1 Caracterização do Biodiesel	47
3.4.1.1 Cromatografia Gasosa (CG-FID)	47
3.4.1.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN de H^1 e C^{13}).....	48
4.0 Resultados e Discussão.....	50
4.1 Caracterização dos catalisadores de Al-MCM-41.....	50
4.1.1 Difractometria de Raios-X	50
4.1.2 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio	54
4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido (RMN MAS) ..	56
4.1.3.1 RMN MAS ^{27}Al	56
4.1.3.2 RMN MAS ^{29}Si	57
4.1.4 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR).....	58
4.1.5 Análise Térmica (TG e DTA).....	61
4.2 Caracterização do Óleo de Algodão	63
4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H e ^{13}C).....	63

4.2.1.1 Composição Química.....	63
4.2.2 Análise Térmica (TG e DTA).....	67
4.3 Caracterização do Biodiesel Etílico Obtido pela Rota Heterogênea ..	68
4.3.1 Cromatografia Gasosa (CG-FID).....	68
4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H e ^{13}C).....	69
5.0 CONCLUSÃO.....	74
6.0 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	76
7.0 REFERÊNCIAS.....	78
Anexo I	87
Anexo II	93



Capítulo I

INTRODUÇÃO

1.0 INTRODUÇÃO

Em consequência da crise do petróleo em 1973, desencadeada por fatores políticos e econômicos, associada a mudanças climáticas, surgiu a necessidade de se buscar novas fontes alternativas de energia, a fim de reduzir a dependência por combustíveis fósseis e minimizar o impacto ambiental pela emissão de poluentes resultantes do processo de combustão.

Nesse contexto, o uso de óleos, gorduras e derivações voltou a ser estudado como combustível alternativo. O primeiro relato da utilização de óleos vegetais em motores de combustão interna se deu no final do século XIX, quando Rudolf Diesel apresentou um protótipo acionado com óleo de amendoim. A princípio, o motor funcionava normalmente, porém foi constatado que o uso direto de óleos vegetais apresenta algumas não conformidades, como alta viscosidade, baixa volatilidade, formação de goma, dentre outras (CANDEIA, 2008).

A fim de minimizar esse problema gerado pelo uso de óleos e gorduras *in natura*, diversas pesquisas estão sendo realizadas no sentido de usar seus derivados como é o caso dos biocombustíveis. Estes compostos são substâncias combustíveis derivadas a partir da biomassa, os quais incluem o biodiesel, que consiste de metil ésteres de ácidos graxos (FAME) ou etil ésteres de ácidos graxos (FAEE), o bioálcool (etanol) e o biogás (mistura de metano e CO₂).

Dentre as principais transformações químicas para matérias graxas, cita-se a esterificação, transesterificação e o craqueamento térmico e/ou catalítico. Atualmente no Brasil, o biodiesel é essencialmente produzido via reação de transesterificação de óleos vegetais utilizando catalisadores homogêneos. Uma desvantagem apresentada para esse processo é a necessidade de lavagens sucessivas para eliminação de subprodutos da

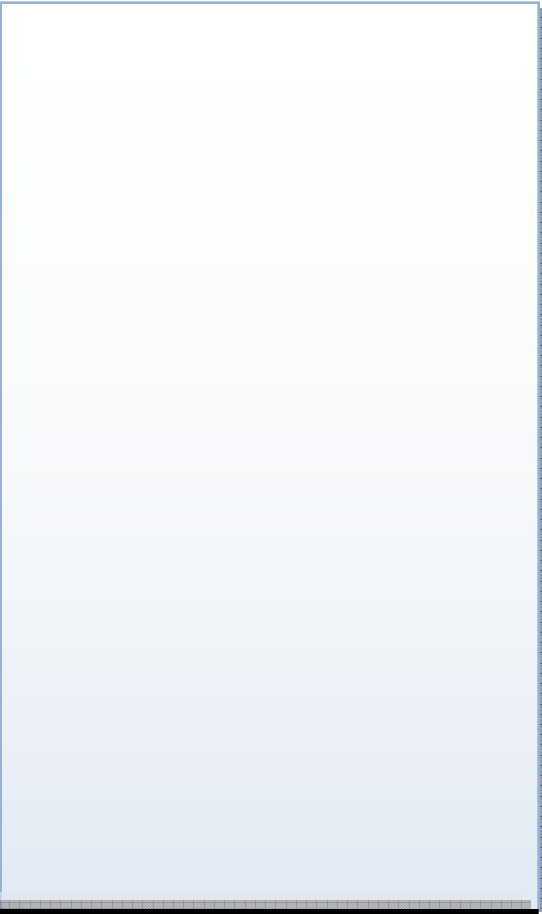
reação como glicerina e sabão, e restos de catalisador (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

Pesquisas recentes demonstram um grande interesse no uso de peneiras moleculares para processamento de ácidos graxos, visando à produção de biocombustíveis (TWAIK et. al., 2003; CARMO et. al., 2009; GEORGOGIANNI et. al., 2009). Aluminossilicatos microporosos estão sendo bastante estudados, pois apresentam propriedades catalíticas apreciáveis, com alta estabilidade térmica e hidrotérmica, alta área superficial, acidez (Bronsted e Lewis), dentre outras. Entretanto, o diâmetro de poros e o conseqüente efeito de peneiramento molecular nesses materiais se mostram como uma das limitações para sua utilização no processamento de moléculas de alto peso molecular, pois este se dá predominantemente nos sítios ativos mais externos, o que acarreta num baixo rendimento da reação.

Nesse aspecto, o uso de catalisadores mesoporosos, como a família M41S anunciada em 1992 pela *Mobil Oil Corporation*, tem se mostrado como uma alternativa para processamento dessas moléculas, pois esse efeito estérico pode ser minimizado devido ao diâmetro de poros, que se situam em torno de 20 a 100 Å (CARMO et. al., 2009; ENG-POH et al., 2007). Esta família de materiais é formada por três fases distintas. A primeira é uma fase hexagonal pertencente ao grupo espacial P6mm, denominada MCM-41, possuindo tamanho de poros uniforme e bem definido, com canais lineares construídos com uma matriz de sílica (TISOLO, 2006). A segunda é uma fase cúbica apresentando simetria Ia3d, denominada MCM-48. A terceira é uma fase lamelar instável, denominada MCM-50 (FYFE e FU, 1995). Uma limitação destes materiais é sua baixa atividade catalítica, por apresentarem uma estrutura de sílica quimicamente inerte. Visando, então, a aplicação catalítica de derivados M41S, surgiram várias pesquisas (SAVIDHA et. al., 2004; SELVARAJ et. al., 2005; KALITA et. al., 2007; CAMPOS et. al., 2009) no intuito de incorporar metais na estrutura, gerando um desbalanceamento de cargas

e a necessidade de compensação iônica, o que influencia diretamente na acidez do material.

Nesta direção, este trabalho propõe a utilização da peneira molecular MCM-41 com propriedades ácidas para uso como catalisador na obtenção de biodiesel.



OBJETIVOS



1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho visa a síntese de peneira molecular MCM-41 contendo quantidades variadas de alumínio, visando sua aplicação como catalisadores na obtenção do biodiesel via transesterificação heterogênea ácida do óleo de algodão.

1.1.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar os materiais de MCM-41 hidrotermicamente modificados pela incorporação de alumínio nas razões molares teóricas de Si/Al em 25, 50, 75 e 100;
- ✓ Realizar o tratamento amoniacal nos materiais sintetizados para posterior calcinação, visando à geração de acidez de Bronsted;
- ✓ Caracterizar os catalisadores estruturalmente, por difratometria de Raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e RMN MAS ^{29}Si e ^{27}Al ; termicamente, por termogravimetria (TG/DTA) e morfologicamente, por adsorção de nitrogênio;
- ✓ Testar a atividade catalítica dos catalisadores na reação de transesterificação etílica do óleo de algodão, observando a influência do teor de alumínio no material;
- ✓ Caracterizar o produto da reação por cromatografia gasosa (CG-FID) e RMM ^1H e ^{13}C ;

Capítulo II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.0 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Biodiesel

2.1.1 Definição

Segundo o artigo 4º, da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, *"Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil"*.

Por esta definição não existe nenhuma restrição quanto à rota tecnológica, sendo possível utilizar como biodiesel os produtos obtidos pelos processos de transesterificação, esterificação ou craqueamento. No entanto, a Agência Nacional do Petróleo (ANP), através da Resolução ANP nº 42 de 24 de novembro de 2004, regulamenta apenas o uso de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, sejam esses obtidos por transesterificação ou esterificação. Entretanto, o uso de outras formas alternativas do biodiesel está amparado na Resolução ANP nº 19 de 2007, sendo esse em caráter experimental, em frotas cativas ou para consumo próprio, desde que monitorado por essa agência (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

2.1.2 Propriedades e especificações

O Biodiesel é um combustível gerado a partir de fonte natural inesgotável, a biomassa, sendo assim um combustível renovável,

biodegradável e ambientalmente correto, considerado como sucessor do óleo diesel fóssil, cuja estrutura molecular permite uma enorme semelhança físico-química entre ambos.

Essa semelhança sugere sua utilização puro ou como blendas junto ao combustível fóssil, em motores do ciclo diesel sem a necessidade de adaptações significativas ou onerosas (ALBUQUERQUE, 2008).

CANDEIA (2008) apresenta outras vantagens para o uso do biodiesel: (i) é não tóxico; (ii) ausência de enxofre e compostos aromáticos; (iii) elevado índice de cetano e conseqüentemente, elevado poder de auto-ignição e combustão; (iv) possui teor médio de oxigênio em torno de 11% e composição química homogênea, promovendo uma combustão mais completa e a baixa emissão de resíduos para a atmosfera; (v) possui maior ponto de fulgor comparado ao diesel fóssil, sendo não inflamável nas condições normais de manuseio, transporte e armazenamento; e (vi) maior lubrificidade do motor. Também foram mostradas algumas desvantagens do uso deste, como menor poder calorífico, cerca de 5% que o diesel convencional, e cristalização a baixas temperaturas.

A qualidade do biodiesel é medida frente aos parâmetros e especificações fornecidas pela ANP, sendo o regulamento atual a Resolução ANP Nº 7, de 19 de março de 2008.

2.1.3 Matérias-Primas

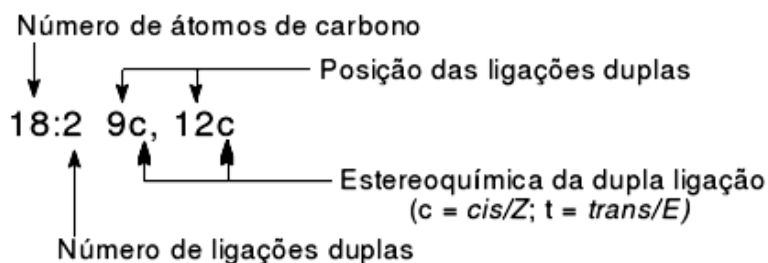
Como matérias-primas para a produção de biodiesel citam-se os óleos vegetais ou animais, os óleos residuais e gordura animal. Atualmente no Brasil, a produção de biodiesel é comandada pelo uso de óleos vegetais, onde o óleo de soja exibe sua maioria com uma média de

De acordo com a Tabela 2.1 pode-se observar os principais ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos, dotados de 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono, onde pela Figura 2.3 temos um esquema de como se dá a designação desses ácidos graxos (GARCIA, 2006).

Tabela 2.1 Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.

FÓRMULA	C/I	NOME TRIVIAL	PF (°C)
Ácidos graxos saturados			
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	4:0	Butírico	-5,3
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	6:0	Capróico	-3,2
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	8:0	Caprílico	16,5
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	10:0	Cáprico	31
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	12:0	Láurico	45
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	14:0	Mirístico	54
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	16:0	Palmítico	63
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	18:0	Estearico	70
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	20:0	Araquídico	76,1
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOH}$	22:0	Behênico	80
Ácidos graxos insaturados			
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	16:1(9)	Palmitoléico	32
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	18:1(9)	Oléico	4
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	18:2(9,12)	Linoléico	-5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	18:3(9,12,15)	Linolênico	-11

Fonte: SANTOS, 2008.



Fonte: GARCIA, 2006.

Figura 2.3 Esquema de designação dos ácidos graxos.

A Tabela 2.2 mostra as oleaginosas com seus respectivos teores de óleos. Observa-se que o algodão apresenta um teor de óleo equivalente ao da soja, sendo esta considerada uma das principais oleaginosas no mercado mundial de óleo vegetal.

Tabela 2.2 Teor de óleo em algumas oleaginosas.

Oleaginosas	Teor de óleo (%)
Copra	66-68
Babaçu	60-65
Gergelim	50-55
Girassol	48-52
Polpa de palma (dendê)	45-50
Caroço de palma	45-50
Amendoim	45-50
Colza	40-45
Açafrão	30-35
Oliva	25-30
Algodão	18-20
Soja	18-20

Fonte: Adaptado de TAVARES, 2009.

2.1.3.1 Algodão

Segundo BALLAMINUT (2010), o algodoeiro é uma das principais plantas domesticadas pelo homem e considerada uma das mais antigas, sendo que os registros de seu uso datam de mais de 4.000 anos, sendo cultivada comercialmente em mais de 65 países. Atualmente são cultivados no mundo dois tipos diferentes de algodão: o arbóreo e o herbáceo. A espécie herbácea (*Gossypium hirsutum* L. raça *latifolium* Hutch) é uma entre as 50 espécies já classificadas e descritas do gênero *Gossypim*, em que 17 delas são endêmicas da Austrália, seis do Havaí, e

uma no nordeste brasileiro. A Figura 2.4 ilustra uma plantação de algodão herbáceo.



Fonte: AGROSOFT BRASIL, 2010.

Figura 2.4 Imagem do algodão herbáceo.

A qualidade dos óleos é determinada pela quantidade e qualidade dos ácidos graxos insaturados que os compõe. Para o óleo de algodão, DANTAS (2006) encontrou a seguinte composição expressa em ácidos graxos na Tabela 2.3.

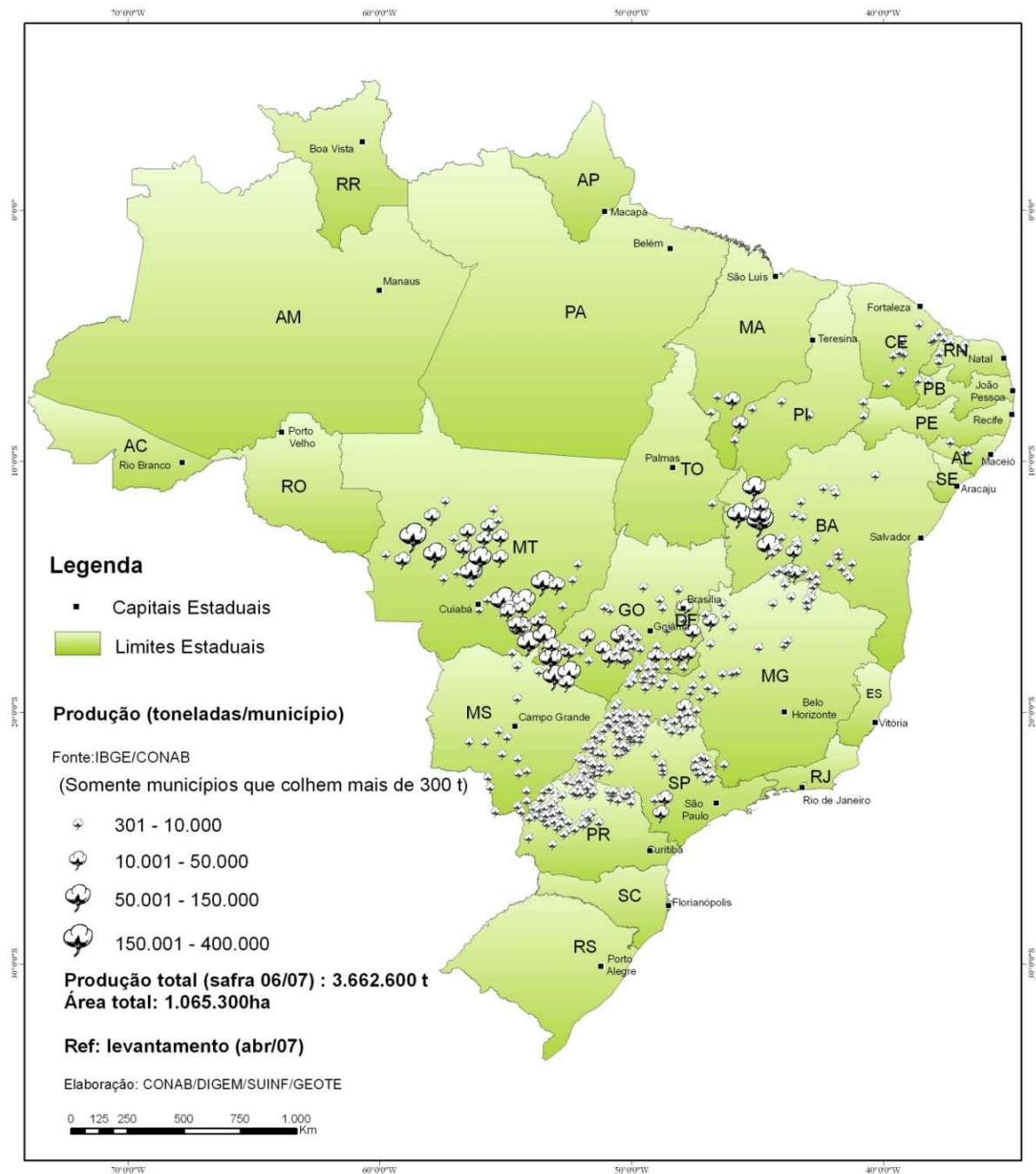
Tabela 2.3 Composição em ácidos graxos para o óleo de algodão.

Ácido Graxo	Composição %
Palmítico - 16:0	25,00
Oléico - 18:1(9)	28,00
Linoléico - 18:2(9,12)	40,00
Esteárico - 18:0	1,72
Mirístico - 14:0	1,50
Outros	3,78

Fonte: DANTAS, 2006.

Segundo o levantamento de safra 2009/2010 realizado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento por meio da CONAB em janeiro de 2010, a produção brasileira de algodão em caroço foi de 1868,6 mil toneladas, sendo que os maiores produtores estão concentrados nas regiões centro-oeste e nordeste (Figura 2.5). Na Paraíba, esta chegou a 2,8 mil toneladas, com uma variação positiva de

21,7% em relação à safra anterior devido ao aumento da produtividade, tendo em vista a constância da área de cultivo em 5,2 mil hectares.



Fonte: CONAB, 2010.

Figura 2.5 Mapeamento da produção brasileira de algodão.

Segundo o Governo do Estado da Paraíba (2010), a produtividade agrícola no Estado é menor, em relação a outros estados produtores de algodão, mas o custo de produção é inferior, porque há menos aplicação de defensivos agrícolas, o que também resulta num cultivo agroecológico, devido ao menor número de pulverizações contra o inseto-praga denominado bicudo.

Um derivado desta produção a ser obtido com maior ênfase é a forma em grão, que deverá ser destinada à obtenção de biodiesel. Vale salientar do aproveitamento total do mesmo na produção industrial, pois a torta de algodão, obtida após a extração do óleo do grão, pode ser usada como fertilizante na indústria de corantes, na alimentação animal e na fabricação de farinhas alimentícias, após desintoxicação.

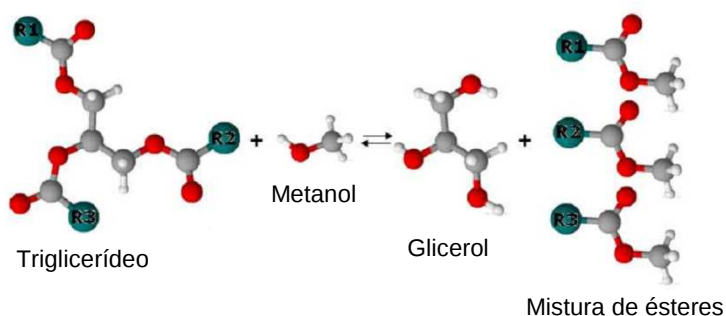
2.1.4 Processos de obtenção

Dentre os principais processos para obtenção de biodiesel a partir de oleaginosas temos a esterificação, transesterificação e o craqueamento. Enfocaremos a transesterificação visando a transformação direta de óleos vegetais a biodiesel, sendo essa rota tecnológica já consolidada pela Resolução ANP nº 42 de 24 de novembro de 2004.

2.1.4.1 Transesterificação

Segundo GARCIA (2006), transesterificação é o termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos. Na transesterificação de óleos vegetais, especificamente, um triglicerídeo

reage com um álcool na presença de um catalisador produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol (Figura 2.6).



Fonte: SANTOS, 2008.

Figura 2.6 Ilustração da transesterificação de um triglicerídeo em rota metílica.

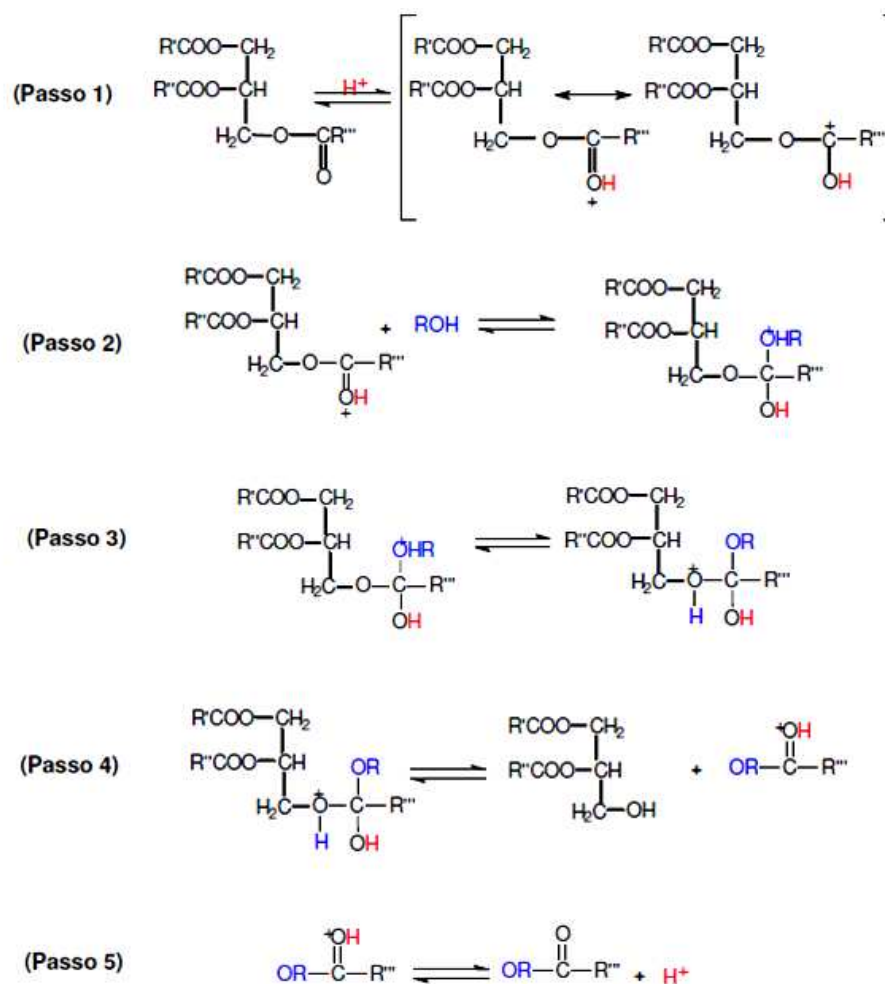
O álcool é considerado agente de transesterificação, podendo conter até oito átomos de carbono em sua cadeia (CANDEIA, 2008). Segundo a ANP, o perfil atual brasileiro em termos de produção de biodiesel está baseado no uso de etanol e metanol como principais insumos.

O uso de metanol se mostra bem vantajoso, embora possua como inconveniente uma elevada toxicidade, pois: (i) permite a separação espontânea do glicerol; (ii) o processo empregado é mais simples; (iii) o rendimento da reação é muito alto, empregando tanto metóxidos quanto hidróxidos de sódio ou potássio; e (iv) apresenta teor de umidade inferior ao do etanol, evitando a hidrólise do triglicerídeo e a conseqüente formação de sabões (GARCIA, 2006).

Quanto ao uso do etanol, embora anidro, a reação se mostra mais trabalhosa, pois apresenta dificuldades na separação do glicerol do meio reacional (GARCIA, 2006). Contudo, a utilização de etanol é atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável. Além disso, a utilização do etanol é uma alternativa economicamente viável para o Brasil, tendo em vista este dominar sua tecnologia de produção (SANTOS, 2008).

Em relação ao uso do catalisador, a reação de transesterificação pode ser catalisada via rota homogênea ou heterogênea. Em termos de catálise homogênea, esta pode ser ácida, alcalina ou enzimática, sendo as duas primeiras mais comuns.

A reação catalisada por ácidos de Bronsted, geralmente ácidos minerais como HCl e H₂SO₄, leva a altos rendimentos em ésteres, embora necessite de uma alta razão molar álcool/óleo, e possua o inconveniente de ser lenta, o que demanda longos períodos de síntese e altas temperaturas (GARCIA, 2006). O mecanismo da reação por catálise ácida homogênea está descrito na Figura 2.7.



Fonte: GARCIA, 2006.

Figura 2.7 Mecanismo da reação de transesterificação ácida homogênea.

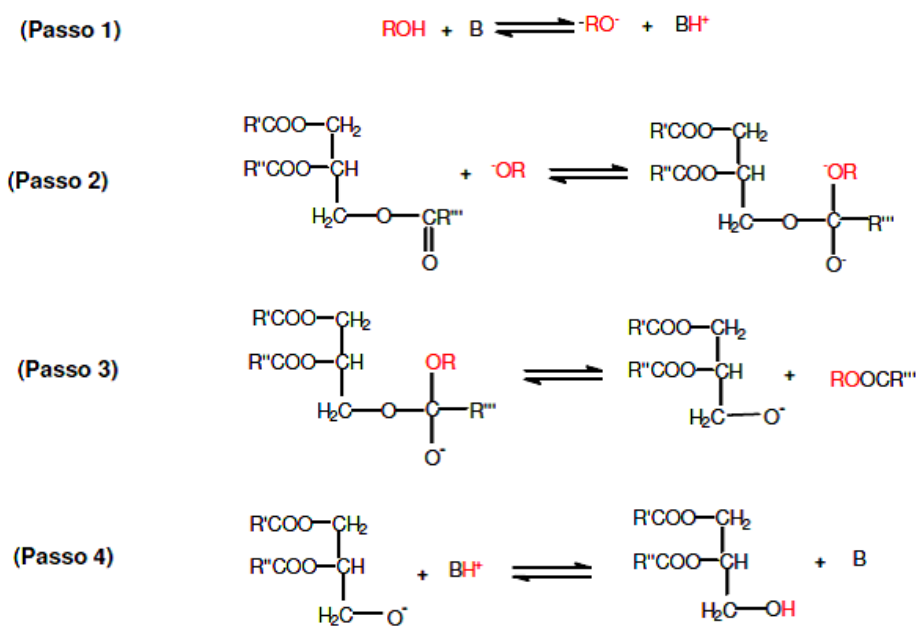
No primeiro momento, há a ativação de uma das carbonila do triglicerídeo devido ao ataque eletrofílico do próton, deixando-a susceptível ao ataque nucleofílico do álcool. Após esse ataque, ocorre um prototropismo intermolecular, o que promove a eliminação da molécula do diglicerídeo. Finalmente ocorre a desprotonação da carbonila do novo éster formado (monoalquil éster).

