



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

ELENY PIRES DA SILVA

**SELEÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE ESTANHO (IV) PARA A
PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS VIA TRANSESTERIFICAÇÃO.**

Maceió
2012

ELENY PIRES DA SILVA

**SELEÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE ESTANHO (IV) PARA A
PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS VIA TRANSESTERIFICAÇÃO.**

Dissertação apresentada ao curso de Pós -
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Alagoas, como requisito
para a obtenção do Título de Mestre em
Engenharia Química.

Orientador (a): Prof^a. Dr^a. Simoni Margareti
Plentz Meneghetti.

Co-Orientador (a): Prof^a. Mario Roberto
Meneghetti

Maceió
2012

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Fabiana Camargo dos Santos

S586s Silva, Eleny Pires da.
Seleção de catalisadores a base de estanho (IV) para a produção de ésteres
etílicos via transesterificação / Eleny Pires da Silva. -- 2012.
48 f. : il., tabs., grafs.

Orientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.
Co-orientador: Mario Roberto Meneghetti.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de
Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2012.

Bibliografia: f. 46-48.

1. Biodiesel. 2. Óleo de soja. 3. Transesterificação. 4. Complexos metálicos.
5. Etanol. I. Título.

CDU: 66.097:66.094.942

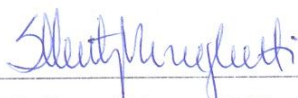
Eleny Pires da Silva

**SELEÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE ESTANHO (IV) PARA A
PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS VIA TRANSESTERIFICAÇÃO**

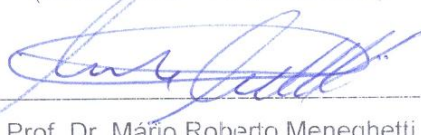
Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Alagoas, como requisito para a
obtenção do Título de Mestre em Engenharia
Química

Aprovada em: Maceió, 29 de março de 2012.

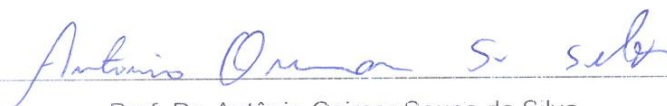
BANCA EXAMINADORA



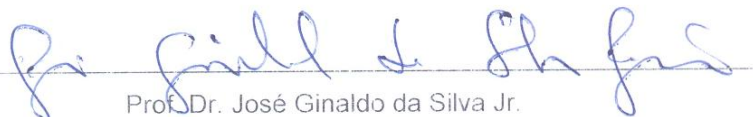
Prof^ª. Dr^ª. Simoni Margareti Plentz Meneghetti
(Orientadora – PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Mário Roberto Meneghetti
(Coorientador - PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Antônio Osirrar Sousa da Silva
(PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. José Ginaldo da Silva Jr.
(IFAL/Marechal Deodoro - Membro Externo)

Trabalho dedicado aos meus pais José Narciso e Maria de Fátima Pires da Silva por todo amor, dedicação e carinho a mim dedicados.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me dado força, saúde e persistência para permanecer e terminar o curso.

A minha professora orientadora Dr^a Simoni Plentz Meneghetti, por ter acreditado em mim, por ter me ajudado nas horas precisas. Obrigada por seus ensinamentos e pela paciência.

Ao Prof. Dr. Mario Meneghetti pela sua orientação e apoio.

Aos professores Dr. Osimar, Dr^a .Maritza e Dr. José Ginaldo Júnior que contribuíram de forma significativa com boas sugestões para o término deste trabalho.

Á UFAL por oferecer o curso, ao Instituto de Engenharia Química e a CAPES.

Aos meus pais José Narciso e Maria de Fátima Pires da Silva por sempre acreditar em mim, por me apoiar nos estudos e por nunca ter medido forças para que eu chegasse até aqui. A vocês dedico cada vitória conquistada. Não há palavras para descrever um amor tão grande entre pais e filhos, mas aqui eu digo: Meus pais, obrigada por tudo! Amo vocês.

Ao meu noivo Carlos Belo por toda dedicação durante toda a minha vida acadêmica da graduação até a pós-graduação. Obrigada pela paciência, por me ajudar nas horas difíceis, por me ouvir, por me consolar e por sempre ter acreditado em mim, mesmo nas horas em que eu não acreditei. Seu apoio foi muito importante.

Aos colegas e amigos do grupo GCAR. A vocês meu muito obrigada!!!

As minhas amigas Ariana Melo, Jhosiana, Renara e Yariadner por sua amizade, compreensão e por sua ajuda nas horas que precisei. Não há palavras pra descrever o quanto é bom ter a amizade de vocês.

A minha amiga mãe Gracilete Melo por toda ajuda dada a mim de forma indireta e direta. Por ter compreendido sempre que precisei de ajuda e o mais importante, por ser sempre minha amiga independente de tudo. Sua amizade é muito importante pra mim.

Á minha grande amiga irmã Priscila Tenório por toda sua amizade. Apesar de estarmos longe, você sempre estará por perto. Obrigada pelas ligações, pelas conversas, pelos conselhos e o mais importante, obrigada por sempre acreditar em mim.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi investigar a atividade catalítica de três complexos metálicos exibindo caráter ácido de Lewis: ácido butilestanóico, óxido de dibutil estanho e dibutildilaurato de estanho. Esses catalisadores foram testados na etanólise do óleo de soja visando a obtenção de uma mistura de ésteres alquílicos, denominada biodiesel. O interesse desse estudo é verificar a eficiência dos catalisadores em reações de etanólise e determinar o rendimento em biodiesel. O etanol foi empregado como agente de alcólise por ser proveniente de fontes renováveis e ser menos tóxico que o metanol. Em todas as condições testadas a seguinte ordem de atividade pode ser estabelecida: DBTO > DBTDL > BTA. Todos os experimentos realizados no reator fechado apresentaram rendimentos superiores comparados ao reator operando em condições de refluxo. Nas reações conduzidas na presença do etanol, foram obtidos rendimentos inferiores, comparativamente ao metanol.

Palavras-chave: Transesterificação. Complexos metálicos. Biodiesel. Óleo de soja.

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the catalytic activity of three complexes exhibiting Lewis acid character: butylstannoic acid, di-*n*-butyl-oxo-stannane and ibutyltin dilaurate. These catalysts were tested in ethanolysis of soybean oil in order to obtain a mixture of alkyl esters, known as biodiesel. The interest of this study is to verify the efficiency of catalysts in reactions of ethanolysis and determine the yield of biodiesel. Ethanol was employed as alcoholysis agent due their renewable nature and be less toxic than methanol. In all conditions tested the following order of activity can be established: DBTO > DBTDL > BTA. All experiments performed in the closed reactor shown higher yields compared to those obtained employing one reactor operating under reflux conditions. In the reactions carried out in the presence of ethanol, lower yields were obtained compared to methanol.

Key-words: Transesterification. Metals Complexes. Biodiesel. Soybean oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Transesterificação de triglicerídeos, onde R1, R2 e R3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos	16
Figura 2	Ciclo fechado do biodisel	17
Figura 3	Mecanismo de transesterificação catalisada por ácidos	19
Figura 4	Mecanismo de transesterificação catalisada por bases	21
Figura 5	Ciclo catalítico para o complexo $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	24
Figura 6	Esterificação de ácidos graxos	26
Figura 7	Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Brønsted	27
Figura 8	Espectrofotômetro de infravermelho por transformadas de Fourier	31
Figura 9	Reator de aço inox (RP)	32
Figura 10	Reator de vidro acoplado ao condensador de refluxo (RVCR)	32
Figura 11	Cromatograma de uma amostra de biodiesel de soja empregado como padrão em cromatografia gasosa	35
Figura 12	Estrutura química dos catalisadores a base de Sn(IV)	36
Figura 13	Espectro na região do infravermelho do BTA, obtidos na fase sólida pelo método ATR.	37
Figura 14	Espectro na região do infravermelho do DBTO, obtidos na fase sólida pelo método ATR.	38
Figura 15	Espectro na região do infravermelho do DBTDL obtidos por transmissão	39
Figura 16	Rendimento em FAMES (%) obtidos por etanólise do óleo de soja empregando o reator de vidro acoplado ao condensador sobre refluxo	40
Figura 17	Rendimento em FAMES (%) obtidos por metanólise (Me) e etanólise (Et) do óleo de soja empregando o reator de vidro acoplado ao condensador sobre refluxo.	41
Figura 18	Rendimento em FAMES (%) obtidos por etanólise do óleo de soja empregando o reator fechado a 80°C (A) e 120°C(B)	42
Figura 19	Rendimento em FAMES (%) obtidos por metanólise (Me) e etanólise (Et) do óleo de soja empregando o reator fechado	44