Os diglicerídeos e os monoglicerídeos são convertidos analogamente aos triglicerídeos, resultando numa mistura de monoalquil ésteres e glicerol.

Segundo GARCIA (2006), caso o sistema reacional catalisado por ácidos apresente água, uma possível reação paralela que pode ocorrer é a hidrólise dos triglicerídeos ou do éster formado, o que gera ácidos graxos, reduzindo a conversão em ésteres monoalquilas e aumentando, assim, a acidez do biodiesel.

Atualmente, a rota tecnológica predominante para a reação de transesterificação é a homogênea, fazendo-se uso de um catalisador alcalino (geralmente os hidróxidos de sódio ou potássio), pois é a que apresenta maior rapidez, simplicidade e eficiência (SANTOS, 2008). O mecanismo alcalino da formação de ésteres monoalquílicos pela transesterificação de triglicerídeos está descrito na Figura 2.8.

Primeiramente o que ocorre é a reação entre a base e o álcool, gerando o radical alcóxido e deixando o catalisador protonado. Esse radical ataca a carbonila do triglicerídeo formando um complexo intermediário tetraédrico, a partir do qual é produzido o ânion diglicerídeo e o monoalquil éster. Em seguida, o catalisador é regenerado por desprotonação gerando o diglicerídeo, que novamente reagirá com o alcóxido produzindo o monoglicerídeo, que pelo mesmo mecanismo finaliza o processo com o glicerol e uma mistura de ésteres monoalquilas.



Fonte: GARCIA, 2006.

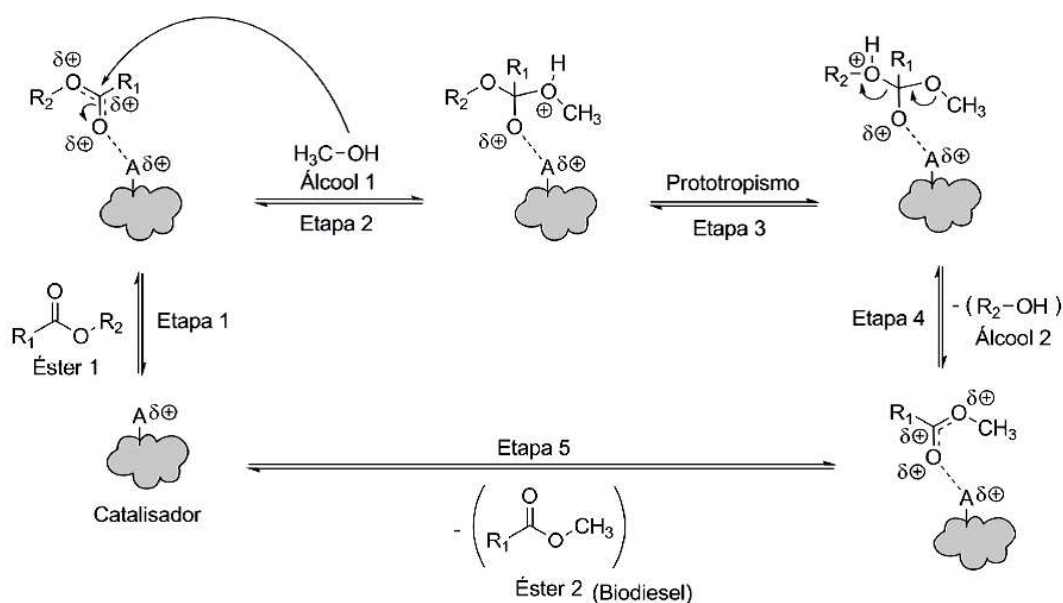
Figura 2.8 Mecanismo da reação de transesterificação alcalina homogênea.

Embora a reação de transesterificação de óleos vegetais em meio alcalino seja amplamente utilizada, ela possui o inconveniente da produção simultânea de sabões, seja pela neutralização dos ácidos graxos livres ou pela saponificação dos triglicerídeos e/ou ésteres monoalquílicos formados. Essas reações paralelas são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador, diminuem o rendimento em ésteres, dificultam o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel (GARCIA, 2006).

Frente às dificuldades encontradas para o uso de catalisadores homogêneos, se começou a buscar alternativamente uma linha de catalisadores sólidos para a reação transesterificação. O mecanismo heterogêneo proposto para a transesterificação de triacilgliceróis se mostra análogo ao homogêneo, no entanto possui mais duas etapas que são: a adsorção da molécula graxa ou álcool sobre o sítio ativo do catalisador e a dessorção do éster monoalquila ou glicerol deste. Ao tratar

de materiais porosos como suporte catalítico, deve-se considerar além do processo de adsorção/dessorção, as etapas referentes à difusão da matéria graxa e do éster monoalquila e glicerol formados, dos poros do catalisador. Porém esses efeitos podem ser minimizados em função do tipo de catalisador e condições da reação.

De acordo com o mecanismo proposto na Figura 2.9 para a transesterificação heterogênea ácida de triglicerídeos, inicialmente ocorre a adsorção no sítio ácido (A) pela molécula graxa (éster 1), o que ativa a carbonila deste, deixando-a susceptível ao ataque nucleofílico pelo álcool (álcool 1). Dessa interação, gera-se um intermediário tetraédrico, que devido ao efeito do prototropismo intermolecular, libera-se o grupo glicerínico (álcool 2). Por fim, tem-se a dessorção do monoalquil éster formado (éster 2) e a regeneração do catalisador.



A: Sítio ácido na superfície do catalisador

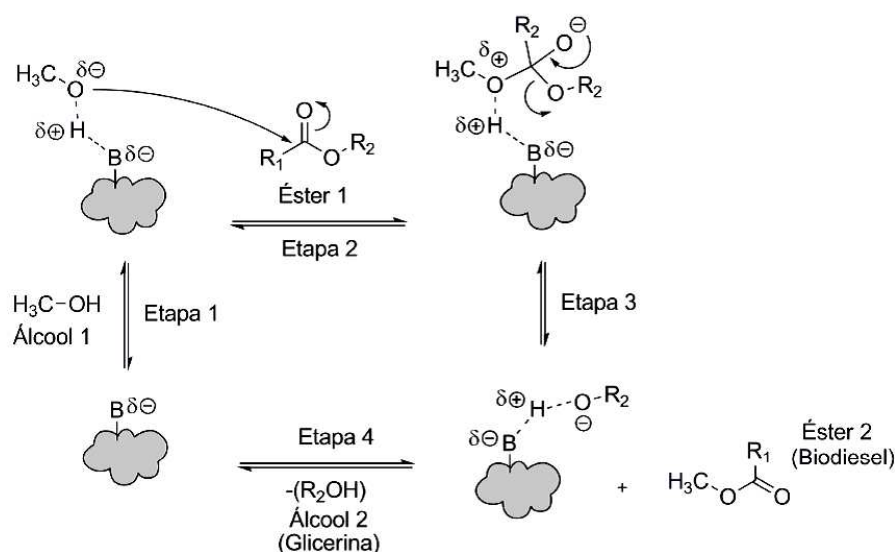
R_1 : Grupo alquil do ácido graxo

R_2 : Grupo glicerínico do triglicerídeo

Fonte: Adaptado de SALES, 2009.

Figura 2.9 Mecanismo da reação de transesterificação ácida heterogênea.

Já no mecanismo heterogêneo alcalino, proposto na Figura 2.10, a primeira etapa se dá pela geração do alcóxido por adsorção do álcool (álcool 1) no sítio básico (B), onde num segundo momento este ataca nucleofilicamente a carbonila da molécula graxa (éster 1), gerando o intermediário tetraédrico, que devido a sua instabilidade, libera o grupo éster (éster 2), restando a etapa de dessorção do grupo glicerínico (álcool 2) regenerando o catalisador



B: Sítio básico na superfície do catalisador

R_1 : Grupo alquil do ácido graxo

R_2 : Grupo glicerínico do triglicerídeo

Fonte: Adaptado de SALES, 2009.

Figura 2.10 Mecanismo da reação de transesterificação alcalina heterogênea.

A utilização de sistemas catalíticos heterogêneos para a transesterificação dos triglicerídeos em biodiesel implica em algumas vantagens frente à catálise homogênea, como a eliminação de diversos processos de lavagem e/ou recuperação do catalisador e do próprio biodiesel, permitindo assegurar uma maior eficiência e rentabilidade do processo, baixando os seus custos de produção (PUNA, 2008), além da possibilidade de reutilização do catalisador no processo. Num artigo de

revisão, HELWANI *et. al.* (2009) apresentaram uma comparação entre as diversas tecnologias utilizadas na produção de biodiesel, bem como as condições usadas no processo (Tabela 2.4).

Tabela 2.4 Comparação de diferentes tecnologias para a produção de biodiesel.

Variáveis	Catálise alcalina	Catálise ácida	Catálise enzimática	Alcoólise supercrítica	Catálise heterogênea
Temperatura de reação (°C)	60 - 70	55 - 80	30 - 40	239 - 385	180 - 220
Ácidos graxos livres (FFA)	Produtos saponificados	Ésteres	Ésteres metílicos	Ésteres	Não sensível
Presença de água	Interferência	Interferência	Não influencia	---	Não sensível
Rendimento de ésteres metílicos	Normal	Normal	Alto	---	Normal
Recuperação do glicerol	Difícil	Difícil	Fácil	---	Fácil
Purificação dos ésteres metílicos	Várias lavagens	Várias lavagens	Não	---	Fácil
Custo de produção do catalisador	Baixo	Baixo	Relativamente alto	Médio	Relativamente baixo

Fonte: Adaptado de HELWANI *et. al.*, 2009.

A análise apresentada na Tabela 2.4 para o rendimento em ésteres como sendo “normal” é bem relativa e depende muito do tipo do catalisador heterogêneo, bem como da razão óleo/álcool e do tempo reacional utilizado para se ter resultados similares com a rota homogênea. Em relação ao custo do catalisador, geralmente os catalisadores heterogêneos são mais onerosos que os homogêneos. Como exemplo compare o custo do hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico com óxidos

funcionalizados, ou com peneiras moleculares como zeólitas ou derivados. É importante ressaltar que o questionamento está no custo do catalisador e não nos benefícios da utilização deste no processo de produção do biodiesel.

Em relação à catálise heterogênea para a produção de biodiesel, diversos materiais sólidos podem ser utilizados como catalisadores. ZABETI *et. al.* (2009) apontam os óxidos metálicos (magnésio, cálcio, zircônio, titânio, etc.), aluminas, silicatos e aluminosilicatos como os mais utilizados. Nessa classe de materiais sólidos, as peneiras moleculares mesoestruturadas como a SBA-15 e o MCM-41 funcionalizadas com óxidos e metais também são estudadas como catalisadores ácidos e básicos, pois se mostram interessantes para o processamento de moléculas complexas como os triglicerídeos devido ao tamanho de poros favorável e a uma elevada área superficial (ALBUQUERQUE, 2008; LIMA, 2008; GEORGOGIANNI *et. al.*, 2009). Nesse trabalho, o enfoque será dado na utilização de materiais do tipo MCM-41 em diversas composições, como catalisadores nas reações de esterificação e transesterificação.

Lima (2008) estudou a transesterificação etílica (óleo/etanol 1:9) da mistura dos óleos de algodão e milho por catálise básica com 2% de MCM-41 e 1% Mo/MCM-41, fazendo uso de dois sistemas: um com sistema de vidraria em refluxo a 70°C por 5 h, e outro num reator PAAR 4842 a 150°C por 2 h. Em ambos os sistemas reacionais, não houve conversão em ésteres etílicos, porém os teores de mono e diglicerídeos foram acrescidos quando utilizado 1-2 % Mo/MCM-41.

Georgogianni *et. al.* (2009) estudaram a metanólise do óleo canola com o catalisador básico Mg/MCM-41 a 1%, numa alta razão molar álcool/óleo de 275, utilizando um reator de vidro com refluxo a 60°C e agitação mecânica de 600 rpm por 24 h ou via ultrasonica por 5 h. Esse estudo apresentou resultados com 85 e 89% em FAME, respectivamente,

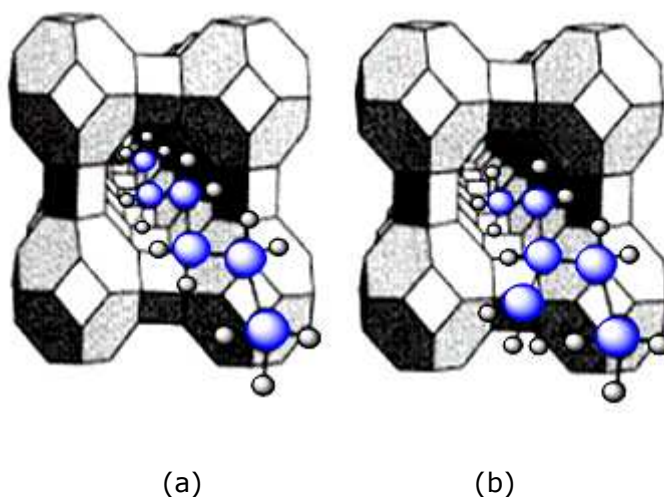
mostrando que o magnésio suportado na MCM-41 apresenta bons resultados nas condições utilizadas, embora se faça necessário uma quantidade extremamente elevada de metanol, o que representaria um alto custo numa produção industrial para obtenção do biodiesel e recuperação do álcool, além da necessidade de uma grande infraestrutura adequada à reação.

Em relação à catálise ácida com o Al-MCM-41, encontramos na literatura apenas trabalhos focados na obtenção de biodiesel pela reação de esterificação. PIETRE (2006) sintetizou o Al-MCM-41 com razão molar Si/Al de 20, onde sob condições de refluxo a uma temperatura de 65°C, 1,5% do catalisador e razão molar óleo/álcool de 1:75, observou o rendimento em ésteres metílicos do ácido oléico por RMN ^1H , obtendo 10% em FAME.

CARMO *et. al.* (2008), analisaram a influência da razão Si/Al (8, 16 e 32) dos catalisadores de Al-MCM-41 na esterificação do ácido palmítico com metanol, etanol e isopropanol, utilizando 0,6% de catalisador e uma razão óleo/álcool de 1:60, num reator PAAR 4853 a 130°C por 2 h sob agitação de 500 rpm. Neste estudo, os catalisadores apresentaram maiores conversões para o metanol, etanol e isopropanol, respectivamente. Em relação a razão Si/Al, foram observados os melhores rendimentos quando aumentado o teor de alumínio no material, ou seja, para menores valores de Si/Al. Deste modo, o catalisador Al-MCM-41 (Si/Al=8) se mostrou como o mais ativo com valores de conversão em 79%, 67%, e 59% utilizando metanol, etanol, e isopropanol, respectivamente.

2.2 Peneiras moleculares

Embora houvesse duzentos anos de trabalho científico acumulado com esses materiais, o conceito de peneira molecular só foi iniciado em 1932 por McBain (FLANIGEN, 1991), que as definiu como sólidos porosos capazes de adsorver moléculas seletivamente. A acessibilidade na superfície desses sólidos é delimitada em função do diâmetro de poros, daí o efeito do peneiramento molecular (Figura 2.11).



Fonte: Del Val ALONSO, 1995.

Figura 2.11 Moléculas lineares sendo adsorvidas pela zeólita A (a); impedimento estérico nos poros (b).

A estrutura porosa de uma peneira molecular baseia-se em uma extensa rede de íons oxigênio contendo elementos do tipo (TO_4) , onde T representa o átomo central do sítio tetraédrico.

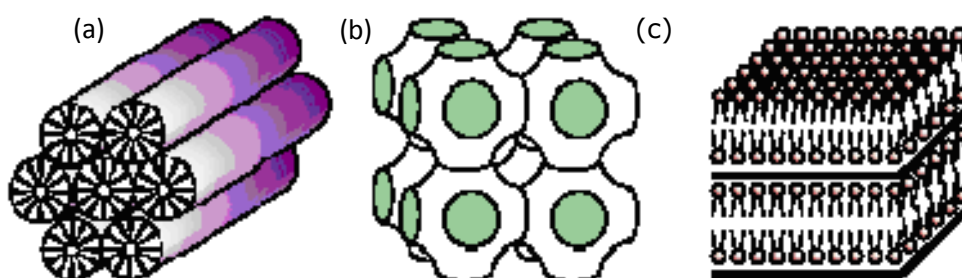
A família das peneiras moleculares abriga diversos materiais como: aluminofosfatos, metaloaluminofosfatos, silicoaluminofosfatos, germanatos, estanatos, metalossilicatos, aluminogermanatos e diversas outras composições.

De acordo com a IUPAC, as peneiras moleculares podem ser classificadas em função do tamanho de poro, sendo microporosas (< 2 nm), mesoporosas (2 a 50 nm) ou macroporosas (> 50 nm).

Entre a família dos materiais microporosos, temos as zeólitas, que são aluminossilicatos cristalinos obtidos na forma natural ou sintética. Esses aluminossilicatos possuem sistemas de microporos abertos com elevada área superficial e estabilidade térmica, dentre outras propriedades que lhes conferem uma diversidade de aplicações, tais como na adsorção e na catálise.

2.2.1 A família M41S

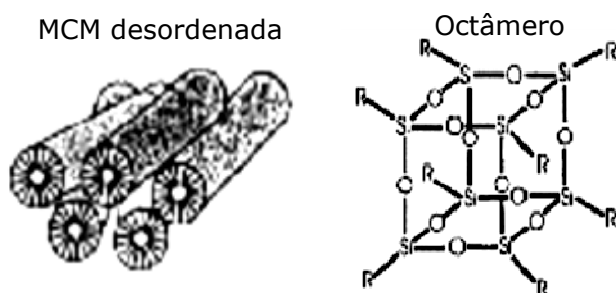
De acordo com BECK *et al.* (1992), no mesmo ano de sua publicação, a Mobil Oil Corporation desenvolveu uma nova classe de peneiras moleculares mesoporosas, em função da demanda por materiais com diâmetros de poros maiores que as zeólitas, onde a designou M41S, sendo composta por três mesofases: hexagonal, cúbica e lamelar (Figura 2.12).



Fonte: BECK *et al.*, 1992; KRESGE *et al.*, 1992.

Figura 2.12 Representação da família M41S nas mesofases (a) hexagonal (MCM-41); cúbica (MCM-48); (c) lamelar (MCM-50).

Segundo CASTRO (2009), outras mesofases, embora menos ordenadas e menos estáveis que as apresentadas anteriormente, também podem ser encontradas na família M41S, como a hexagonal desordenada (irregularidade no parâmetro hexagonal) e a do octâmero cúbico que possui caráter instável (Figura 2.13).



Fonte: CASTRO, 2009.

Figura 2.13 Representação das mesofases menos ordenadas e menos estáveis da família M41S.

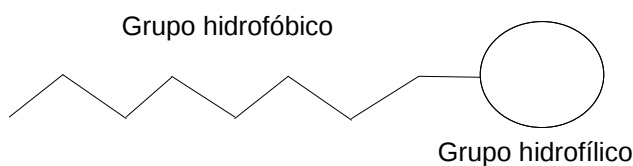
2.2.1.1 MCM-41

A maioria das aplicações catalíticas para processamento de hidrocarbonetos sobre materiais nanoestruturados está relacionada com MCM-41, e foram patenteados pela Mobil Oil Corporation. Isso pode ser justificado pelo fato deste apresentar um arranjo hexagonal de mesoporos bem definidos com diâmetro variável de 2 a 10 nm, uma boa estabilidade térmica, altos valores de volume de poro e área superficial (acima de $700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), bem como uma maior acessibilidade de moléculas volumosas aos sítios ativos no interior dos poros (CASTRO, 2009).

2.2.1.1.1 Síntese e mecanismos de formação

A síntese de materiais mesoporosos é análoga a das zeólitas, sendo dependente da fonte de silício utilizada, natureza do surfactante, concentração dos reagentes, pH da solução, temperatura, etc. A diferença entre a síntese dessas duas classes está no uso do direcionador estrutural, que no caso dos mesoporosos é o próprio surfactante.

O surfactante é, portanto, uma molécula orgânica que possui em sua estrutura uma extremidade polar (hidrofílica) e outra apolar (hidrofóbica) composta por uma cadeia de hidrocarbonetos (Figura 2.14). De acordo com a parte hidrofílica, os surfactantes podem ser classificados como aniônicos, catiônicos, anfóteros e não iônicos.

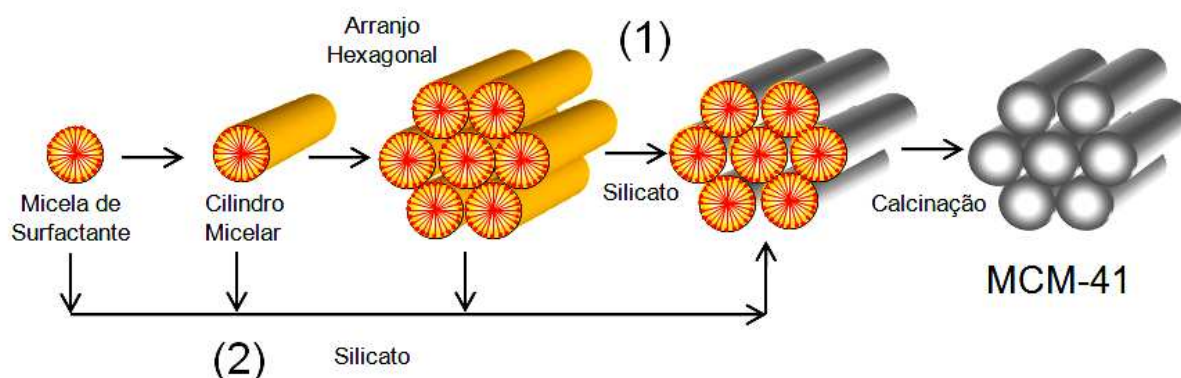


Fonte: Adaptado de SILVA, 2009.

Figura 2.14 Diagrama esquemático de uma molécula de surfactante.

Alguns modelos foram propostos para a explicação do mecanismo de formação dos materiais mesoporosos nas diversas rotas de síntese existentes. Em geral, estes modelos se baseiam na presença de arranjos supramoleculares de surfactantes para guiar a formação da mesoestrutura inorgânica a partir de precursores inorgânicos solubilizados no meio. Estes modelos, embora ainda um tema de discussão devido as limitações encontradas, contribuem para o entendimento da morfologia macroscópica bem como da orientação dos poros (SOUSA, A., 2006).

Dois mecanismos típicos foram propostos (BECK *et al.*, 1992), acompanhados por outras rotas modificadas (ZHAO *et al.*, 1998). O mecanismo de síntese proposto inicialmente é o LCT – Mecanismo do Direcionamento por Cristal Líquido, conforme rota 1 na Figura 2.15, em que as micelas de surfactante formadas se agrupam em tubos micelares servindo como suportes para a polimerização das espécies de silicato via interação eletrostática, gerando assim as paredes inorgânicas.



Fonte: Adaptado de SOUSA, B., 2009.

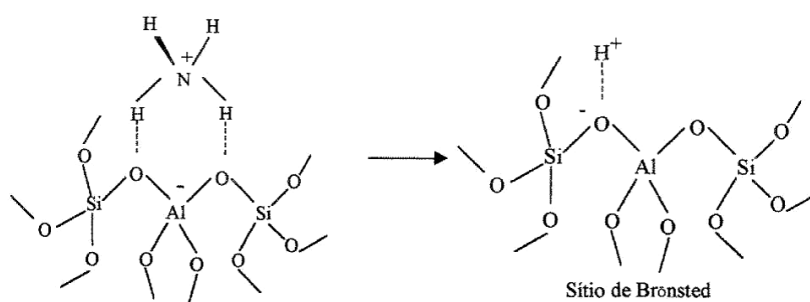
Figura 2.15 Possíveis caminhos para formação de peneiras moleculares mesoporosas (1) mecanismo iniciado pela fase de cristal líquido do surfactante e (2) mecanismo iniciado pelo ânion silicato.

Outro caminho proposto (rota 2 da Figura 2.15), denominado mecanismo cooperativo, sugere que a adição das espécies de silicato levaria a ordenação das micelas do surfactante presente em uma das fases de cristal líquido. Nesse caso, é desprezada a idéia de arranjo micelar, levando-se em consideração a forte interação entre os pares iônicos inorgânico-orgânico, de maneira que a combinação entre as cargas na interface surfactante-silicato é quem direciona e define o tipo final da estrutura (SILVA, 2009). Este modelo é mais aceito na comunidade científica do que o LCT, principalmente porque não está restrito a concentrações específicas do surfactante, além do que soluções de silicato

são sistemas complexos de espécies oligoméricas e ânions poliméricos, cuja composição e concentração podem influenciar a fase de cristal líquido do direcionador.

2.2.1.1.2 Geração de sítios ativos

Como já comentado, a silicalita pura - MCM-41 - possui atividade catalítica e estabilidade térmica limitadas, podem ser gerados sítios ativos cataliticamente, a fim de se ter um material ativo cataliticamente (SOUSA, B., 2009). Uma possibilidade está na incorporação de heteroátomos isomorficamente numa posição de silício. Quando essa substituição é realizada por um heteroátomo trivalente (M^{3+}), como o alumínio na Al-MCM-41 (Figura 2.16), é gerada uma densidade de carga negativa em torno do mesmo, fazendo-se necessário um cátion de compensação extra-estrutural. Quando um próton é utilizado como contraíon surge a acidez de Bronsted. Este sítio ácido pode ser representado como um grupo hidroxila em ponte ligando o alumínio e o silício.



Fonte: SCHUTH, 1995.

Figura 2.16 Representação esquemática do sítio de Bronsted na Al-MCM-41.

a) Al-MCM-41

O Al-MCM-41 pode ser sintetizado segundo uma ampla variedade de procedimentos, sendo que em todos eles é comum o uso de um agente direcionador de estrutura (geralmente uma amina ou sais de amônio quaternário), uma fonte de silício e outra de alumínio. O gel de síntese é preparado utilizando-se água como solvente e sob agitação constante em meio básico, com pH próximo de 11, utilizando-se para isto hidróxidos de metais alcalinos ou de amônio. O tamanho de poros é regido pela cadeia do direcionador usado, anexado ou não a moléculas expansivas auxiliares, como o metisileno. O tempo de síntese depende da temperatura de reação utilizada. Em geral, como nas zeólitas, ao se aumentar a temperatura de cristalização, diminui-se o tempo de obtenção do material.

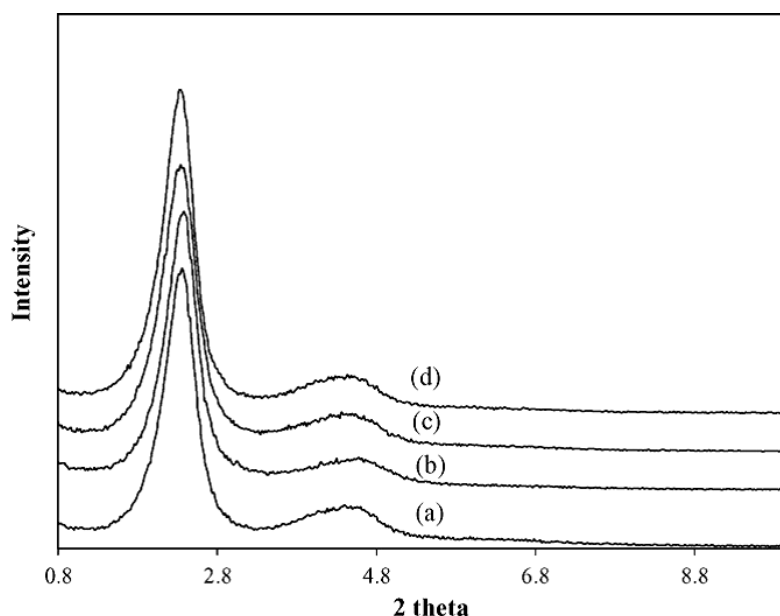
Diversas fontes de alumínio podem ser utilizadas na síntese, como: sulfato de alumínio, isopropóxido de alumínio, cloreto de alumínio hexahidratado, aluminato de sódio e pseudobohemita. Portanto, deve-se observar bem a fonte de alumínio escolhida pra uma síntese, pois ela influenciará na localização e coordenação do alumínio na estrutura dos aluminosilicatos mesoestruturados (TWAIK *et. al.*, 2003; MOHAMED, 2005; SOUSA, 2006; AJAIKUMAR e PANDURANGAN, 2008; CASTRO, 2009).

Como exemplo de procedimento, AJAIKUMAR e PANDURANGAN (2008) sintetizaram o Al-MCM-41 com razões Si/Al de 36, 57, 81 e 108, utilizando o método hidrotérmico com a seguinte composição molar de gel: SiO_2 : $x\text{Al}_2\text{O}_3$: 0.2CTAB: $0.89\text{H}_2\text{SO}_4$: $120\text{H}_2\text{O}$, com x variável em função da razão Si/Al. O metasilicato de sódio e o sulfato de alumínio foram usados como fontes de silício e alumínio, respectivamente. Como direcionador de estrutura foi utilizado o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).

Para a caracterização desses materiais mesoestruturados diversas técnicas de análise podem ser combinadas como: difratometria de raios-x (DRX), espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN ^{29}Si e ^{27}Al), análise química (FRX, XPS, ICP-AES, etc.), análise térmica (TG e DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), análise textural por adsorção de nitrogênio (Método BET e BJH), dentre outras. Para determinação da acidez e força ácida dos materiais TPD- NH_3 e FTIR com adsorção de piridina têm sido aplicadas (MOKAYA e JONES, 1997; TWAIK, 2003; KALITA *et. al.*, 2007).

Alguns resultados serão apresentados a seguir, em função das discussões futuras das caracterizações realizadas nesse trabalho.

Em termos de caracterização mineralógica e textural, a literatura apresenta o difratograma típico de amostras de Al-MCM-41 (Figura 2.17), com um pico bem intenso em torno de $2\theta=2^\circ$, referente ao plano de difração em [100], bem como alguns resultados de propriedades físicas desses catalisadores calcinados, como descritos a Tabela 2.5.



Fonte: GOKULAKRISHNAN *et. al.*, 2007

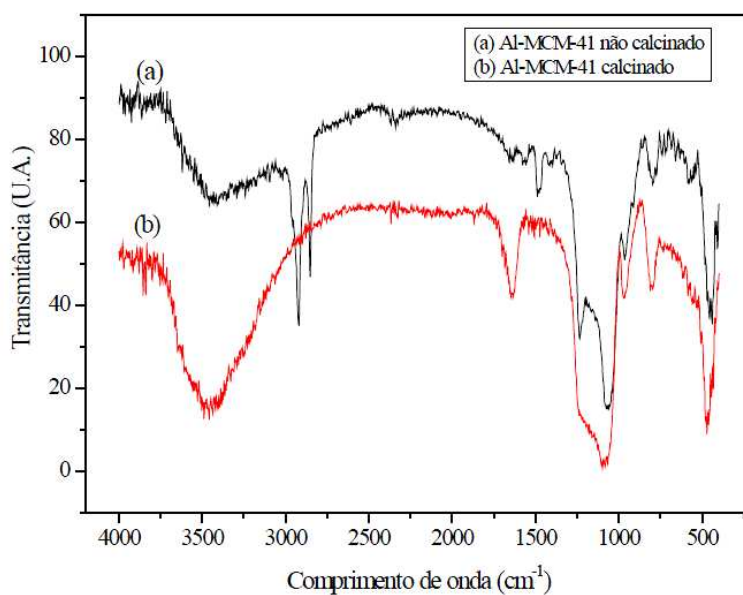
Figura 2.17 DRX padrão das amostras calcinadas de Al-MCM-41 com Si/Al de (a) 25; (b) 50; (c) 75 e (d) 100.

Tabela 2.5 Propriedades físicas do Al-MCM-41.

Si/Al _{Teórica}	d ₁₀₀ (nm)	a ₀ (nm)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	D _p (nm)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	Referência
8	3,3	3,8	713	3,4	0,67	a
16	3,6	4,2	792	3,6	0,71	a
32	4,0	4,6	815	3,6	0,89	a
25	3,75	4,32	1044	2,7	0,96	b
50	3,72	4,29	1039	2,7	0,96	b
75	3,78	4,37	979	2,6	0,94	b
100	3,78	4,37	953	2,5	0,95	b
25	3,78	4,37	951	3,5	0,96	c
50	3,75	4,32	982	3,2	0,97	c
75	3,75	4,32	1035	2,7	0,95	c
100	3,78	4,36	1042	2,7	0,95	c

^aCARMO et. al., 2008; ^bGOKULAKRISHNAN et. al., 2007; ^cPALANI e PANDURANGAN, 2005.

Em relação ao comportamento desses materiais frente à absorção na região do infravermelho (Figura 2.18), podem-se caracterizar suas ligações como na análise apresentada na Tabela 2.6.



Fonte: CASTRO, 2009.

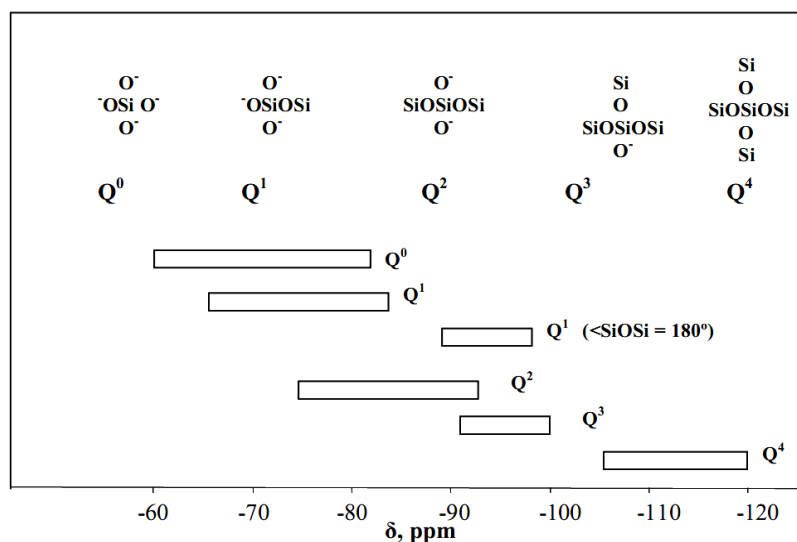
Figura 2.18 Espectros no infravermelho obtidos para o Al-MCM-41.

Tabela 2.6 Absorção na região do infravermelho do Al-MCM-41.

Banda (cm ⁻¹)	Atribuição
3440	ν O-H
2930	ν_{as} CH ₂
2850	ν_s CH ₂
1470	ρ C=C
1240	ν_{as} Si-O-Si
1070	ν_{as} Si- O-Si e Si-O-Al
970	ν Si-OH e Si-O-Al
450	ρ O-Si-O

Fonte: CASTRO, 2009; MOHAMED, 2005.

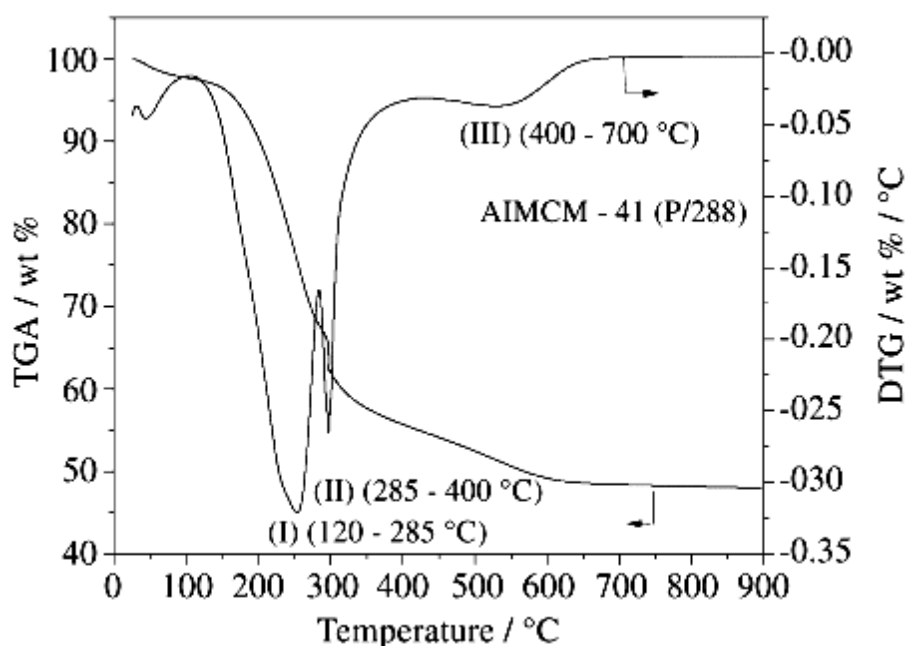
A partir dos RMNs MAS ²⁷Al, MOHAMED (2005) observou um pico intenso referente ao deslocamento químico em torno de -50 a -56 ppm para todas as suas amostras de Al-MCM-41 com Si/Al de 10, 20, 40 e 80, onde atribuiu à incorporação tetraédrica do alumínio estruturalmente. No mesmo trabalho, quando observado os RMN MAS ²⁹Si, pode-se perceber que em -108 ppm têm-se a formação de ilhas de silício [Si(4Si)], sendo as demais regiões identificadas em -101 ppm [Si(3Si,1H)], -99 ppm [Si(3Si,1Al)] e -95 ppm [Si(2Si,2Al)], conforme Figura 2.19.



Fonte: MOHAMED, 2005.

Figura 2.19 Regiões de ²⁹Si para as unidades Qⁿ em silicatos sólidos.

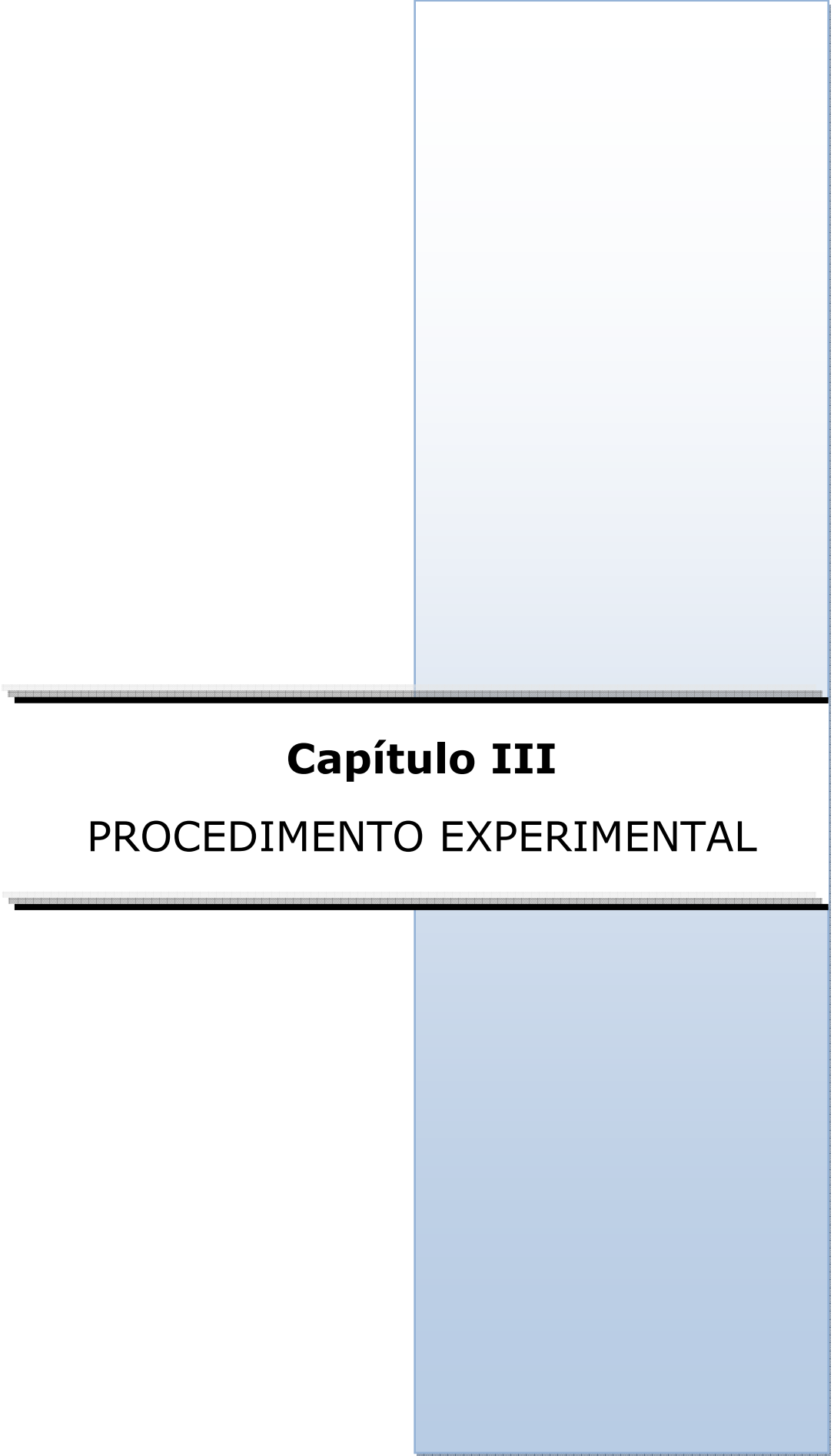
Quanto da análise térmica, a curva do Al-MCM-41 não calcinado (Figura 2.20) exibe quatro regiões de perda de massa: a primeira, com pico em torno de 52°C, associada a dessorção da água superficial; a segunda, com pico em 240°C, atribuída à dessorção de moléculas do direcionador ocluídas dos poros do material; a terceira, atribuída a combustão de moléculas do direcionador protonado; e por fim a região acima de 400°C está associada à condensação dos grupos silanóis (YAMAKAWA et. al., 2005; MELO, 2000; CASTRO, 2006).



Fonte: MELO, 2000.

Figura 2.20 Perfil da análise térmica do Al-MCM-41 pós-síntese.

Alguns autores associam essa terceira região de perda de massa com a incorporação de alumínio, uma vez que a presença de espécies protonadas do direcionador se mostra como um indicativo desta (CASTRO, 2009; SILVA, 2009).



Capítulo III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados no Laboratório de Pesquisas em Ciências Ambientais (LAPECA), localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba.

3.1.1 Síntese do Al-MCM-41

3.1.1.1 Reagentes

Tabela 3.1 Precursores utilizados na síntese dos catalisadores

Precursor	Fórmula Química	Pureza (%)	Fabricante
Metasilicato de Sódio	$\text{NaO.SiO}_2.\text{xH}_2\text{O}$	20 - 30	VETEC
Sulfato de Alumínio	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3.14-18 \text{ H}_2\text{O}$	98 - 102	VETEC
Brometo de Cetiltrimetilamônio	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$	>99	ALDRICH
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	97	CINÉTICA
Água Destilada	H_2O	----	---

3.1.1.2 Método

Os catalisadores de Al-MCM-41 foram sintetizados por modificações no procedimento aplicado por AJAIKUMAR e PANDURANGAN (2008). Para cada síntese, utilizou-se um becker com capacidade para 600,0 mL acoplado a um agitador mecânico, ao qual foi adicionado o metasilicato de sódio, previamente seco em estufa com circulação forçada de ar a 50°C

por 24 h, dissolvido em certa quantidade de água destilada. Após a mistura se tornar homogênea, adicionou-se ao sistema reacional, sob a temperatura ambiente, o sulfato de alumínio dessecado em estufa com circulação forçada de ar a 105°C por 12 h, sendo este também dissolvido em água destilada. Em seguida, foi colocada lentamente uma quantidade de ácido sulfúrico 1 mol/L suficiente para reduzir o pH da mistura para cerca de 10,5. As quantidades dos reagentes utilizadas estão descritas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Quantidades dos reagentes utilizadas nas sínteses.

Reagentes	Si/Al _{Teórica}			
	25	50	75	100
	Quantidades (g)			
Na ₂ SiO ₃	30,5	30,5	30,5	30,5
Al ₂ (SO ₄) ₃	3,421	1,711	1,14	0,855
H ₂ SO ₄	8,415	9,885	10,38	10,62
C ₁₉ H ₄₂ NBr	18,22	18,22	18,22	18,22
H ₂ O	539,4	539,7	539,8	539,8

Após 30 min de agitação vigorosa, adicionou-se ao sistema uma mistura de CTAB com água destilada que ficou sob mesma agitação por 60 min. A composição molar da mistura resultante foi: SiO₂: 0,2CTABr: xAl₂O₃: 0,48H₂SO₄: 120H₂O, com x variando de acordo com a razão molar teórica Si/Al expressa em termos de óxidos. O gel obtido foi transferido para autoclaves de teflon revestidas em aço inoxidável e aquecido a 170°C por 8, 10, 12 e 14 h.

O sólido obtido foi centrifugado para retirada da água mãe e em seguida lavado com água destilada e seco a 80°C.

Um diagrama esquemático da síntese dos catalisadores de Al-MCM-41 está apresentado na Figura 3.1.

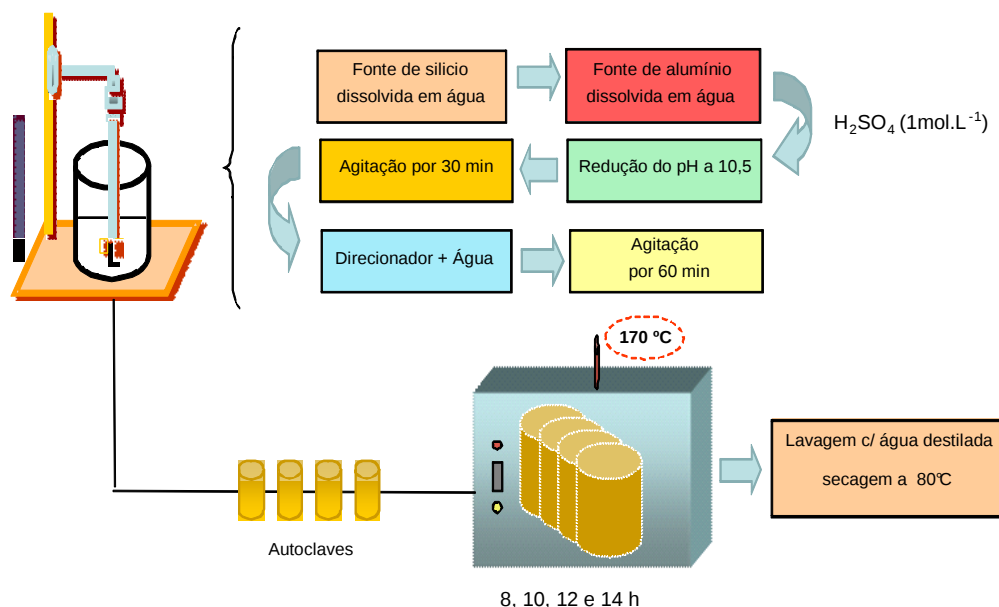


Figura 3.1 Diagrama esquemático do processo de síntese dos catalisadores.

3.1.2 Tratamento Amoniacal e Ativação

O material seco foi calcinado num forno mufla a 550°C por 4 h operando a uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Após calcinação, levou-se o material sob a forma sódica à etapa de troca iônica, para fins de substituição do cátion de compensação sódio pelo amônio, visando a forma protônica pela geração de sítios ácidos de Bronsted (H^+) devido a saída de amônia após a calcinação. Para isso, utilizou-se como precursor amoniacal o cloreto de amônio (NH_4Cl ; 1 mol.L⁻¹) numa razão de 10:1 (cm³/g) em relação ao catalisador, na temperatura de 60°C.

A Figura 3.2 mostra um esquema do processo de ativação dos catalisadores.

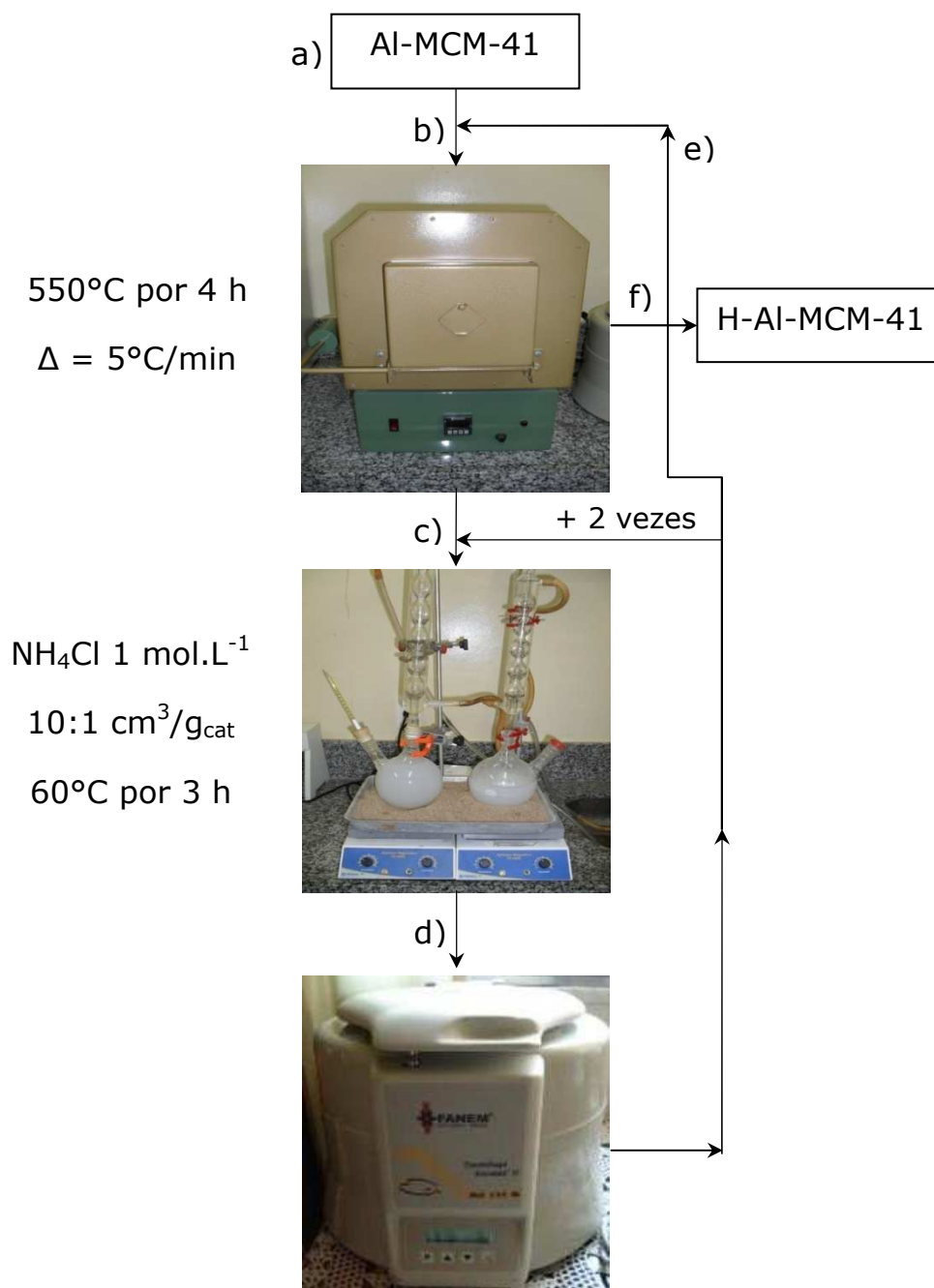


Figura 3.2 Diagrama do processo de ativação dos catalisadores no seguinte esquema: a) material pós-síntese seco; b) calcinação; c) troca iônica amoniacal; d) centrifugação/lavagem; e) ativação e f) material ácido.

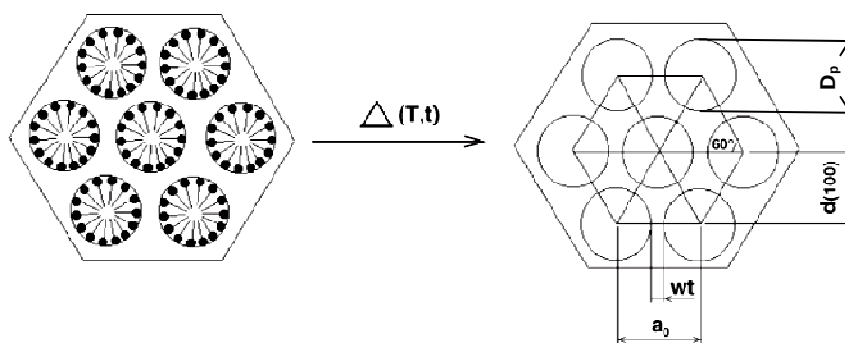
3.2 Caracterização da Peneira Molecular Al-MCM-41

3.2.1 Difractometria de Raios-X (DRX)

As amostras foram analisadas por DRX pelo método do pó. Os ensaios foram realizados num difratômetro SHIMADZU, modelo XRD 600, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406$) obtida por 40 kV em corrente de filamento de 30 mA. As medidas foram feitas num intervalo de varredura de 2θ entre $1,5^\circ$ e 10° , com o passo de $0,02^\circ$ e tempo de 0,6 segundo.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Em relação ao tratamento dos dados, sabe-se que a estrutura dos materiais mesoporosos, esquematizada na Figura 3.3, é constituída de um arranjo hexagonal de cilindros, logo pode ser caracterizada por valores de espaçamento interplanar (d_{100}), parâmetro de célula unitária hexagonal (a_0) e espessura da parede de poros do silicato (w_t).



Fonte: Adaptado de SOUSA, M., 2006.

Figura 3.3 Representação do arranjo mesoporoso na estrutura hexagonal antes e depois da calcinação.

Os valores de espaçamento interplanar (d_{100}) podem ser obtidos pela Equação(1):

$$d_{100} = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad \text{Equação (1)}$$

Os parâmetros de célula unitária para a rede hexagonal (a_0) podem ser obtidos em função do plano [100] a partir da Equação (2):

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad \text{Equação (2)}$$

O cálculo da espessura da parede dos cilindros pode ser estimado a partir do parâmetro de rede e do diâmetro poro (D_p) obtido por adsorção de nitrogênio, sendo expresso pela Equação (3):

$$w_t = a_0 - D_p \quad \text{Equação (3)}$$

3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN MAS ^{29}Si e ^{27}Al)

O espectro no estado sólido de RMN MAS ^{29}Si , foi obtido no espectrômetro AC400/P Bruker a 59,62 MHz, utilizando um intervalo de -323 a 176 ppm. Os espectros de RMN MAS ^{27}Al , foram obtidos no mesmo equipamento a 104,26 MHz, com intervalo de -1200 a 1198 ppm.

Esta análise foi realizada no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.2.3 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas a -196°C num equipamento de marca Quantachrome, modelo NOVA-3200. Aproximadamente 70 mg de cada material foi pré-tratada sob vácuo a 200°C por 3 h, e em seguida submetidas à adsorção de nitrogênio.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.2.4 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

Os espectros de transmissão na região do infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos num espectrofotômetro BOMEM, modelo MB-Series, utilizando pastilhas de KBr com 1% de amostra, na região de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução 4 cm^{-1} e 32 acumulações.

Esta análise foi realizada no Laboratório da Polícia Federal em João Pessoa-PB.

3.2.5 Análise Termogravimétrica (TG e DTA)

As curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas foram obtidas num analisador térmico TGA/DTA – EQ-028 da SHIMADZU, através do método não-isotérmico de análise, na razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, massa de aproximadamente 6,0 mg, atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL.min⁻¹ e intervalo de temperatura de 27 a 1000°C, utilizando-se cadinhos de alumina.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LaCom) da Universidade Federal da Paraíba.

3.3 Caracterização do Óleo de Algodão

3.3.1 Composição Química

A determinação da composição química do óleo de algodão desse trabalho foi baseada no procedimento aplicado por GARCIA (2006), utilizando-se a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de

hidrogênio (RMN ^1H) alternativamente à cromatografia gasosa, que é comumente aplicada nesse tipo de amostra. Esta foi determinada pela identificação e quantificação dos componentes graxos dos óleos, sem a necessidade do processo de derivatização, como na análise cromatográfica. As condições da análise estão descritas no item 3.3.2.

3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H e ^{13}C)

As amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado e seus espectros de RMN foram registrados em espectrômetro VARIAN, modelo GEMINI 300BB, operando no modo FT à temperatura ambiente.

Para os núcleos de Hidrogênio-1 foram utilizados os seguintes parâmetros de aquisição: frequência: 200,053 MHz, tempo de aquisição: 1,9981 s e largura de varredura: 16,001 ppm.

Para os núcleos de carbono-13 foram utilizados os seguintes parâmetros de aquisição: frequência: 50,308 MHz, tempo de aquisição: 2,7132 s e largura de varredura: 240,066 ppm.

As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Farmacêutica (LTF) da Universidade Federal da Paraíba.

3.3.3 Análise Termogravimétrica (TG e DTA)

As curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas foram obtidas num analisador térmico SHIMADZU TGA/DTA – EQ-028 da SHIMADZU, através do método não-isotérmico de análise, na razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, massa de aproximadamente 10,0 mg, atmosfera de ar sintético com fluxo de $50,0 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ e intervalo de temperatura de 25 a 980°C , utilizando-se cadinhos de alumina.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LaCom) da Universidade Federal da Paraíba.

3.4 Obtenção do Biodiesel

3.4.1 Reagentes

- a) Álcool etílico absoluto P.A. ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) VETEC
- b) Óleo de algodão refinado, fabricado em Campina Grande-PB.

3.4.2 Teste catalítico de transesterificação

Os catalisadores de Al-MCM-41 foram testados na reação de transesterificação etílica do óleo de algodão, utilizando um reator do tipo batelada agitado da marca PAAR e modelo 4843 (Figura 3.4), do Laboratório de Tecnologias Limpas da UFPE (LaTecLim), operando nas seguintes condições:

Tabela 3.3 Condições para a transesterificação etílica do óleo de algodão

VARIÁVEL	CONDIÇÕES
Óleo/álcool (molar)	1:9
Catalisador (m/m)	1,5 %
Temperatura (°C)	200
Pressão (psi)	Autógena
Agitação (rpm)	500
Tempo de patamar (min)	0 - 180



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 3.4 Imagem do reator PAAR 4843 utilizado.

Os efeitos difusionais sobre os catalisadores foram desprezados, levando-se em consideração a temperatura, pressão e agitação utilizadas, assim como o sistema mesoporoso do mesmo, dotado de um largo diâmetro de poros, o que promove a minimização desses efeitos.

A partir do tempo inicial adotado, fez-se a retirada de uma alíquota a cada 15 min e após 30 min aumentou-se o tempo de coleta para 30 min, totalizando 8 coletas para cada catalisador de Al-MCM-41.

O produto coletado em cada tempo reacional foi submetido ao processo de decantação para separação da mistura glicerol-catalisador do biodiesel formado. Em seguida a mistura biodiesel foi filtrada a vácuo para remoção do catalisador remanescente e levado à estufa a 100°C por 2 h para remoção do excesso de etanol e umidade.

3.4.1 Caracterização do Biodiesel

3.4.1.1 Cromatografia Gasosa (CG-FID)

A análise por cromatografia gasosa foi realizada para a determinação dos percentuais de ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE) nas amostras de biodiesel obtidas, sendo esta uma adaptação da Norma de Padronização Européia EN 14113:2003, tendo como solvente o heptano e o heptadecanoato de metila (1 mg.ml^{-1}) como padrão de calibração interna. Para isto, foi utilizado um cromatógrafo a gás, de marca VARIAN, modelo CP-3800, acoplado a um detector de ionização em chama (CG-FID) e uma coluna capilar de sílica fundida CP-WAX 52CB (CP8843) com dimensões de 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme.

As determinações dos teores de ésteres (C) foram expressas em termos de percentual em massa a partir da Equação (4):

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \quad \text{Equação (4)}$$

Onde,

$\sum A$: total da área dos picos de etil ésteres entre C_{14} a C_{24} ;

A_{EI} : área do pico referente ao padrão interno;

C_{EI} : concentração em mg/mL da solução do padrão interno;

V_{EI} : volume em mL da solução do padrão interno;

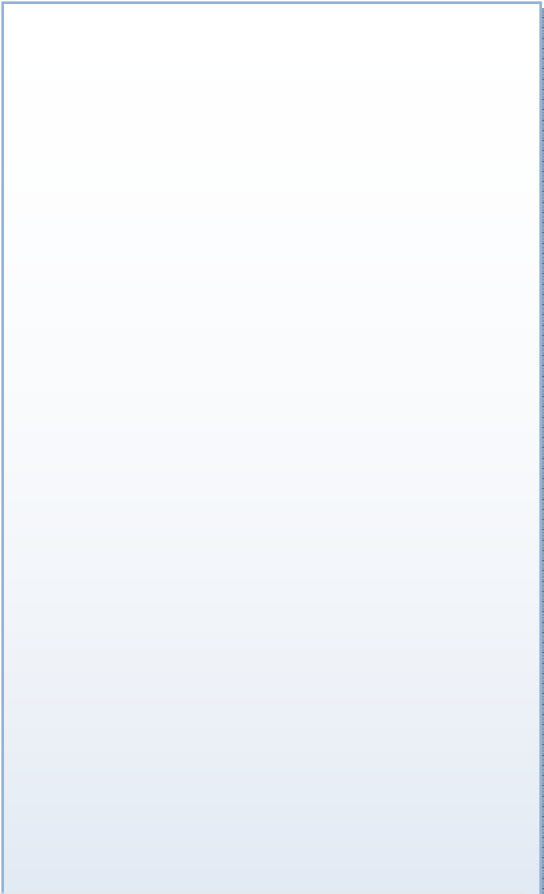
m : massa em mg de amostra.

Foram utilizados, conforme a Norma citada, uma massa de amostra de aproximadamente 250 mg e a concentração de 10 mg/mL num volume de 1 mL do padrão heptadecanoato de metila.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tecnologias Limpas na UFPE (LaTecLim).

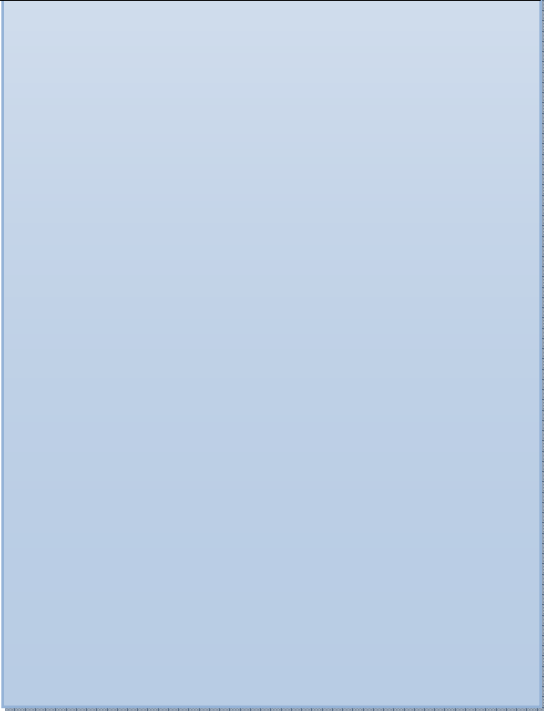
3.4.1.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN de H^1 e C^{13})

Os espectros de RMN dos biodieseis de algodão foram obtidos conforme condições descritas no item 3.3.2, visando à verificação da pureza das amostras obtidas e a obtenção da confirmação do perfil de conversão do óleo de algodão em ésteres etílicos sobre os catalisadores de Al-MCM-41 a partir do RMN 1H .



Capítulo IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO



4.0 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos catalisadores de Al-MCM-41

4.1.1 Difratometria de Raios-X

Esse método foi utilizado para identificação da fase mesoporosa, cálculos do parâmetro hexagonal (a_0), estimativa da espessura da parede (w_t) e na quantificação do grau de ordenamento ou cristalinidade.

O difratograma padrão das amostras de Al-MCM-41 está apresentado na Figura 4.1, onde se pode perceber um pico de difração intenso em torno de 2θ em torno de 2° correspondente a reflexão do plano [100], confirmando a obtenção da mesofase hexagonal $P6mm$ nos materiais (KRESGE, 1992; BECK *et. al.*, 1992); O segundo pico refere-se à superposição daqueles relacionados aos planos secundários [110] e [210], indicam que a organização a longa distância foi afetada pela incorporação do alumínio estrutural nas condições de síntese utilizadas.

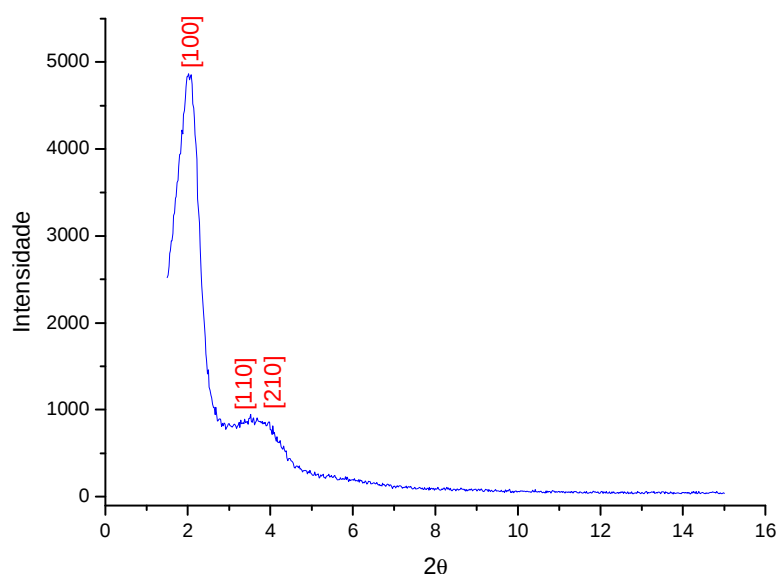


Figura 4.1 DRX padrão das amostras de Al-MCM-41 (Si/Al=100).

A Figura 4.2 apresenta os perfis de ordenação relativa a longo alcance expressa em termos de cristalinidade das amostras de Al-MCM-41 obtidas nos tempos de aquecimento de 8, 10, 12 e 14 h, e calculados relativamente em função das áreas dos picos de reflexão [100], tomando como 100% a amostra padrão com maior valor de área calculado em cada composição. A partir desses dados, pôde-se determinar os tempos ótimos de síntese como: 12, 12, 8 e 10 h, para os materiais sintetizados com Si/Al de 25, 50, 75 e 100, respectivamente.

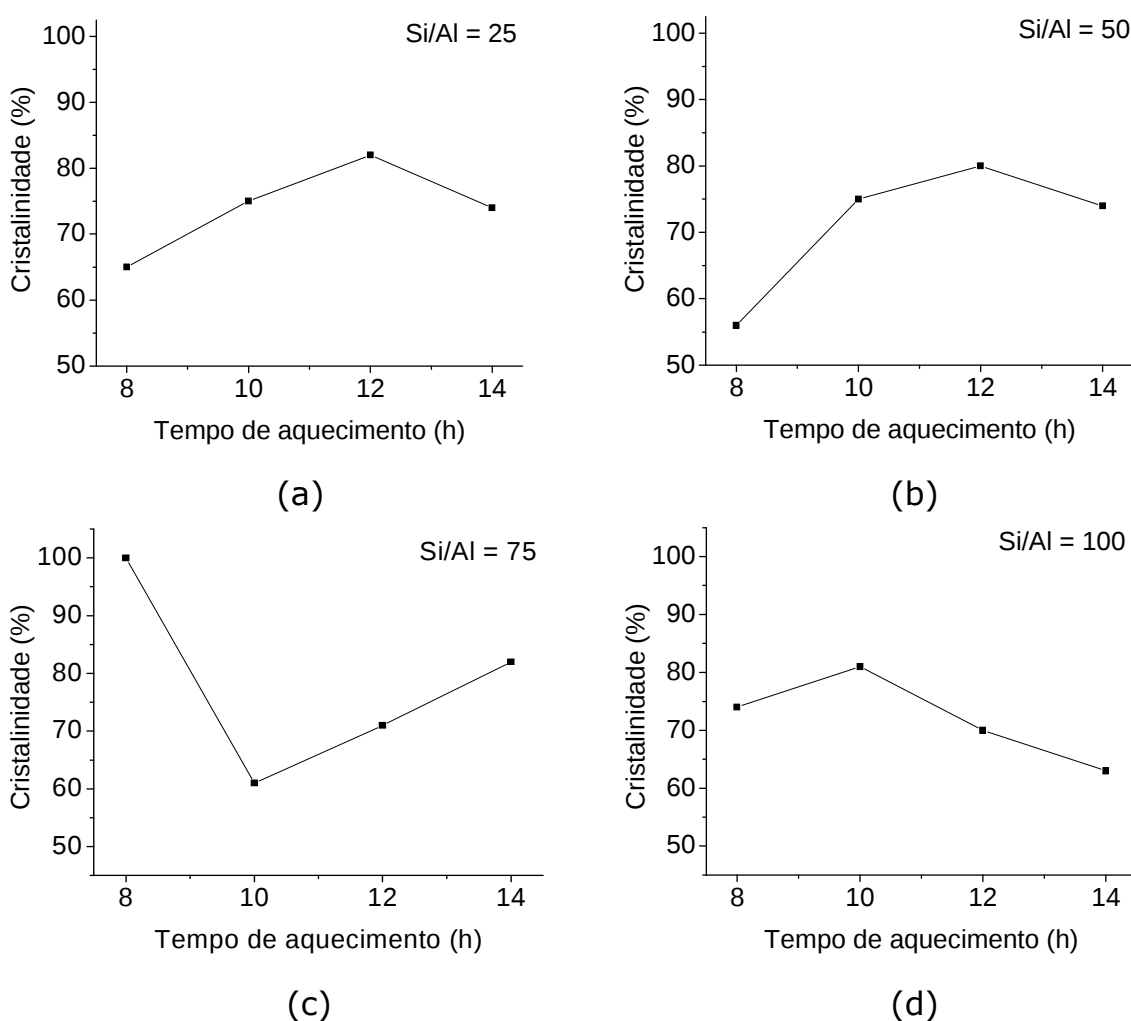


Figura 4.2 Curvas de cristalização relativa dos catalisadores de Al-MCM-41 pós-síntese, com razão molar Si/Al (a) 25, (b) 50, (c) 75 e (d) 100.

As Figuras 4.3 e 4.4 mostram os difratogramas de raios-X das amostras padrão de Al-MCM-41 antes e após calcinação, respectivamente.

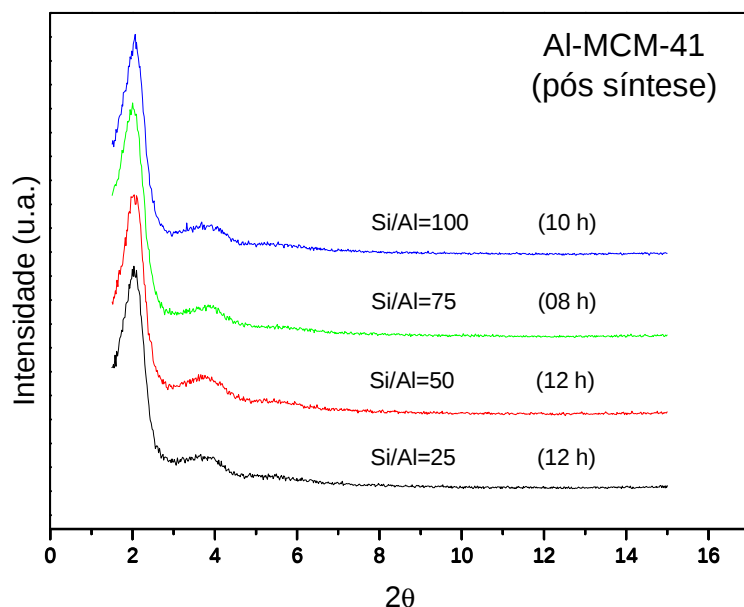


Figura 4.3 DRX das amostras de Al-MCM-41 pós-síntese.

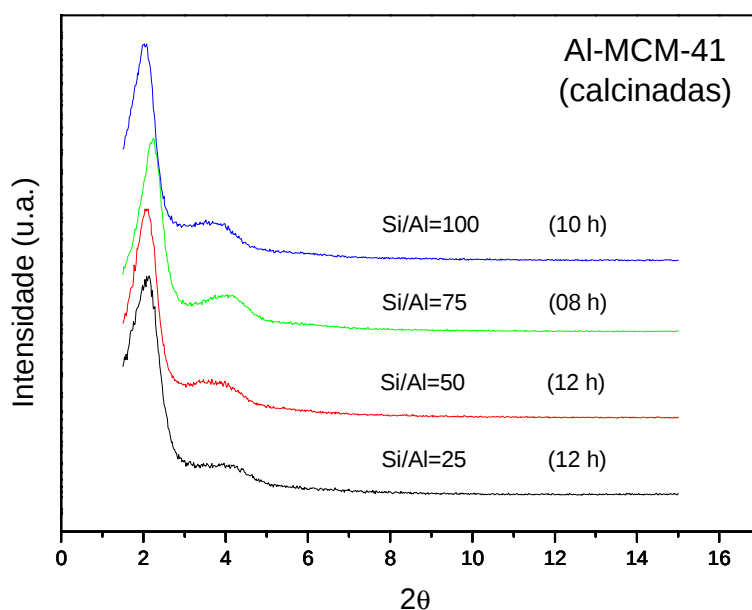


Figura 4.4 DRX das amostras de Al-MCM-41 calcinadas.

Percebe-se, na Figura 4.5, que a cristalinidade relativa dos catalisadores calcinados aumenta significativamente quando comparada aos catalisadores não calcinados, mostrando que o tratamento térmico

utilizado manteve a estrutura mesoporosa dos catalisadores e com um aumento na ordenação. Segundo WANG *et al.* (1998) e KRUK *et al.* (2000) esse fato está relacionado com a contração da estrutura pela saída do direcionador com o respectivo deslocamento do ângulo dos picos para valores maiores, essa contração leva a uma maior ordenação do sistema poroso, como pode ser observado pelo aumento da intensidade e área dos picos.

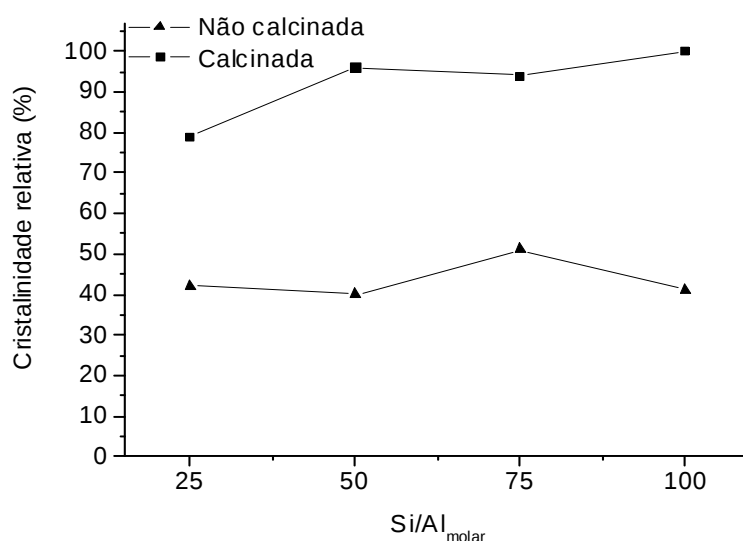


Figura 4.5 Cristalinidade relativa das amostras padrão de Al-MCM-41 antes e após a calcinação.

Os parâmetros cristalográficos calculados das amostras padrão de Al-MCM-41 antes e após a calcinação estão descritos na Tabela 4.1, estando coerentes com os dados encontrados na literatura, descritos na Tabela 2.5.

Tabela 4.1 Parâmetros cristalográficos das amostras de Al-MCM-41.

Si/Al	Não calcinada			Calcinada		
	2θ (graus)	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	2θ (graus)	d_{100} (nm)	a_0 (nm)
25	2,04	4,33	5,00	2,08	4,24	4,90
50	2,04	4,33	5,00	2,06	4,29	4,95
75	2,00	4,41	5,10	2,20	4,01	4,63
100	2,04	4,33	5,00	2,02	4,37	5,05

4.1.2 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio

Os perfis de adsorção e dessorção de nitrogênio para as amostras protônicas de catalisador (H-Al-MCM-41), bem como a distribuição de poros são mostrados na Figura 4.6. Segundo a classificação de BET (isotermas de adsorção), os materiais foram classificados como sendo do tipo IV (Figura 4.6a), com a concentração de mesoporos entre 35 e 60 Å (Figura 4.6b).

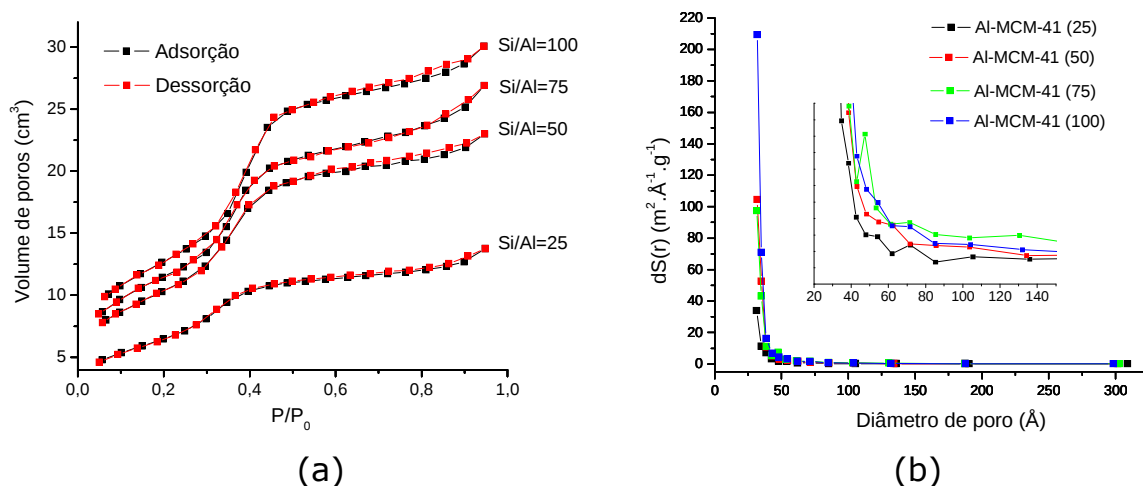


Figura 4.6 Isotermas de adsorção (a) e distribuição de tamanho de poros (b) para os catalisadores de H-Al-MCM-41.

Os resultados de adsorção de nitrogênio estão descritos na Tabela 4.2. Valores semelhantes foram apresentados por CARMO et al. (2009), GOKULAKRISHNAN et al. (2007) e PALANI e PANDURANGAN (2005).

Tabela 4.2 Propriedades texturais das amostras de H-Al-MCM-41.

Si/Al _{Teórica}	^a S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	^b D _p (nm)	^c V _p (cm ³ .g ⁻¹)
25	402	3,136	0,337
50	735	3,164	0,675
75	795	3,154	0,788
100	829	3,164	0,829

^aÁrea específica (método BET); ^bDiâmetro de poro (método BJH);

^cVolume de poro (método BJH).

Percebe-se que tanto a área superficial quanto o volume de poros aumentam juntamente com a razão Si/Al, onde sugere que o incremento de alumínio promove uma maior contração estrutural no material, assim como discutido pela análise de difratometria de raios-X. Os resultados encontrados para os diâmetros de poros apresentam valores próximos, pois refletem a estrutura formada por influência do mesmo direcionador estrutural.

Os resultados de área superficial e de volume de poros encontrados para o Al-MCM-41 (Si/Al=25) apresentam valores cerca de 50% menores que a média das demais razões. É importante destacar que esse material foi submetido a um tempo de calcinação de 24 h, visando um clareamento da amostra em relação às demais. Ainda sobre esta razão Si/Al, foi necessário utilizar um tempo maior para ativação antes do início da análise pois a amostra ainda se apresentava um pouco escura e mais densa que as das demais razões. Provavelmente, a discrepância desses resultados está associada à redução de cristalinidade em aproximadamente 17% pela desordenação dos tubos em relação aos

demais materiais com razão Si/Al de 50, 75 e 100 (Figura 4.5), ou ainda a sinterização da estrutura devido ao tratamento térmico utilizado, uma vez que a idéia de material ocluído é descartada pelas análises de espectroscopia de infravermelho (item 4.1.4) e térmica (item 4.1.5).

4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido (RMN MAS)

Apenas a amostra de Al-MCM-41 (Si/Al=50) pós-síntese foi caracterizada, devido a acessibilidade do equipamento e análises, onde para se ter um melhor parecer do processo de incorporação do alumínio, seria necessário o espectro das demais composições sintetizadas, comparados com os das amostras protônicas, pois se sabe que a calcinação promove a desaluminização estrutural pela geração de sítios octaédricos de alumínio. Porém, esse resultado se mostra válido no que diz respeito à caracterização estrutural do Al-MCM-41, conforme apresentado nas demais técnicas utilizadas.

4.1.3.1 RMN MAS ^{27}Al

Essa análise é usada na distinção entre os tipos de coordenação do alumínio em relação à segunda esfera de coordenação no sólido. Na peneira molecular Al-MCM-41, o alumínio é incorporado na rede do sólido quando coordenado tetraedricamente, sendo considerado como extra-rede os de coordenação octaédrica (MOHAMED, 2005; ENG-POH *et al.*, 2007). Sabendo que um pico em 0 ppm indicaria a presença de alumínio extra-rede, pelo espectro de RMN MAS ^{27}Al analisado para a amostra de Al-MCM-41 (Si/Al=50) pós-síntese, é notório apenas um pico de ressonância em torno de 53 ppm, atribuído ao alumínio coordenado tetraedricamente na estrutura do AlMCM-41 (Figura 4.7), confirmando a geração de acidez no material, pois cada alumínio incorporado gera uma

carga negativa na estrutura, a qual deverá ser compensada por um contra-íon. Quando este é um próton, tem-se então a acidez de Brønsted, como no caso dos catalisadores de Al-MCM-41 preparados nesse trabalho.

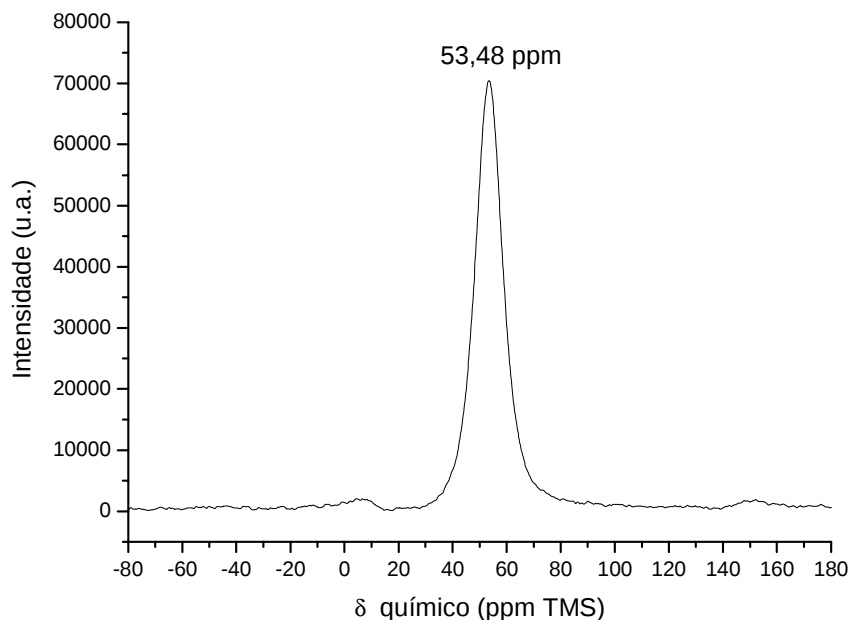


Figura 4.7 Espectro de RMN MAS ^{27}Al de Al-MCM-41(Si/Al=50) pós-síntese.

4.1.3.2 RMN MAS ^{29}Si

Para identificação das regiões de silício geralmente é adotado a notação Q^n , onde Q representa os átomos de silício central tetracoordenado a átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação, e n a conectividade de outras unidades Q na segunda esfera de coordenação do tetraedro (SiO_4) em estudo (Figura 2.19). Assim, nos catalisadores de Al-MCM-41, as denotações de Q^n são: Q^0 [$\text{Si}(4\text{Al})$], Q^1 [$\text{Si}(1\text{OSi},3\text{Al})$], Q^2 [$\text{Si}(2\text{OSi},2\text{Al})$], Q^3 [$\text{Si}(3\text{OSi},1\text{Al})$] e Q^4 [$\text{Si}(4\text{OSi})$]. Fazendo-se uso das mesmas, foi possível identificar as regiões de silício para uma amostra de Al-MCM-41 (Si/Al=50), conforme mostra a Figura 4.8, em que os deslocamentos de -74 a -97 ppm corroboram a análise de RMN- MAS ^{27}Al da incorporação de alumínio na estrutura do MCM-41.

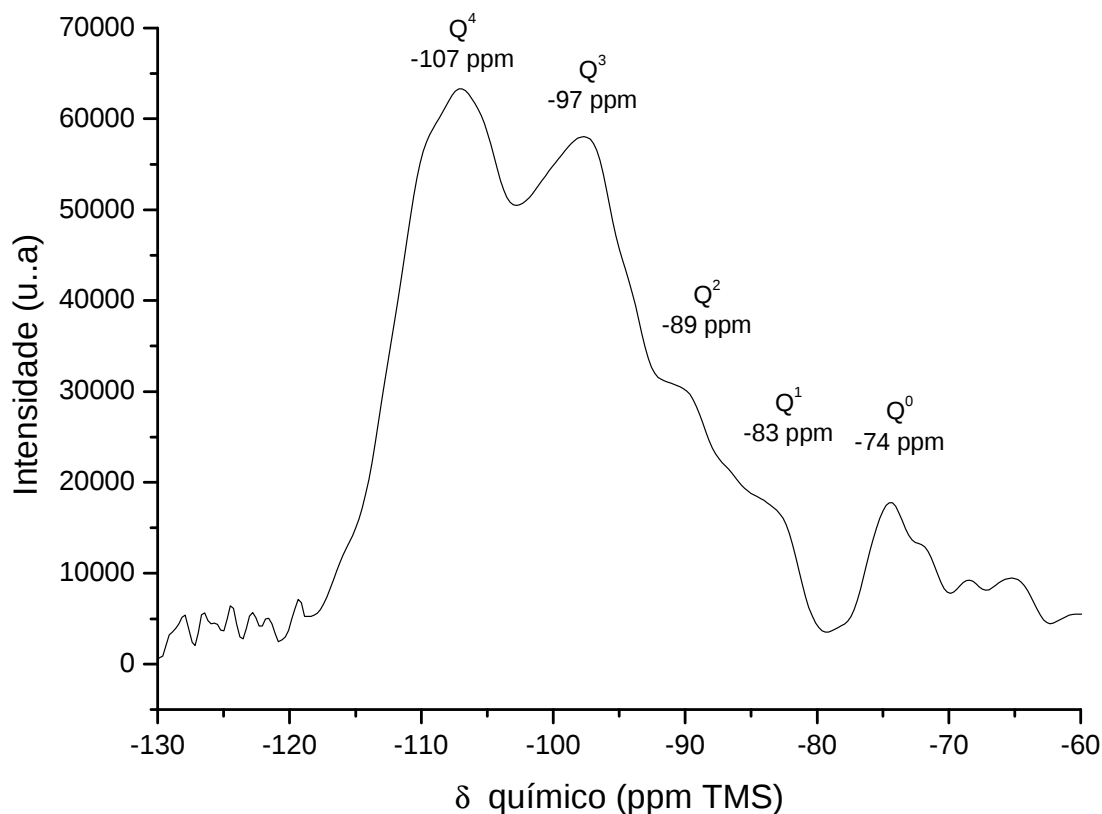


Figura 4.8 Espectro de RMN-MAS ^{29}Si de Al-MCM-41 (Si/Al=50) pós-síntese.

4.1.4 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho obtidos das amostras de Al-MCM-41 pós-síntese e amoniacal são mostrados nas Figuras 4.9 e 4.10, respectivamente, onde as atribuições das ligações foram de acordo com os dados apresentados na literatura (Tabela 2.6).

Em ambas as situações são notórias bandas de absorção na região entre 400 e 1400 cm^{-1} , características das vibrações fundamentais da rede do Al-MCM-41. A região de 1000 a 1250 cm^{-1} é composta de duas bandas de absorção, uma de intensidade forte em 1077 cm^{-1} e outra média em

1232 cm^{-1} , sendo atribuída ao estiramento assimétrico da ligação T-O-T (T: Si ou Al). Esta última se torna menos resolvida nas amostras amoniacais devido ao deslocamento da banda em 1077 cm^{-1} para maiores números de onda (Figura 4.10). O estiramento simétrico dessa ligação T-O-T é mostrado como uma banda fraca em torno de 800 cm^{-1} . Na região de 464 cm^{-1} é verificada a deformação do modo de vibração da ligação O-Si-O. Os espectros mostram também uma banda de intensidade fraca a 960 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações dos grupos silanóis Si-OH e da ligação Si-OAl.

Observando o espectro para as amostras pós-síntese (Figura 4.9), percebem-se duas bandas de absorção bem definidas na região de 2500 a 3000 cm^{-1} atribuídas ao estiramento das ligações C-H, bem como uma banda em 1477 cm^{-1} atribuída a vibrações CH_2 e CH_3 da cadeia orgânica do direcionador estrutural. Após a calcinação e o tratamento amoniacal, as bandas que foram atribuídas ao direcionador desaparecem quase que por completo, restando ainda traços de matéria orgânica para os catalisadores de Al-MCM-41 com razão Si/Al de 25 e 100 (Figura 4.10). Assim sendo, o tratamento térmico utilizado se mostrou eficiente para a remoção do direcionador estrutural. No espectro anterior, verifica-se ainda bandas de intensidades fracas em 1400 cm^{-1} , ausentes nos espectros dos materiais pós-síntese, podendo assim ser atribuída à ligação N-H do amônio compensando carga, advindo do tratamento amoniacal, que juntamente com a banda em 960 cm^{-1} nos dá indícios da incorporação isomórfica do alumínio na rede do MCM-41, com a geração de acidez nos materiais.

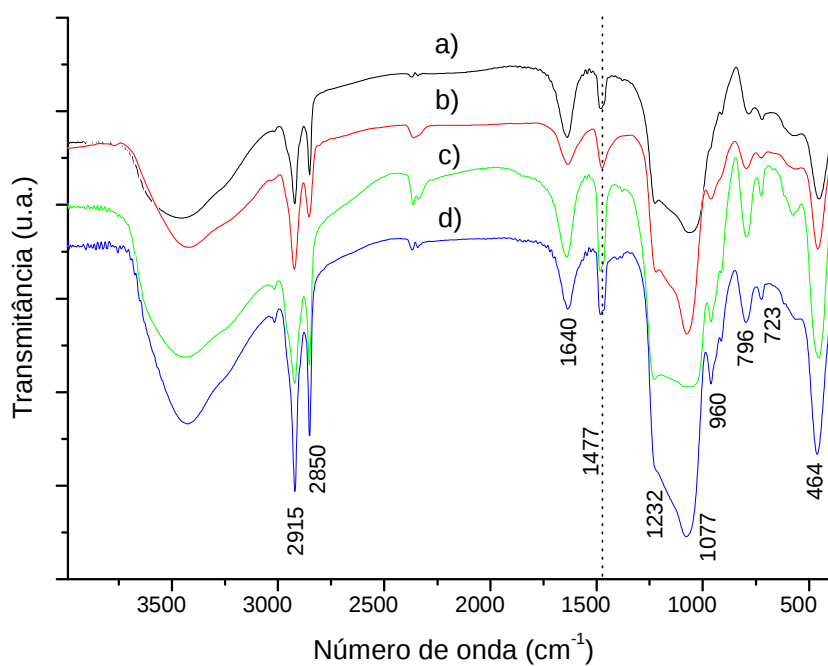


Figura 4.9 Espectros de FTIR das amostras pós-síntese de Al-MCM-41 com Si/Al a) 25; b) 50; c) 75 e d) 100.

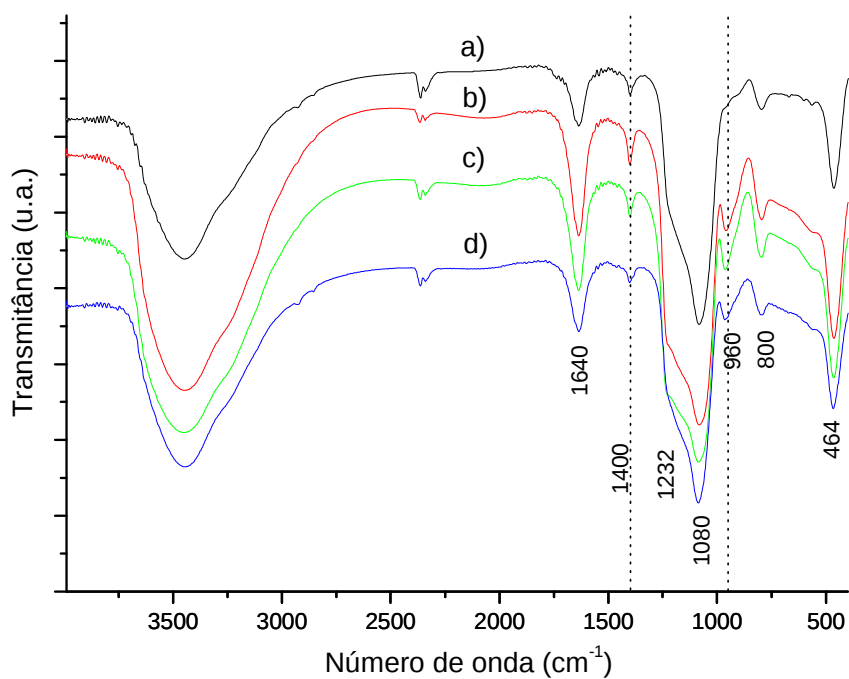


Figura 4.10 Espectros de FTIR das amostras amoniacaís de Al-MCM-41 com Si/Al a) 25; b) 50; c) 75 e d) 100.

4.1.5 Análise Térmica (TG e DTA)

Os perfis das curvas da análise termogravimétrica das amostras de Al-MCM-41 pós-síntese estão apresentados na Figura 4.11, e as regiões de perda de massa em função da temperatura estão apresentadas na Tabela 4.3.

Em todas as amostras são observadas quatro regiões de perda de massa, identificadas a partir da análise derivativa e caracterizadas frente ao estado energético do processo (endo ou exotérmico).

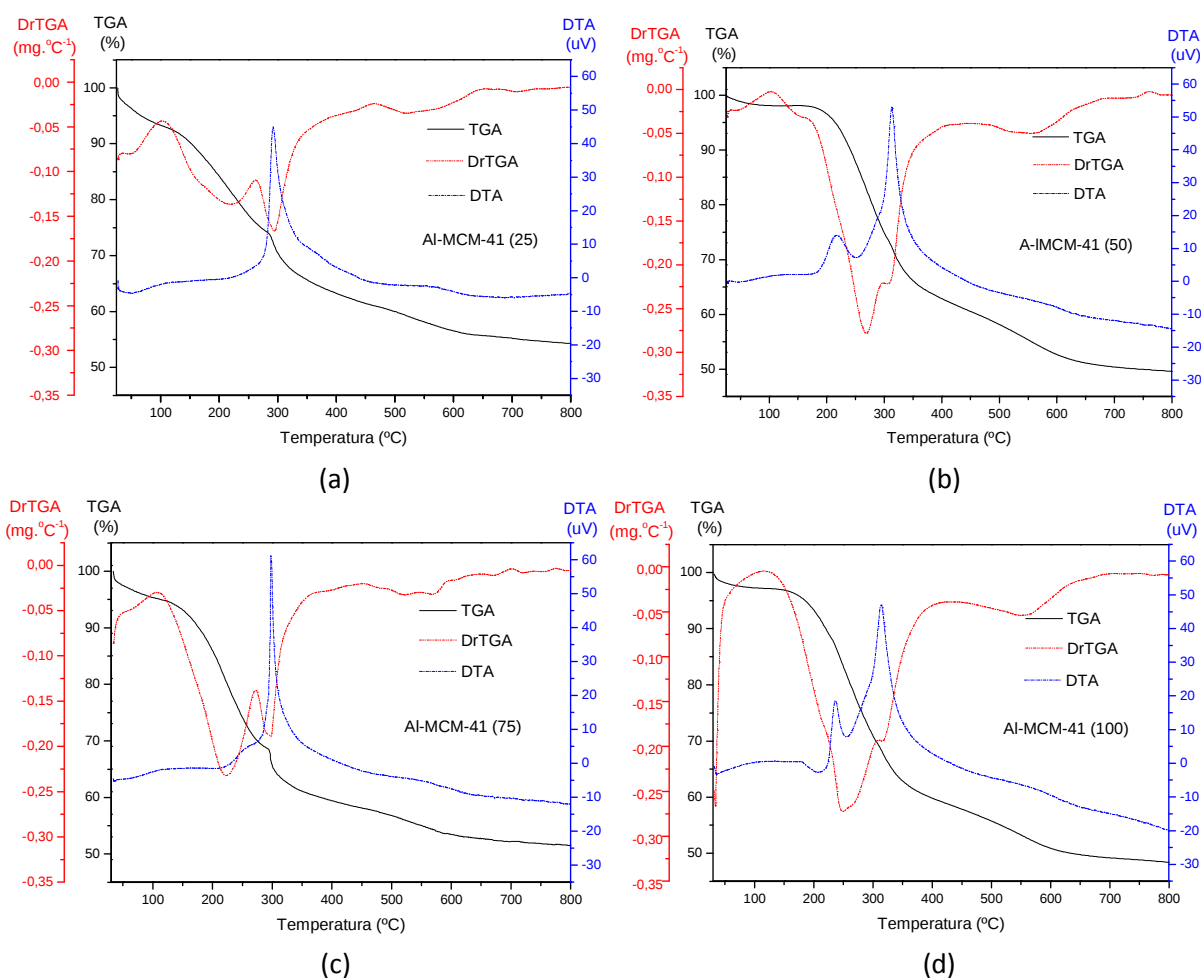


Figura 4.11 Perfis da análise térmica dos catalisadores pós-síntese de Al-MCM-41 com razão molar Si/Al (a) 25, (b) 50, (c) 75 e (d) 100.

Tabela 4.3 Dados da análise térmica das amostras de Al-MCM-41 pós-síntese em relação à razão Si/Al.

Si/Al	Perda de massa (%)				
25	<102 °C	102 – 263 °C	263 – 463 °C	463 – 700 °C	Total
	6,8	17,4	<u>14,8</u>	5,8	44,8
50	<102 °C	102 – 297 °C	297 – 463 °C	463 – 700 °C	
	1,9	22,6	<u>15,5</u>	9,6	49,6
75	<107 °C	107 – 270 °C	270 – 450 °C	450 – 700 °C	
	4,8	24,9	<u>12,2</u>	5,9	47,7
100	<107 °C	107 – 308 °C	308 – 450 °C	450 – 700 °C	
	2,7	27,9	<u>11,5</u>	8,6	50,8

A primeira região de perda de massa, abaixo de 7%, está atribuída à dessorção da água fisissorvida. Uma segunda região de perda de massa com pico exotérmico em torno de 250 °C é atribuída à decomposição de moléculas do surfactante ocluída nos poros juntamente com a dessorção com traços de água fisissorvida, enquanto que a terceira região de perda de massa com pico exotérmico em torno de 263 a 463°C está associada à combustão do direcionador protonado, indicando que houve a geração de acidez nos materiais. A última região, com pico em torno de 550°C, também presente na silicalita MCM-41, é atribuída à perda de água devido à condensação dos grupos silanóis estruturais. Uma análise similar foi realizada por YAMAKAWA et. al. (2005), MELO (2000) e CASTRO (2006).

Os dados obtidos da terceira região de perda de massa para as amostras analisadas geram indícios de acidez no material (CASTRO, 2009; SILVA, 2009), fato que pode ser confirmado pelo espectro de RMN MAS ²⁷Al analisado.

A partir das faixas de temperatura utilizadas, observa-se que a remoção completa da água e do direcionador ocluídos nos poros, ocorre a temperaturas inferiores a 500 °C.

4.2 Caracterização do Óleo de Algodão

4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H e ^{13}C)

A partir dos espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C caracterizou-se o óleo de algodão em termos de pureza e de componentes graxos, e a partir da análise protônica espectral foi possível estimar a massa molar a ser utilizada nos cálculos do teste catalítico de transesterificação. Os espectros, bem como suas atribuições, estão apresentados no Anexo 1.

4.2.1.1 Composição Química

O procedimento utilizado para a determinação da composição química do óleo de algodão foi adaptado de GARCIA (2006), sendo baseado na análise de moléculas de triglicerídeos modelos, ou seja, da trioleína – triglicerídeo do ácido oléico, da trilinoleína – triglicerídeo do ácido linoléico, e da tripalmitoleína – triglicerídeo do ácido palmítico, considerando a composição do óleo de algodão em função dos ácidos linoléico, oléico e palmítico. A Figura 4.12 apresenta o espectro de RMN ^1H do óleo de algodão e as respectivas identificações dos sinais referentes aos átomos de hidrogênio que foram utilizados na quantificação do teor de ácidos graxos. Essa quantificação foi realizada a partir das integrais dos sinais referentes aos hidrogênios do glicerol (A), hidrogênios alílicos (B) e bis-alílicos (C).

A Tabela 4.4 apresenta o número de prótons A, B e C, presentes nas moléculas dos triglicerídeos modelos (Figura 4.12), e a determinação das “razões teóricas” máximas (R_{Tmax}), que representam as áreas dos sinais que eles gerariam.

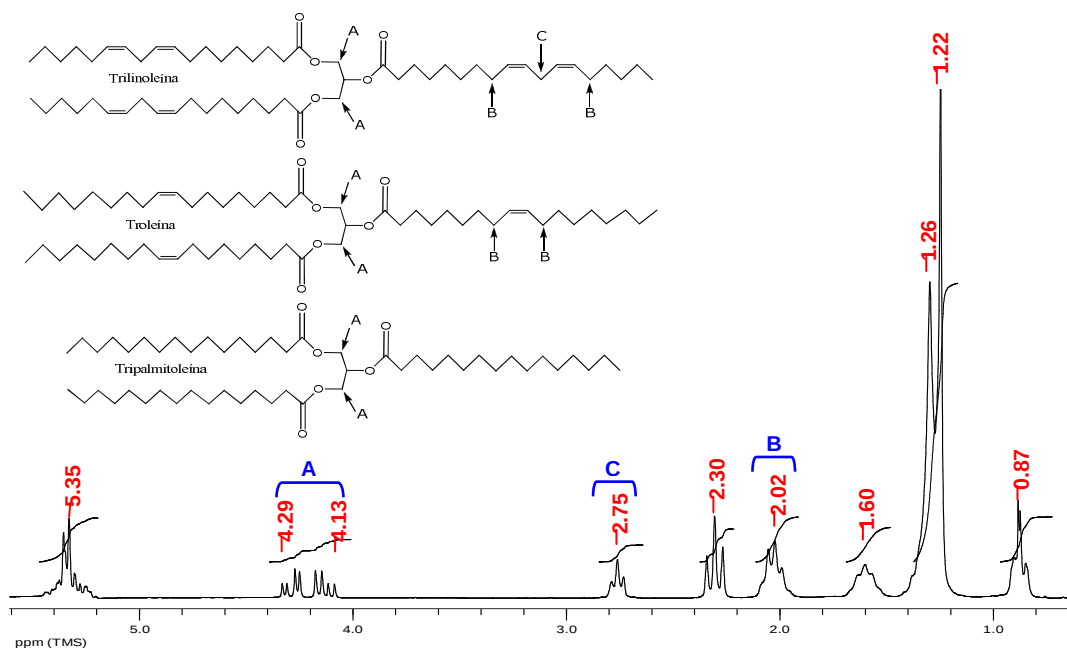


Figura 4.12 Espectro de RMN ^1H obtido do óleo de algodão, identificado dos tipos de hidrogênios das respectivas moléculas modelos.

Tabela 4.4 Número de átomos de hidrogênios A, B e C relativos às moléculas modelo da Figura 4.12 e os valores das razões teóricas máximas.

Hidrogênios	Quantidade (nº)		
	Trilinoleína	Trioleína	Tripalmitoleína
A	4	4	4
B	12	12	0
C	6	0	0
Razão teórica máxima (RT)	Constante		
B/A	3	3	---
C/A	1,5	---	---

Fonte: Adaptado de GARCIA, 2006

Percebe-se que nas moléculas modelo de triglicerídeos o número de hidrogênios do glicerol (A) é constante, tendo valor igual a 4, e que os hidrogênios bis-álílicos (C) são exclusivamente da molécula derivada do ácido linoléico; logo, o teor desse ácido graxo presente na amostra pode ser obtida da Equação (5):

$$\%18:2 = [(C/A)/1,5] \times 100 \quad \text{Equação (5)}$$

No caso dos hidrogênios alílicos (B), estes estão presentes tanto nos triglicerídeos modelo dos ácidos graxos oléico quanto do linoléico, sendo assim resultante da somatória nos mesmos. Logo,

$$B = B_{18:1} + B_{18:2} \quad \text{Equação (6)}$$

Sabendo que:

$$\%18:2 = [(B_{18:2}/A)/3] \times 100 \quad \text{Equação (7)}$$

Temos que:

$$(B_{18:2}/A) = (\%18:2/100) \times 3 \quad \text{Equação (8)}$$

Multiplicando a Equação (8) por A, temos:

$$B_{18:2} = 2C \quad \text{Equação (9)}$$

Substituindo a Equação (9) na Equação (6) e conhecendo o valor da integral B do espectro experimental de RMN ^1H do óleo de algodão, encontramos a parcela de hidrogênios referente ao ácido oléico pela Equação (10):

$$B_{18:1} = B - 2C \quad \text{Equação (10)}$$

Logo, a percentagem do ácido oléico na amostra pode ser determinada pela Equação (11):

$$\%18:1 = [(B - 2C)/A]/3 \times 100 \quad \text{Equação (11)}$$

Como considerado inicialmente, o óleo de algodão por ser constituído majoritariamente pelos ácidos oléico, linoléico e palmítico, então a percentagem deste último pode ser estimada pela Equação (12):

$$\%16:0 = 100 - (\%18:1 + \%18:2) \quad \text{Equação (12)}$$

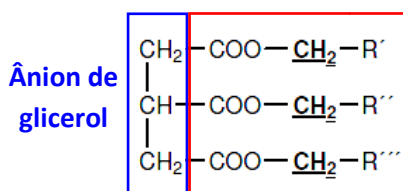
Os dados calculados por RMN ^1H para a composição do óleo de algodão a partir das Equações acima estão descritos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Composição do óleo de algodão em ácidos graxos

Símbolo Numérico	Nomenclatura Trivial	Composição (%)	
		RMN- ^1H	Referência*
C16:0	Ácido Palmítico	28,08	17,0 - 31,0
C18:1(9)	Ácido Oléico	19,92	13,0 - 44,0
C18:2(9,12)	Ácido Linoléico	52,00	33,0 - 59,0

*ANVISA, Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999.

A partir dos dados da Tabela 2.3 foi possível estimar a massa molar média do óleo de algodão através das Equações (13) e (14), resultando no valor de $860,29 \text{ g.mol}^{-1}$:



Carboxilatos de ácidos graxos

$$M_{carb} = \sum [(M_{iag} - M_H) \times Z_i] \quad \text{Equação (13)}$$

$$MM_{óleo} = 3 \times M_{carb} + M_{glic} \quad \text{Equação (14)}$$

Onde:

M_{carb} : Massa molar média dos ânions carboxilatos dos ácidos graxos;

M_{iag} : Massa molar do ácido graxo i ;

M_H : Massa molar de um átomo de hidrogênio ($1,01 \text{ g.mol}^{-1}$);

Z_i : Percentagem do ácido graxo i ;

$MM_{óleo}$: Massa molar média do óleo;

M_{glic} : Massa molar do ânion de glicerol (41 g.mol^{-1})

4.2.2 Análise Térmica (TG e DTA)

As curvas TG/DTG/DTA apresentadas na Figura 4.13 representam o comportamento térmico do óleo de algodão, que apresentou três regiões de decomposição térmica entre 230 e 580 °C, sendo atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos triglicerídeos.

A primeira região ocorre entre 230 e 408°C, exibindo um pico exotérmico em 394°C e uma perda de massa de 63%. A segunda região ocorre entre 408 e 475°C, com pico exotérmico em 424°C e uma perda de massa de 27%. A terceira e última região de decomposição térmica está entre 475 e 580°C, possuindo um pico em 521°C, e representando 10% da perda de massa.

A partir daí, percebe-se que a estabilidade térmica do óleo de algodão utilizado no experimento é até 230°C, sendo que a partir desse ponto já se percebe a decomposição do mesmo. Logo, esta é a temperatura limite para utilização na reação de transesterificação.

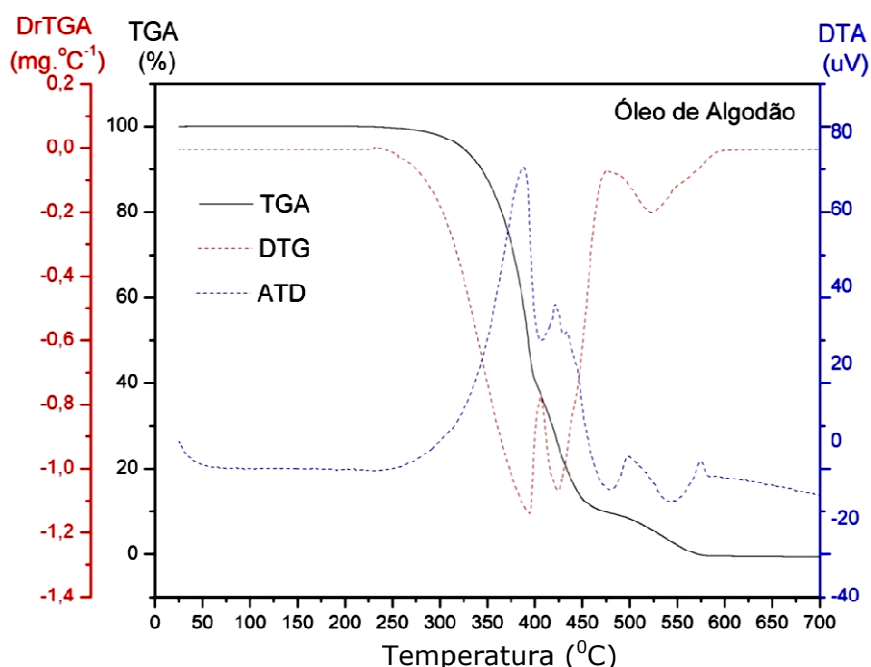


Figura 4.13 Perfis da análise termogravimétrica do óleo de algodão.

4.3 Caracterização do Biodiesel Etílico Obtido pela Rota Heterogênea

4.3.1 Cromatografia Gasosa (CG-FID)

A Figura 4.14 mostra os perfis de conversão em ésteres etílicos utilizando os catalisadores de H-Al-MCM-41 com razão molar Si/Al de 25, 50, 75 e 100, nos tempos de patamar de 0 a 180 min.

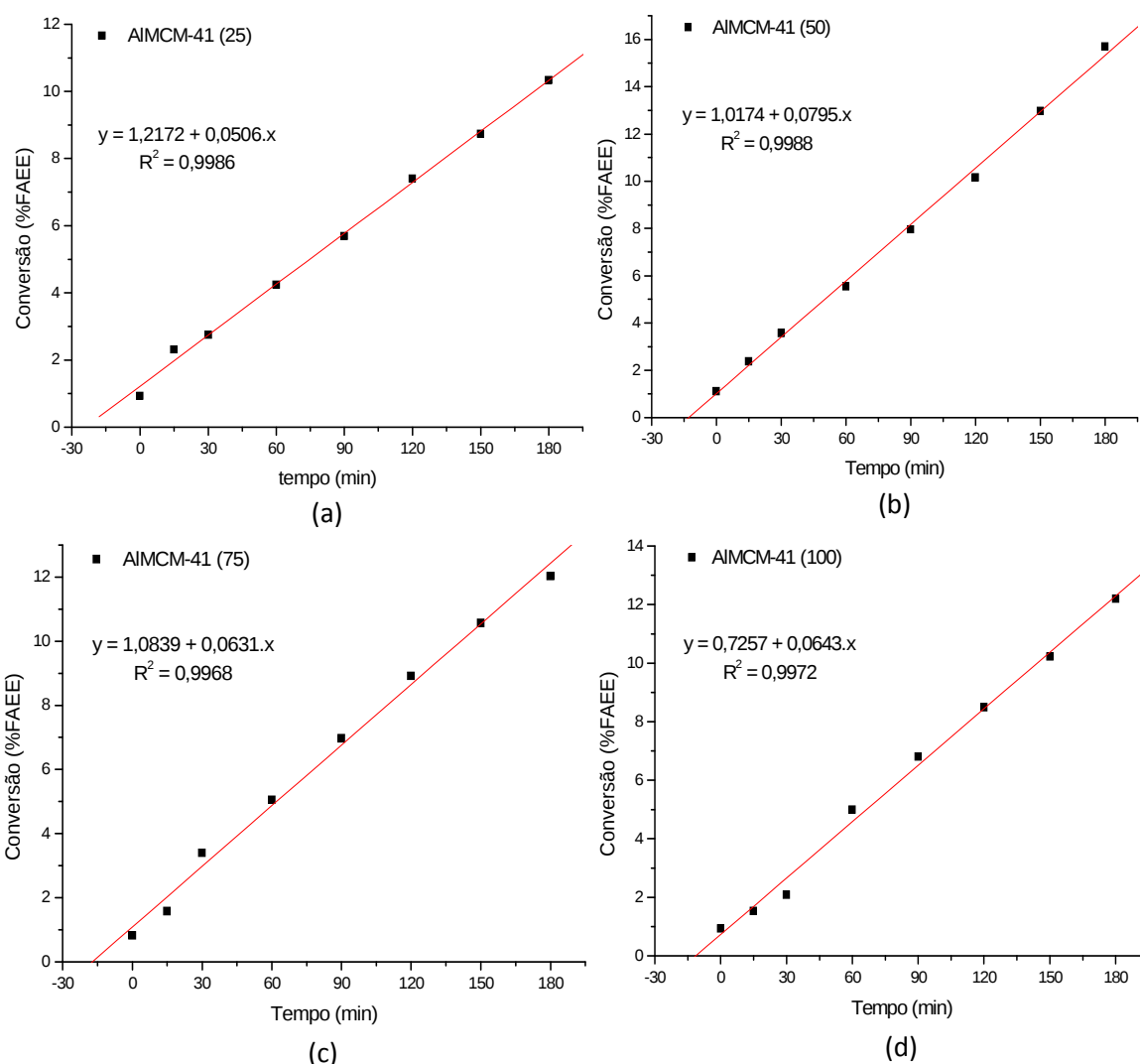


Figura 4.14 Perfis de conversão do óleo de algodão em FFAEE dos catalisadores de H-Al-MCM-41 com razão molar Si/Al de (a) 25, (b) 50, (c) 75 e (d) 100.

Percebe-se que os catalisadores se mostraram bem comportados no que diz respeito à conversão em ésteres etílicos, apresentando perfis lineares com bons coeficientes de correlação sem a necessidade de reativação na faixa de tempo e temperatura estudados. Nota-se que antes da temperatura do sistema atingir 200°C (tempo zero) já se observa a transesterificação do óleo de algodão, embora esses catalisadores apresentem conversões inferiores a 16% no tempo máximo de 180 minutos.

Analizando a conversão (Figura 4.15), observa-se o aumento da conversão em ésteres etílicos em função do tempo de reação e da razão molar Si/Al.

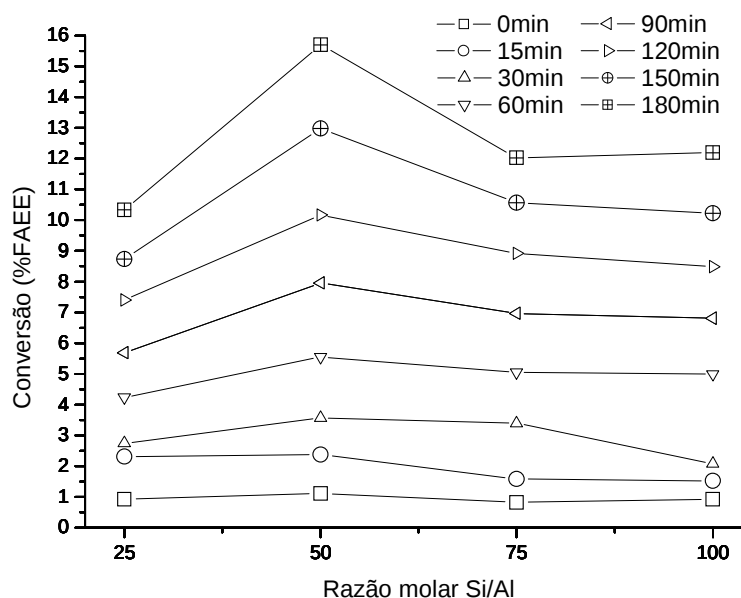


Figura 4.15 Rendimento em FAEE do óleo de algodão em função da razão molar Si/Al sobre os catalisadores de H-Al-MCM-41.

4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H e ^{13}C)

A partir dos espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C caracterizou-se o biodiesel de algodão das amostras obtidas nos maiores tempos de reação (180 min), avaliados em termos de pureza. A partir da análise protônica

espectral foi possível estimar a conversão em FAEE para os maiores tempos de reação do teste catalítico, complementando os resultados encontrados da cromatografia gasosa. Os espectros, bem como suas atribuições, estão apresentados nos Anexos 1 e 2.

Os dados de RMN ^1H das amostras de biodiesel apresentaram um multiplete entre 4,00 e 4,17 ppm referente aos sinais sobrepostos do quarteto dos ésteres etílicos e do duplo dublete referente ao triglicerídeo. Comparado com o duplo dublete entre 4,32 e 4,24 ppm, percebe-se uma blenda óleo-biodiesel com menor quantidade de ésteres etílicos, o que acarretará numa baixo rendimento em FAEE. Na região desse espectro é notório um multiplete entre 3,8 e 3,5 ppm, atribuído ao glicerol presente nas amostras e confirmado pela banda em 66,3 ppm do espectro de RMN ^{13}C . Esse fato está relacionado à supressão da etapa de lavagem dos produtos obtidos.

O procedimento utilizado para o cálculo de rendimento em FAEE por RMN ^1H foi análogo ao realizado por SILVA (2005), observando-se as proporções relativas dos valores das integrais de três conjuntos de sinais (Figura 4.16):

- ✓ Grupo $-\text{CH}_2-$ na posição α em relação à carboxila, exibindo um triplete em 2,40-2,50, presente tanto nos espectros das moléculas de triglicerídeos, como também nos espectros das moléculas dos ésteres etílicos dos ácidos graxos;
- ✓ Dois duplos dubletes na região de 4,20-4,50 ppm, relativos aos quatro hidrogênios dos dois grupos CH_2 terminais da cadeia do glicerol;
- ✓ Grupo $-\text{OCH}_2-$, sinal do quarteto em 4,20-4,45 ppm, que aparece apenas nos espectros das moléculas dos ésteres etílicos.

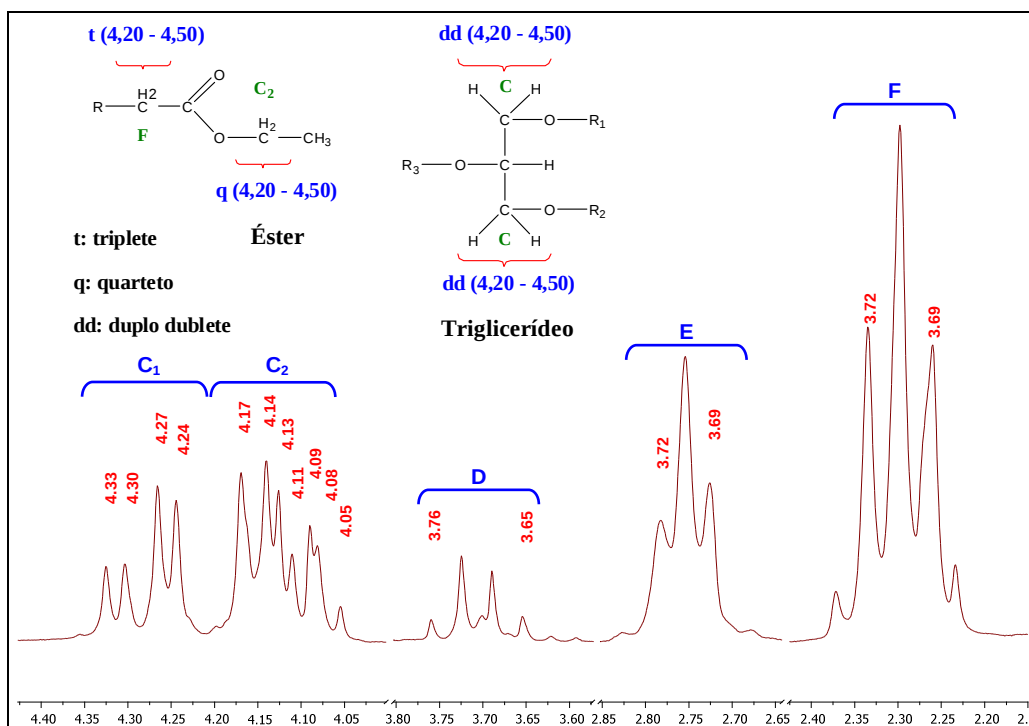


Figura 4.16 Espectro de RMN ^1H do biodiesel sobre o H-Al-MCM-41 (Si/Al=25) identificado dos hidrogênios usados no cálculo de FAEE.

O rendimento dos ésteres etílicos de ácidos graxos pode ser obtido pela Equação (15):

$$\%FAEE = \frac{(C2 - C1) \times 100}{F} \quad \text{Equação (15)}$$

Onde,

C_1 : Valor da integral da região de um duplo dublete;

C_2 : Valor da integral da região do quarteto;

F: Valor da integral da região do tripleto;

A correção (C₂-C₁) foi necessária no cálculo, devido à sobreposição dos sinais de triglicerídeos e de ésteres etílicos, anteriormente comentada.

Assim, pela Equação (15), foram encontrados os valores para o rendimento em FAEE sobre os catalisadores de H-Al-MCM-41 com Si/Al molar de 25, 50, 75 e 100, respectivamente, estando descritos na Tabela 4.6 comparados com os resultados da cromatografia gasosa.

Tabela 4.6 Comparativo entre os rendimentos em FAEE obtidos por CG-FID e RMN ^1H sobre os catalisadores de H-Al-MCM-41 a 180 min de reação.

Si/Al	Rendimento em FAEE (%)		
	CG-FID	RMN- H^1	Diferença
25	10,34	19,27	8,93
50	15,70	29,66	13,96
75	12,03	26,29	14,26
100	12,20	24,22	12,02

As diferenças encontradas nas duas técnicas de análise para as amostras de biodiesel obtidas foram bastante significativas. Isso pode estar relacionado à baixa confiabilidade da análise cromatográfica, apresentada pela Norma EN 14113:2003, que sugere sua aplicabilidade nos casos de rendimentos em monoalquil ésteres superiores a 90% (m/m). No nosso caso, devido à baixa conversão e a grande quantidade de triglicerídeos ainda presentes, obtem-se resultados bem inferiores que os obtidos por RMN ^1H , onde nesse último esse fato é superado na correção pela subtração das bandas de triglicerídeos do multipeto dos ésteres etílicos. Logo, a análise por RMN ^1H se mostra mais adequada e confiável para a determinação de ésteres etílicos nos produtos de transesterificação obtidos nesse trabalho.



Capítulo V

CONCLUSÃO

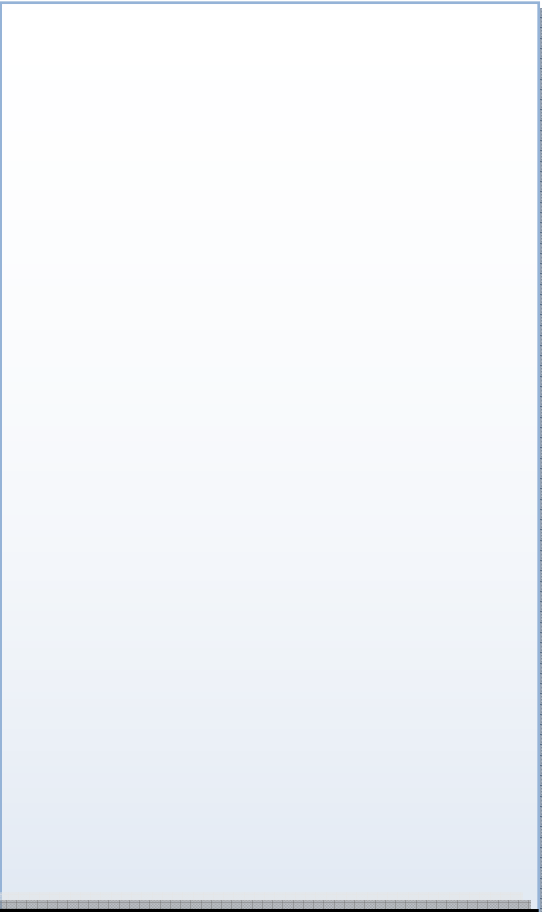


5.0 CONCLUSÃO

Os catalisadores de MCM-41 foram sintetizados hidrotermicamente e modificados pela incorporação de alumínio nas razões molares Si/Al de 25, 50, 75 e 100, onde a fase mesoporosa foi confirmada por DRX, FTIR e adsorção de nitrogênio, sendo a incorporação estrutural de alumínio analisada pelo espectro de RMN MAS ^{27}Al , obtido do Al-MCM-41 pós-síntese (Si/Al=50).

Em relação à reação de transesterificação etílica do óleo de algodão, os catalisadores preparados exibiram perfis lineares de atividade catalítica, determinados por cromatografia gasosa (CG-FID), apresentando valores para a conversão em FAEE, a 180 min de reação, de 10,34%, 15,70%, 12,03% e 12,20%, sobre os catalisadores de H-Al-MCM-41 nas razões molares Si/Al de 25, 50, 75 e 100, respectivamente. Alternativamente, os rendimentos em etil ésteres foram observados por RMM ^1H , nos maiores tempos reacionais, resultando em valores de 19,27%, 29,66%, 26,29% e 24,22%, para os respectivos catalisadores de H-Al-MCM-41 (Si/Al 25 - 100). Os desvios encontrados entre as duas técnicas pode ser justificado pela baixa conversão, refletindo em valores mais confiáveis pela análise de RMN ^1H .

A pureza dos biodieseis obtidos foi determinada por RMM ^1H e ^{13}C , apresentando além da presença de triglicerídeos devido ao baixo rendimento, a contaminação por glicerol, o que sugere a necessidade de ao menos uma etapa de lavagem do produto da reação para remoção total deste.



Capítulo VI

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS



6.0 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Otimizar o método de síntese dos catalisadores de Al-MCM-41 para menores razões Si/Al, obtendo-se assim materiais de maior acidez;
- ✓ Otimizar o processo de obtenção do biodiesel utilizando o Al-MCM-41 pelo uso de um planejamento experimental, variando a fonte do óleo vegetal, tipo do álcool (metanol ou etanol), razão molar álcool/óleo, temperatura e pressão de reação, agitação do sistema, razão Si/Al e quantidade do catalisador, etc., visando-se melhores resultados de conversão em ésteres monoalquilas;
- ✓ Realizar um estudo da reativação dos catalisadores e sua reutilização no processo catalítico;
- ✓ Caracterizar o óleo de algodão pela técnica de análise cromatográfica acoplado à espectrometria de massa, a fim de se obter melhores resultados por dispensar o uso de um padrão interno de calibração, evitando-se assim possíveis erros no preparo do mesmo, e compará-los com os obtidos da técnica de RMN ^1H .



Capítulo VII

REFERÊNCIAS



7.0 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Boletim mensal do biodiesel. Levantamento 2008-2009*. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=14498&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1264217063239>>. Acessado em: 22 de janeiro de 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Resolução ANP nº 19, de 22 de junho de 2007*. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>. Acessado em: 23 de janeiro de 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro de 2004*. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2004/dezembro/ranp%2042%20-%202004.xml?f=templates\\$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2004/dezembro/ranp%2042%20-%202004.xml?f=templates$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu)>. Acessado em: 23 de janeiro de 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Resolução ANP nº 7, de 19 de março de 2008*. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/março/ranp%207%20-%202008.xml>. Acessado em: 23 de janeiro de 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. *Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999*. <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=135&word=>>. Acessado em 10 de janeiro de 2010.

AGROSOFT BRASIL. *Algodão e girassol têm potencial para biodiesel no Piauí e Maranhão*. Disponível em: <<http://www.agrosoft.org.br/agropag/103749.htm>>. Acessado em 22 de janeiro de 2010.

AJAIKUMAR, S., PANDURANGAN, A. Reaction of benzaldehyde with various aliphatic glycols in the presence of hydrophobic Al-MCM-41: A convenient synthesis of cyclic acetals. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **290: 35, 2008.**

ALBUQUERQUE, M. C. G. *Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos para a produção de biocombustíveis*. Fortaleza, Programa de Pós-Graduação em Química, UFC, 2008. Tese de doutorado, 130p.

BALLAMINUT, C. E. C. *Cultura do Algodão*. Disponível em: <http://www.algodao.agr.br/cms/index.php?option=com_content&task=view&id=73&Itemid=132>. Acessado em: 19 de janeiro de 2010.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templating. *Journal American Chemical Society*, **114: 10834, 1992.**

BRASIL. *Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005*. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acessado em: 22 de janeiro de 2010.

CAMPOS, J. M.; LOURENÇO, J. P.; FERNANDES, A.; REGO, A. M.; M. RIBEIRO, R. Mesoporous Ga-MCM-41 as support for metallocene catalysts: Acidity–activity relationship. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **310: 1, 2009.**

CANDEIA, R. A. *Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008. Tese de doutorado, 132p.

CARMO, A. C. Jr.; SOUZA, L. K. C. de; COSTA, C. E. F. da; LONGO, E.; ZAMIAN, J. R. e ROCHA, G. N. da. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. *Fuel*, **88**: **461, 2009**.

CASTRO, K. K. V. *Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e Al-MCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo*. Natal, Programa de Pós-Graduação em Química, UFRN, 2009. Dissertação de Mestrado, 140p.

CHEMBIODRAW ULTRA 11.0.1. *Cambridge Soft Corporation 1986-2007*, 2010.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. *Acompanhamento da safra brasileira: grãos. Safra 2009-2010, 4º Levantamento*. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/04levantamentojan2010.pdf>>. Acessado em 22 de Janeiro de 2010.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. *Mapa de produção brasileira: Algodão*. Disponível em: http://www.conab.gov.br/conabweb/geotecnologia/sigabrasil/html_sigabrasil/mostra_imagem.php?MUNUF=../mapa_producao_agricola/algodao.jpg>. Acessado em 22 de Janeiro de 2010.

DANTAS, M. B. *Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (Zea mays L.)*. João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2006. Dissertação de mestrado, 116 p.

DEL VAL ALONSO, S. *Síntesis y Caracterización Del Tamiz Molecular de Poro Grande VPI-5*. Universidad Autónoma de Madrid - Facultad de Ciencias - Departamento de Química Inorgánica, Tesina, Madrid, España, 1995.

ENG-POH, N.; NUR, H.; WONG, K.-L.; MUHID, M. N. M.; HAMDAN, H. Generation of Bronsted acidity in AIMCM-41 by sulphation for enhanced liquid phase tert-butylation of phenol. *Applied Catalysis A: General*, **323: 58, 2007.**

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of ester and linoleic acid methyl ester contents. CEN, EN 14103, 2003.

FLANIGEN, E. M., *In: Introduction to Zeolite Science and Practice*, Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier, **58: 13, 1991.**

FYFE, C. A.; FU, G. Structure of silicate polyanions with surfactants: A new approach to de syntheses, structure transformations, and formation mechanisms of mesostructural materials. *Journal American Chemical Society*, **117: 9709, 1995.**

GARCIA, C. M. *Transesterificação de óleos vegetais. Campinas – SP, Programa de Pós Graduação em Química, UNICAMP, 2006. Dissertação de Mestrado, 120p.*

GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOULIDIS, A. K.; POMONIS, P. J.; MANOS, G.; KONTOMINAS, M. G. Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. *Fuel Processing Technology*, **90: 1016, 2009.**

GOVERNO DO ESTADO DA PARAÍBA. Embrapa assegura que revitalizar cultura do algodão na Paraíba é viável. 06 de janeiro de 2010. Disponível em: <http://www.paraiba.pb.gov.br/index.php?option=com_content&task=view&id=34389&Itemid=2>. Acessado em 21 de fevereiro de 2010.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review *Fuel Processing Technology*, **90**: **1502**, **2009**.

KALITA, P.; GUPTA, N. M.; KUMAR, R. Synergistic role of acid sites in the Ce-enhanced activity of mesoporous Ce-Al-MCM-41 catalysts in alkylation reactions: FTIR and TPD-ammonia studies. *Journal of Catalysis*, **245**: **338**, **2007**.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E., MICHAEL, E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C. Synthetic mesoporous crystalline material. *US Pat. 5098684*, 1992.

LIMA, L. N. *Obtenção de biodiesel a partir da mistura dos óleos de milho e Algodão usando catalisador homogêneo e heterogêneo*. Campina Grande-PB, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFCG, 2008. Dissertação de Mestrado, 107p.

MELO, R. A. A. *Síntese e propriedades da peneira molecular mesoporosa MCM-41*. São Carlos-SP, Departamento de Engenharia Química: Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Tese de Doutorado. 2000.

MOHAMED, A. B. *Synthesis, characterization and activity of Al-MCM-41 catalyst for hydroxyalkylation of epoxides*. Malásia, Universidade Tecnológica da Malásia, 2005. Dissertação de mestrado, 118p.

MOKAYA, R.; JONES, W. Physico chemical Characterisation and Catalytic Activity of Primary Amine Templated Aluminosilicate Mesoporous Catalysts. *Journal of Catalysis*, **172**: **211**, **1997**.

PIETRE, M. K. *Produção de biodiesel usando catalisadores homogêneos e heterogêneos ácidos e básicos*. Campos dos Goytacazes, Programa de

Pós-Graduação em Ciências Naturais, UENF, 2006. Dissertação de mestrado, 101p.

PUNA, J. F.; GOMES, J. F.; BORDADO, J. C. Desenvolvimento de novos catalisadores para a produção de biodiesel. *Química* 110, 2008. Disponível em: <http://www.spq.pt/boletim/boletim_view.asp?nr=110>. Acessado em 20 de dezembro de 2009.

SALES, H. B. *SnO₂ Suportado em Argila para Síntese de Biodiesel*. João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2009. Dissertação de mestrado, 89 p.

SANTOS, N. A. *Propriedades termo-oxidativas e de fluxo do biodiesel de babaçu (orbignya phalerata)*. João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008. Dissertação de mestrado, 129 p.

SAVIDHA, R.; PANDURANGAN, A.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. A comparative study on the catalytic activity of Zn and Fe containing Al-MCM-41 molecular sieves on t-butylation of phenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **211: 165, 2004**.

SCHUTH, F., Surface properties and catalytic performance of novel mesostructured oxides, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **99: 1306, 1995**.

SELVARAJ, M.; SINHA, P. K.; LEE, K.; AHN, I.; PANDURANGAN, A.; LEE, T. G. Synthesis and characterization of Mn-MCM-41 and Zr-Mn-MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, **78: 139, 2005**.

SILVA, C. L. M. *Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol*. Campinas-SP, Instituto de Química, UNICAMP, 2005. Dissertação de mestrado, 64p.

SILVA, M. L. P. *Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AlMCM-41 a partir de fontes alternativas de silício e de alumínio*. Natal-RN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFRN, 2009. Tese de Doutorado, 82p.

SOUSA, A. *Materiais mesoporosos ordenados aplicados como sistemas para liberação controlada de drogas*. Belo Horizonte-MG, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, CDTN, 2006. Dissertação de Mestrado, 96p.

SOUSA, B. V. *Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a Reação de Fischer-Tropsch*. Campina Grande-PB, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, UFCG, 2009. Tese de Doutorado, 163p.

SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S.; PEDROSA, A. M. G.; MARINKOVIC, B. A.; JARDIM, P. M.; JUNIOR, E. M. Textural features of highly ordered Al-MCM-41 molecular sieve studied by X-ray diffraction, nitrogen adsorption and transmission electron microscopy. *Materials Letters*, **60**, **2682**, **2006**.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no brasil. *Química Nova*, **30**: **8**, **2007**.

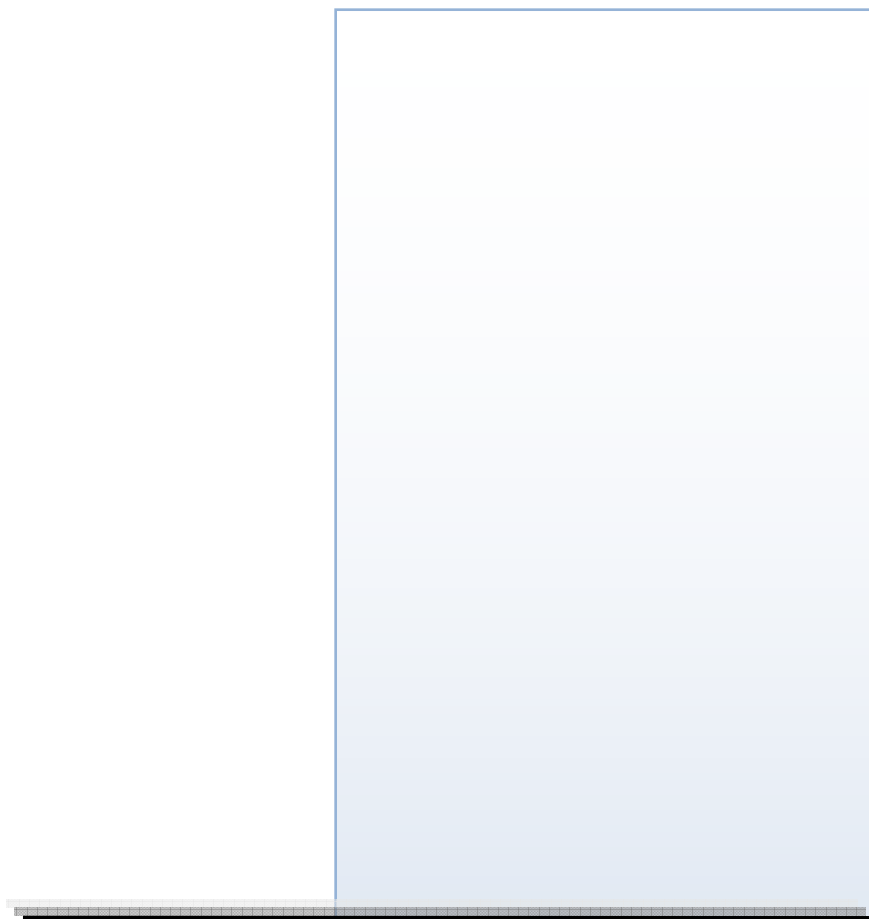
TAVARES, M. L. A. *Análise Termo-oxidativa do Biodiesel de Girassol (Helianthus annus)*. João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2009. Tese de doutorado, 158 p.

TISOLO, W. V. *Peneiras moleculares MCM-41 apresentando propriedades ácidas obtidas por várias técnicas*. Seropédica-RJ, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRRJ, 2006. Dissertação de Mestrado, 41p.

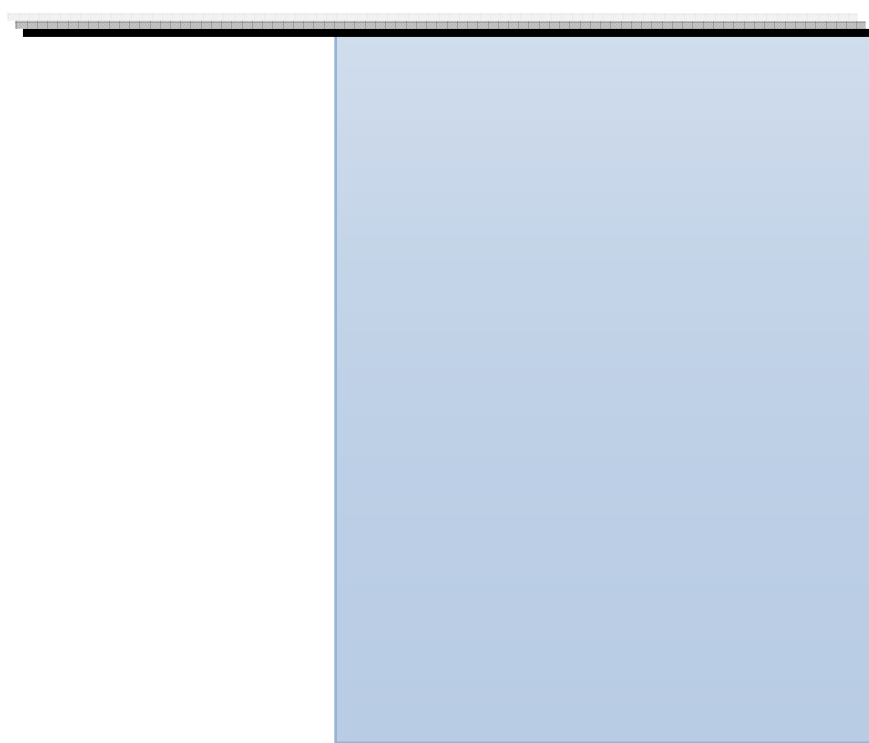
TWAIQ, F. A.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios. *Microporous Mesoporous Mater*, **64: 95, 2003.**

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

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, **120: 6024, 1998.**



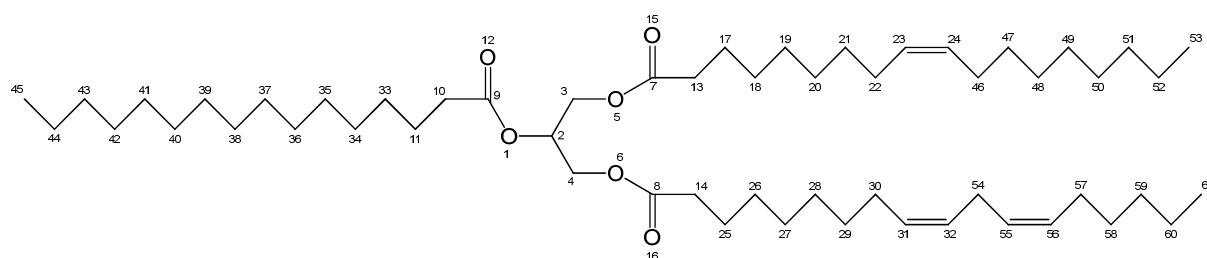
ANEXOS



Anexo I

Espectros de ressonância magnética nuclear de próton e carbono-13 simulados para moléculas modelos, a partir do software ChemBioDraw Ultra 11.0.

Estrutura do triglicerídeo modelo simulado para óleo de algodão

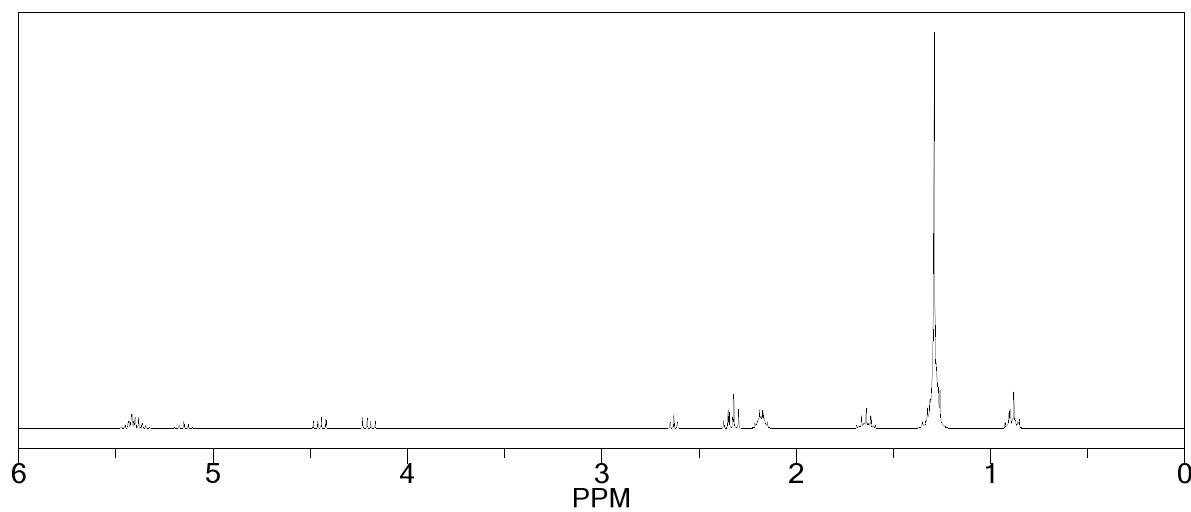
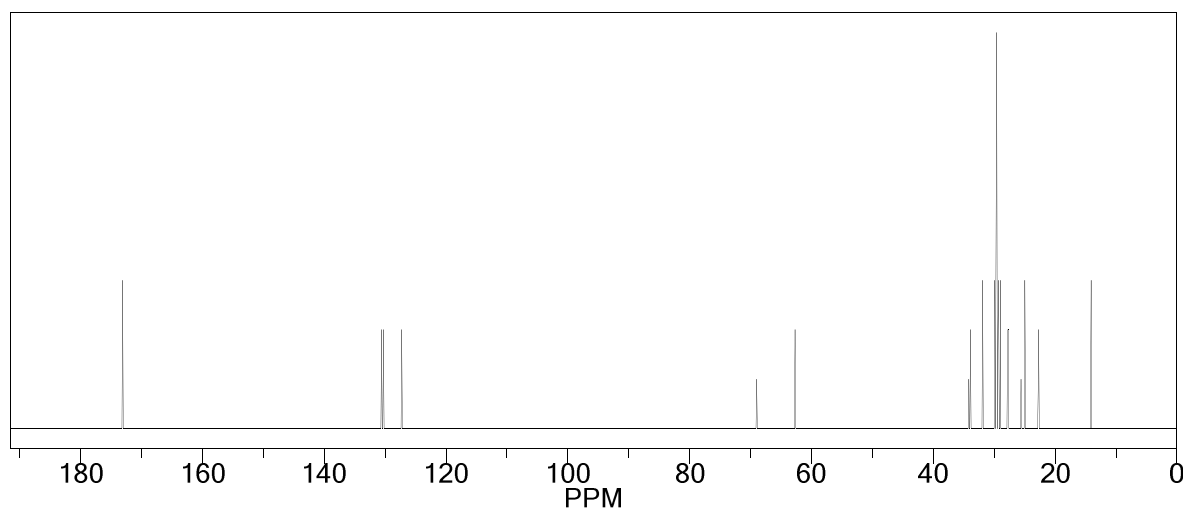


*Atribuições:

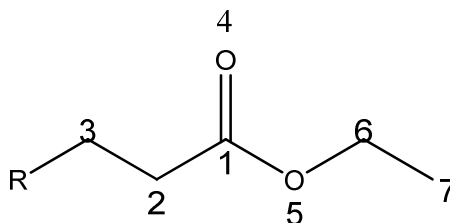
RMN ^1H : (CDCl_3): 5,43 - 5,37 ppm (**m** $\text{H}_{23,24,31,32,55}$ e 56 vinílicos e H_2 carboxílico); 4,45 - 4,20 ppm (**dd** $\text{H}_{3a,3b,4a}$ e 4b glicerínicos); 2,63 ppm (**t** H_{54} bis-alílicos); 2,32 ppm (**t** $\text{H}_{10,13}$ e 14 α - carbonílicos); 2,18 ppm (**m** $\text{H}_{22,46,30}$ e 57 alílicos); 1,64 (**m** $\text{H}_{11,17}$ e 25 β -carbonílicos); 1,29 ppm (**m** hidrogênios metilênicos) e 0,88 ppm (**m** $\text{H}_{45,53}$ e 61 metílicos).

RMN ^{13}C : (CDCl_3): 173,1 ppm ($\text{C}_{7,8}$ e 9 carboxílico); 130,6 - 127,3 ppm ($\text{C}_{23,24,31,32,55}$ e 56 vinílicos); 69,0 ppm (C_2 glicerínico); 62,7 ppm ($\text{C}_{3,4}$ glicerínico); 33,9 - 20,7 ppm (carbonos metilênicos, alílicos e bis-alílicos) e 14,1 ppm ($\text{C}_{45,53}$ e 61 carbonos metílicos).

* m = multipeto, dd = duplo dupeto, t = tripeto, s = singeto e q = quarteto

Espectro de RMN ^1H simulado do triglicerídeo modeloEspectro de RMN ^{13}C simulado do triglicerídeo modelo

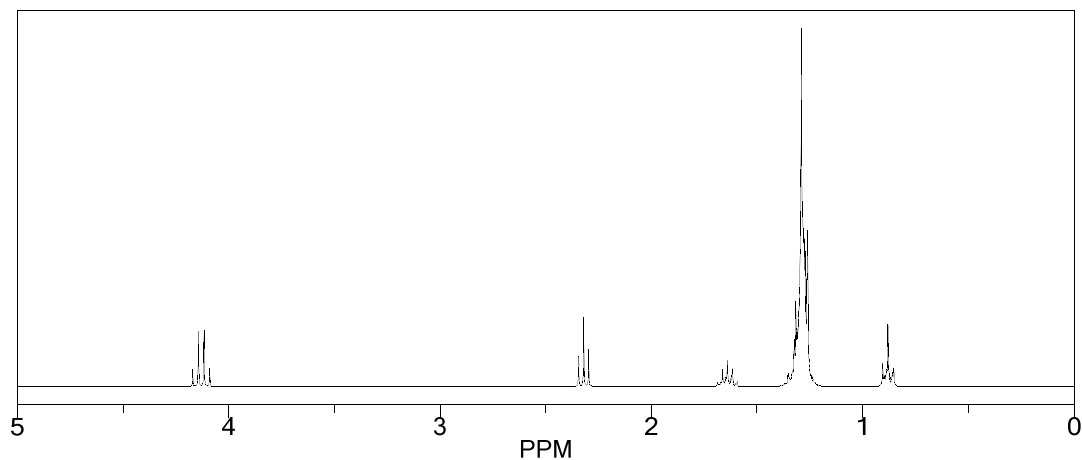
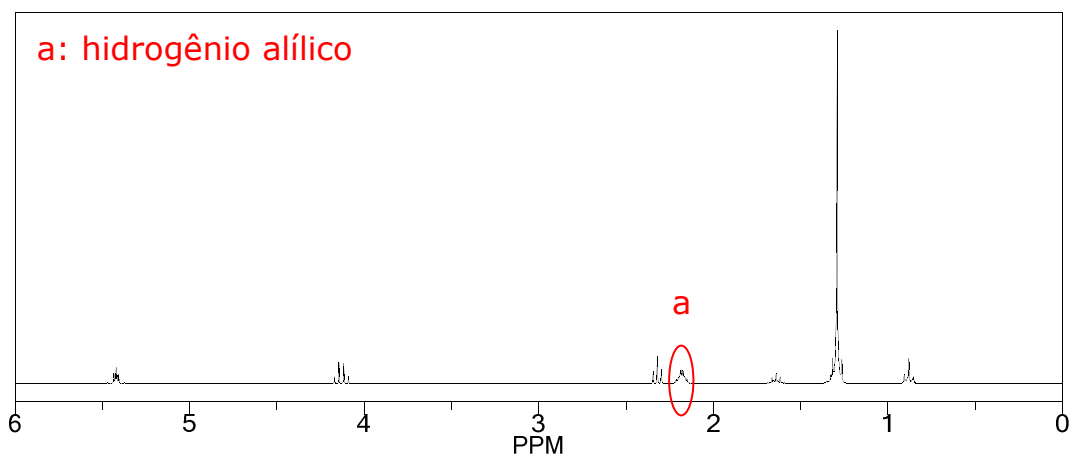
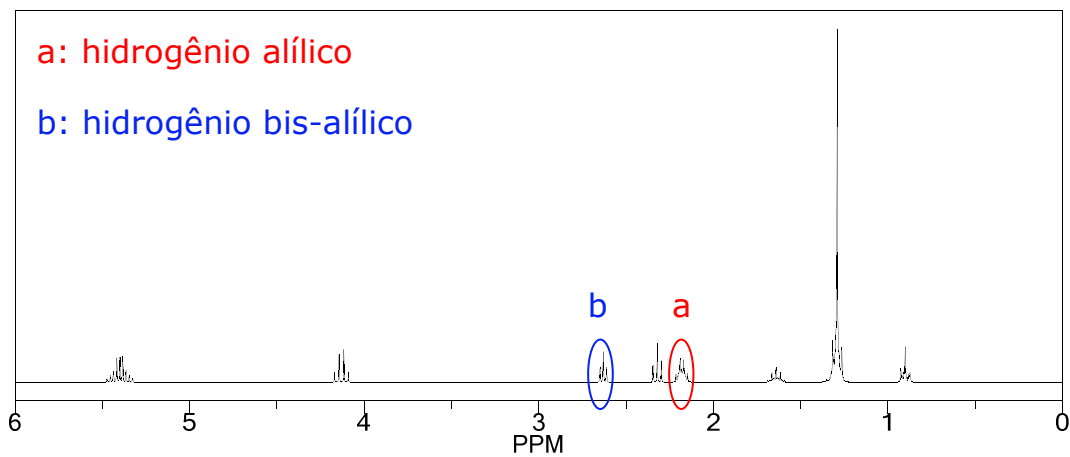
Estrutura de um éster modelo simulado

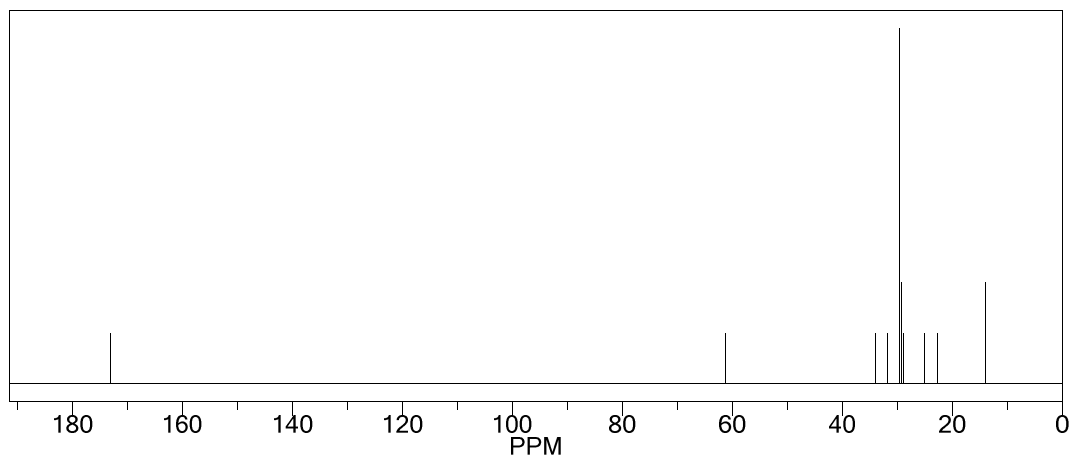
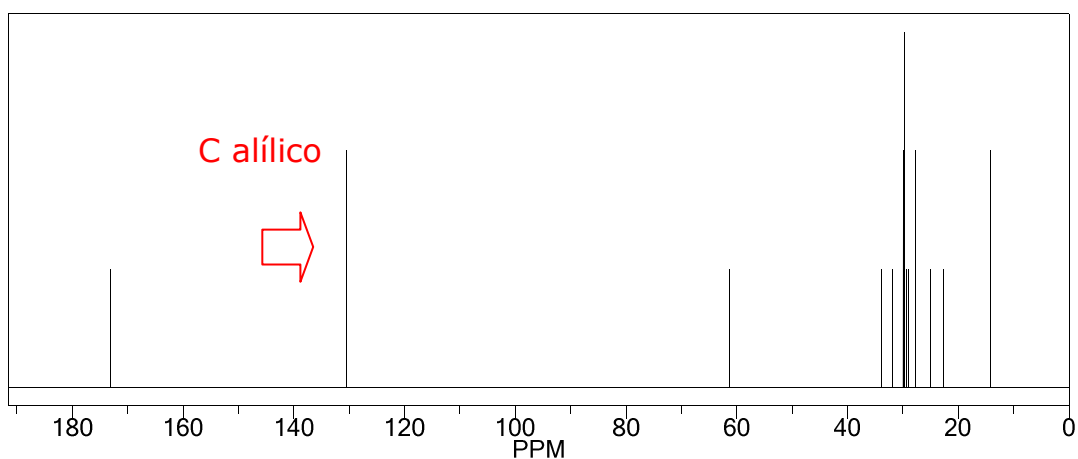
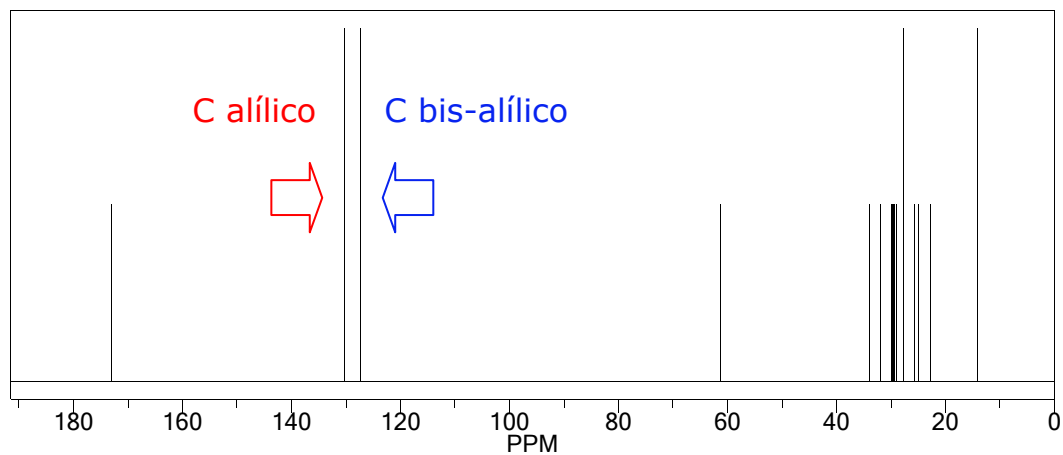


Atribuições:

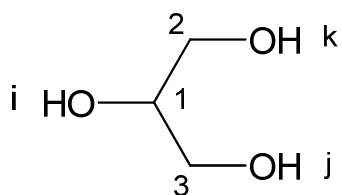
RMN ¹H: (CDCl₃): 5,43 - 5,37 ppm (**m** Hidrogênios vinílicos); 4,13 ppm (**q** H₆ etoxílico); 2,63 ppm (**t** Hidrogênios bis-alílicos); os demais são equivalentes aos do óleo de algodão.

RMN ¹³C: (CDCl₃): 173,1 ppm (C₁ carboxílico); 130,6 - 127,3 ppm (C_{23,24,31,32,55} e 56 vinílicos); 61,3 ppm (C₆ etóxido); 33,9 - 20,7 ppm (carbonos metilênicos, alílicos e bis-alílicos) e 14,1 ppm (carbonos metílicos).

Espectro de RMN ^1H simulado do palmitoleato de etilaEspectro de RMN ^1H simulado do oleato de etilaEspectro de RMN ^1H simulado do linoleato de etila

Espectro de RMN ^{13}C simulado do palmitoleato de etilaEspectro de RMN ^{13}C simulado do oleato de etilaEspectro de RMN ^{13}C simulado do linoleato de etila

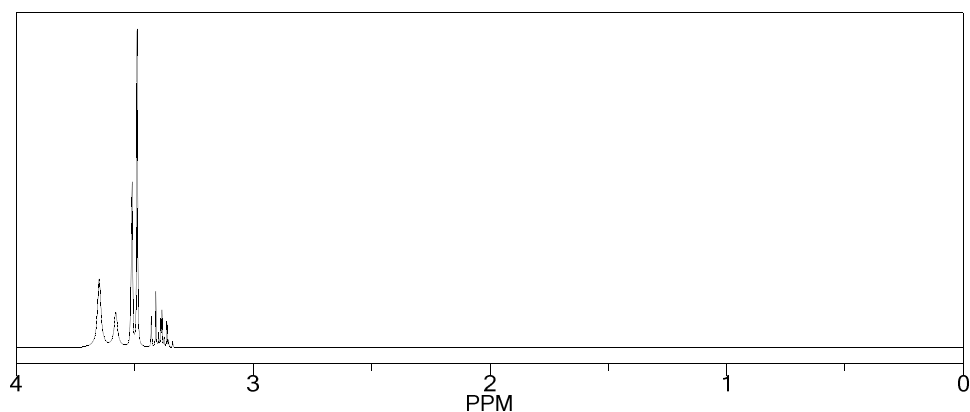
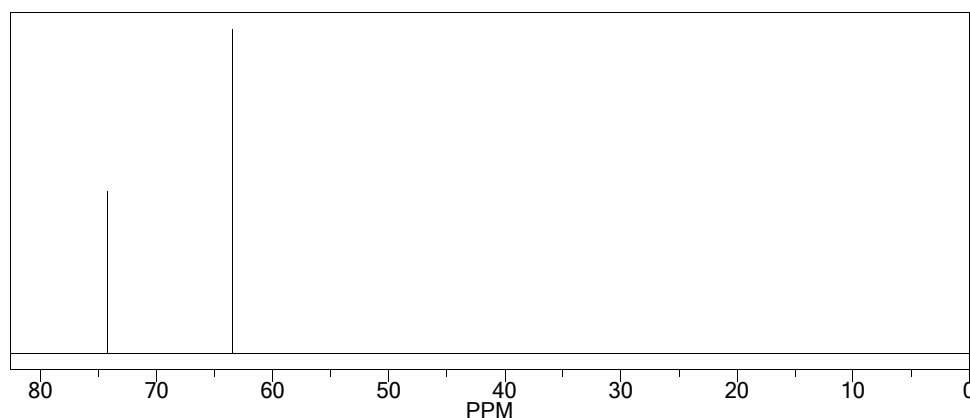
Estrutura do glicerol simulado



Atribuições:

RMN ^1H : (CDCl_3): 3,65 ppm (**s** H_j e H_k); 3,50 ppm (**d** $\text{H}_{2,3}$); 3,58 ppm (**s** H_i); 3,39 ppm (**m** $\text{H}_{1,2,3}$).

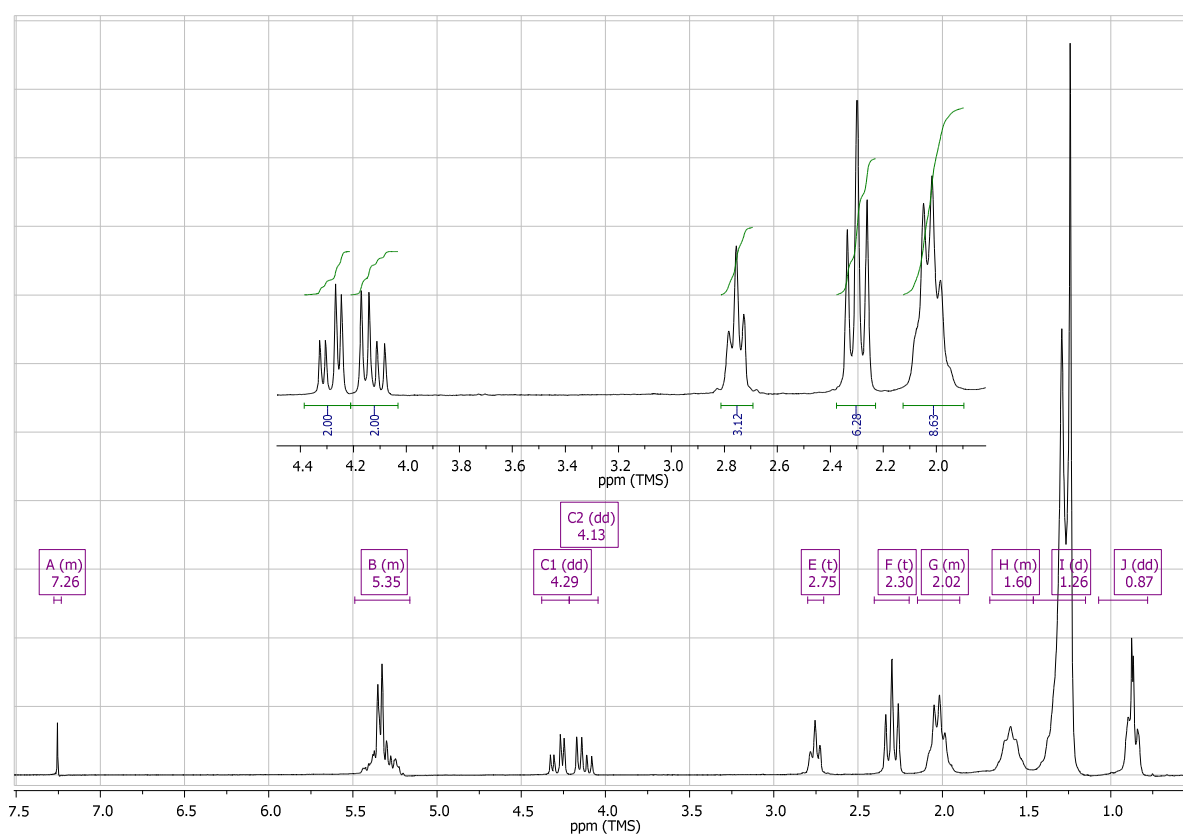
RMN ^{13}C : (CDCl_3): 74,2 ppm (**s** C_1); 63,5 ppm (**s** C_2 e C_3). _

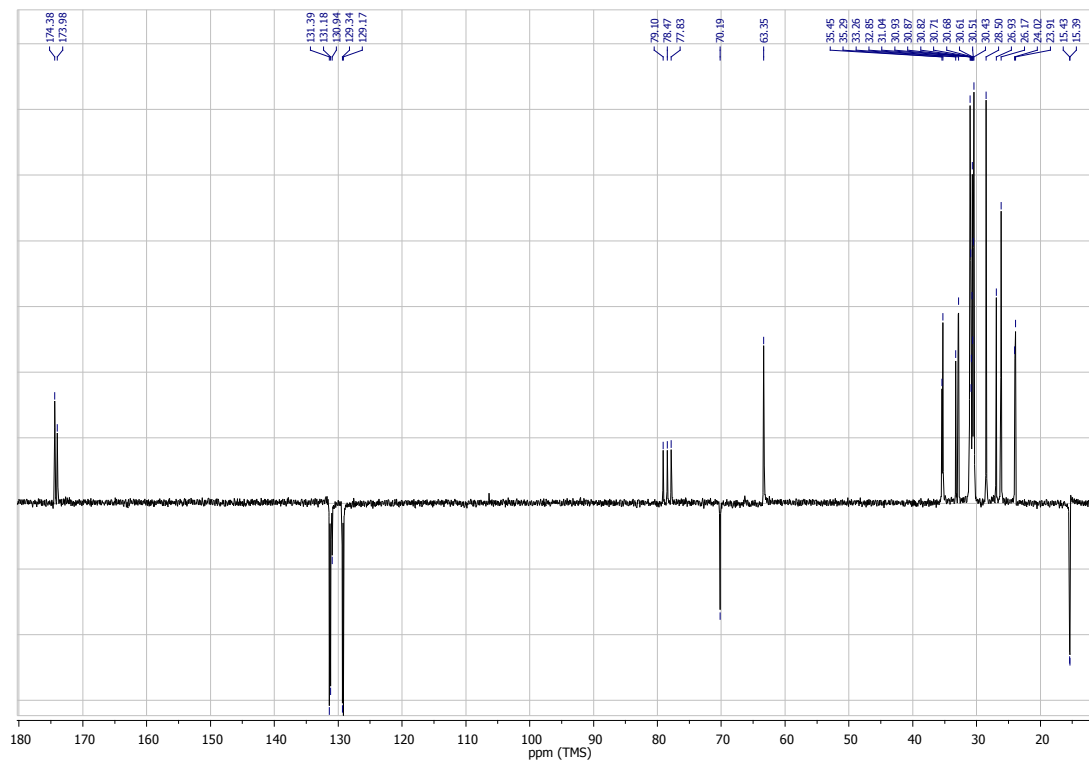
Espectro de RMN ^1H simulado para o glicerolEspectro de RMN ^{13}C simulado para o glicerol

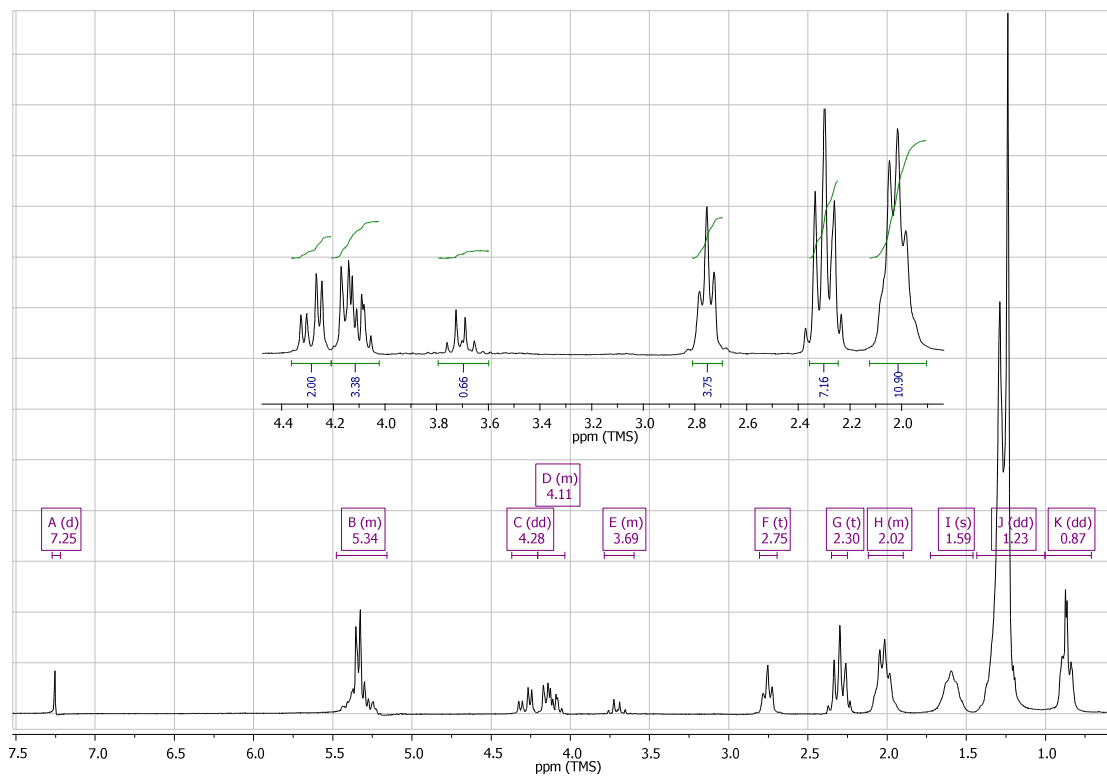
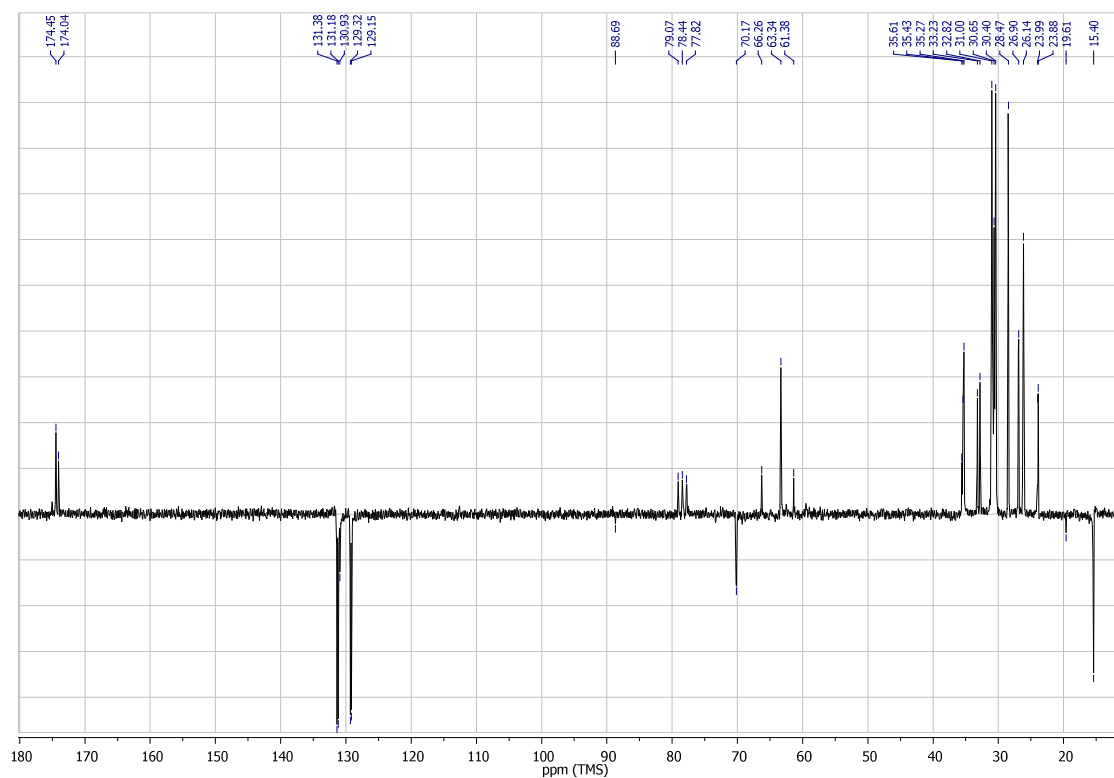
Anexo II

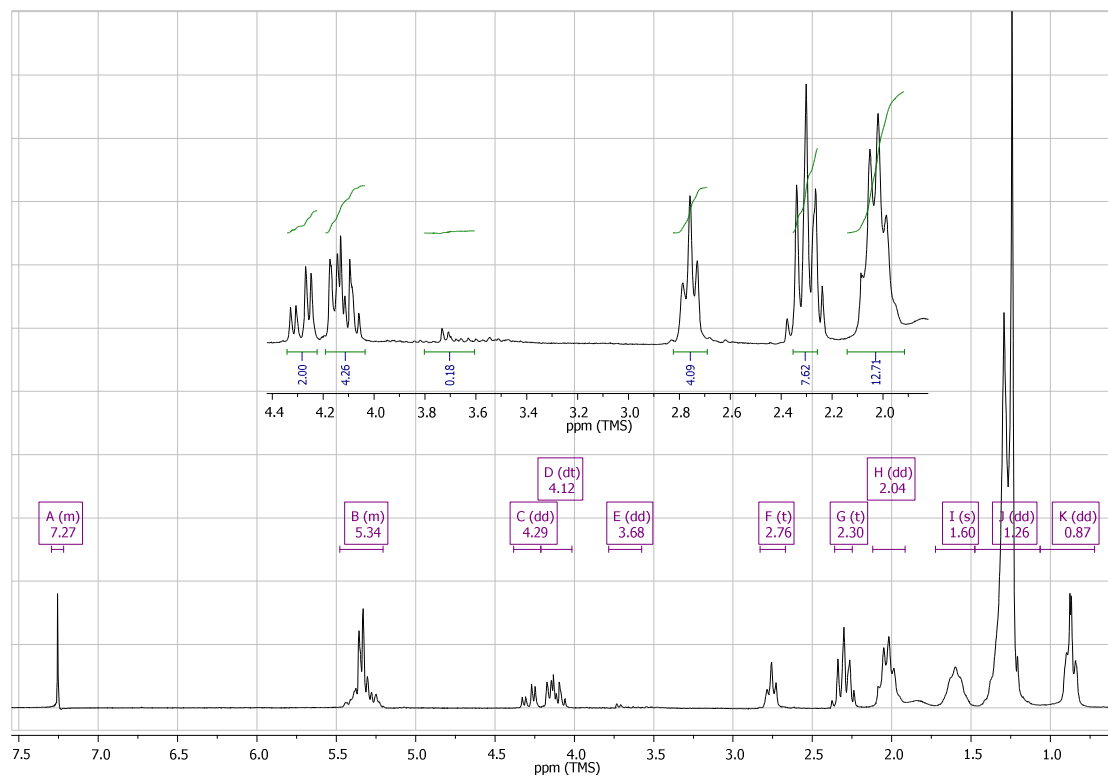
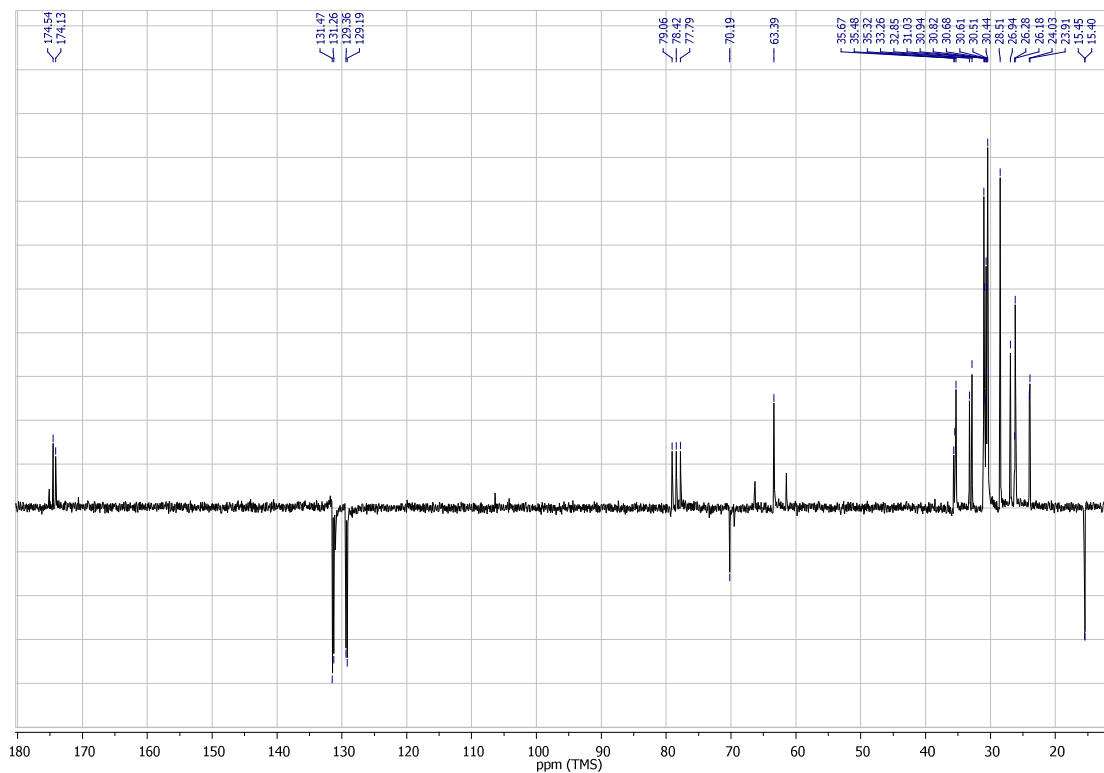
Espectros de ressonância magnética nuclear de próton e carbono-13 obtidos experimentalmente para amostras de óleo de algodão e biodiesel, indexadas de acordo com dados simulados do Anexo I.

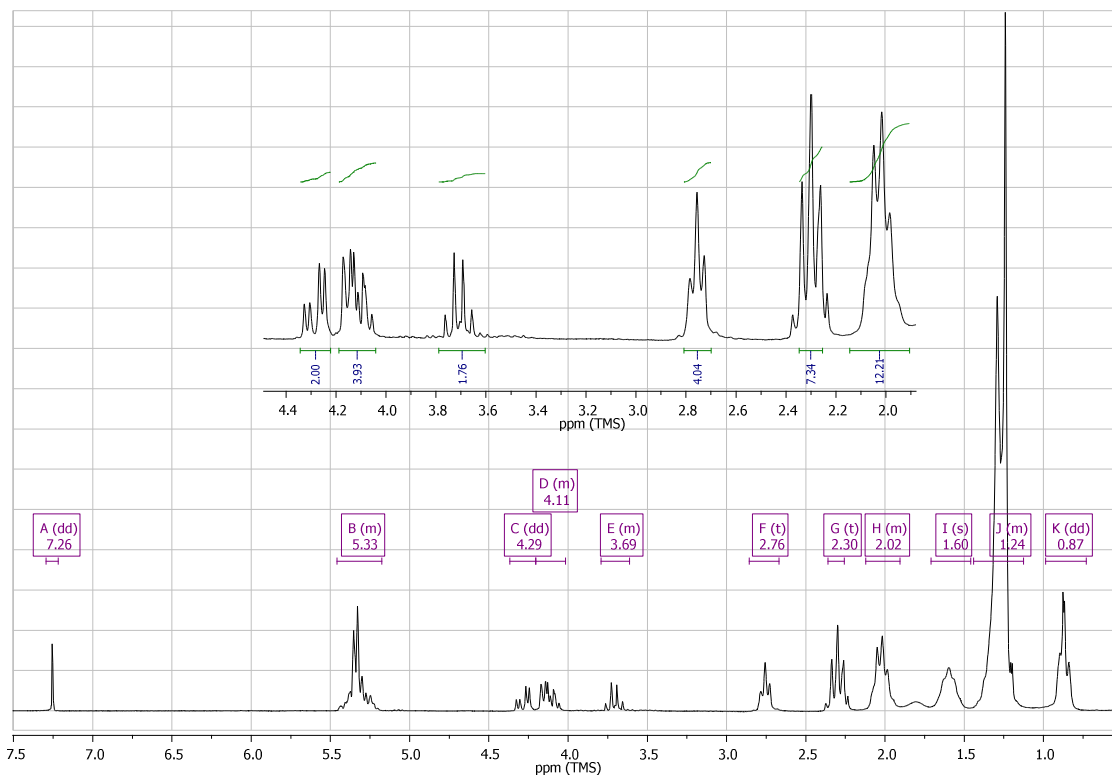
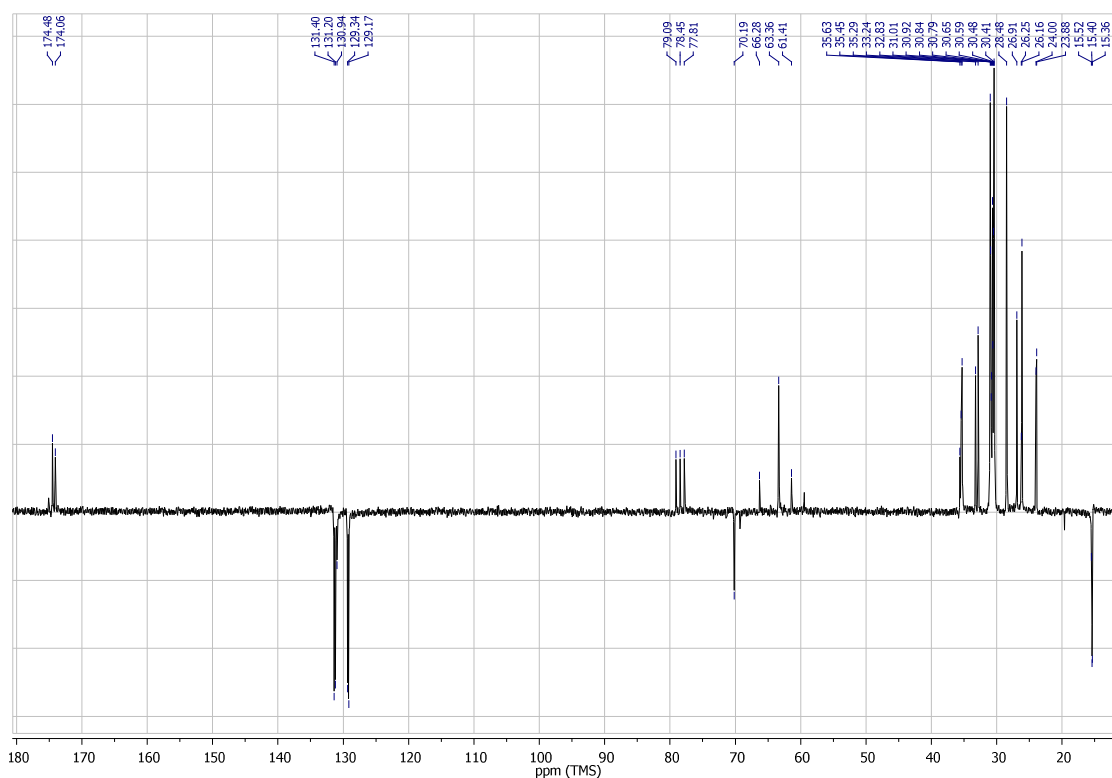
Espectro de RMN ^1H obtido do óleo de algodão

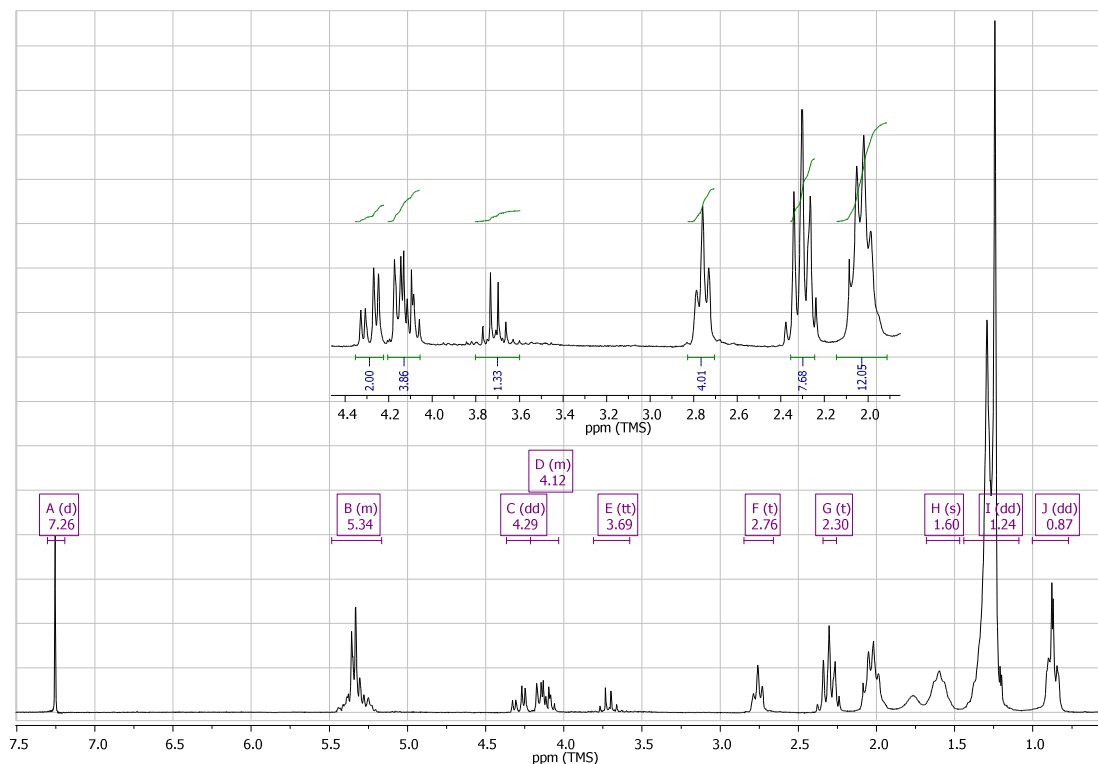


Espectro de RMN ^{13}C obtido do óleo de algodão

Espectro de RMN ^1H do biodiesel de algodão sobre Al-MCM-41(Si/Al=25)Espectro de RMN ^{13}C biodiesel de algodão sobre Al-MCM-41(Si/Al=25)

Espectro de RMN ^1H biodiesel de algodão sobre Al-MCM-41(Si/Al=50)Espectro de RMN ^{13}C do biodiesel de algodão sobre Al-MCM-41 (Si/Al=50)

Espectro de RMN ^1H do biodiesel de algodão sobre Al-MCM-41(Si/Al=75)Espectro de RMN ^{13}C do biodiesel de algodão sobre Al-MCM-41 (Si/Al=75)

Espectro de RMN ^1H do biodiesel de algodão sobre Al-MCM-41(Si/Al=100)Espectro de RMN ^{13}C do biodiesel de algodão sobre Al-MCM-41 (Si/Al=100)