LISTA DE TABELA

Tabela 1	Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza	30
Tabela 2	Concentração na fase líquida no RVCR e RP	43

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

AGL- Ácidos Graxos Livres

BTA – Butystannoic acid – Ácido butilestanóico

C.G. – Cromatografia gasosa

DBTDL – Bibutyltin dilaurate – Dibutil dilaurato de estanho

DBTO – Dibutyltin oxide – Óxido de Dibutilestanho

ET – Álcool etílico

FAME’S – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos

FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

MET – Álcool metílico

SnO₂ – Óxido de estanho

ν_{as} ν_s – Estriamento assimétrico e estriamento simétrico, respectivamente

σ_{as} e σ_s – Deformação assimétrica e Deformação simétrica, respectivamente

RP – Reator de aço inox

RVCR – Reator de vidro acoplado a condensador de refluxo

RPM – Rotação por minuto

SUMÁRIO

OBJETIVO	13
1.1 Geral	13
1.2 Específicos (metas).....	13
2 REVISÃO TEÓRICA	14
2.1 Considerações iniciais sobre o biodiesel	14
3 TRANSESTERIFICAÇÃO	18
3.1 Catálise ácida	19
3.2 . Catálise básica.....	20
3.3 Catálise empregando espécies a base de Sn (IV), contendo sítios Ácidos de Lewis....	22
4 ESTERIFICAÇÃO DE ÀCIDOS GRAXOS.....	26
5 ROTA ETÍLICA VERSUS ROTA METÍLICA.....	29
6 PARTE EXPERIMENTAL	30
6.1 Caracterização dos catalisadores	30
6.2 Reatores	31
6.3 Reações de transesterificação e tratamento dos produtos obtidos	33
6.3.1 Experimentos catalíticos.....	33
6.3.2. Preparo do Biodiesel padrão para a injeção na cromatografia gasosa.....	33
6.3.3. Cromatografia gasosa	34
6.3.4. Preparo da solução do padrão interno Trioctanolato de glicerila	34
6.3.5. Preparo das amostras para a injeção no cromatógrafo	34
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
7.1 Caracterização dos catalisadores a Base de Estanho (IV) por espectroscopia na região do infravermelho médio	36
7.2 Reações de transesterificação sob condições de refluxo.....	39
7.3 Reações de transesterificação empregando reator fechado	41
8 CONCLUSÕES.....	45
REFERÊNCIAS	46

1 OBJETIVOS

1.1 Geral:

Desenvolvimento de sistemas catalíticos ativos a base de Sn (IV) para a transesterificação de triglicerídeos utilizando etanol como agente de alcóólise.

1.2 Específicos (Metas):

- Seleção de complexos metálicos com potencial de catalisar reações de transesterificação;
- Caracterização dos catalisadores selecionados;
- Estudo da atividade e eficiência dos catalisadores (testes catalíticos) em reações de etanólise;
- Determinação do rendimento em biodiesel.

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 Considerações iniciais sobre o biodiesel

Rudolph Diesel, em 1898, demonstrou pela primeira vez um motor de ignição por compressão na Exposição Mundial em Paris, usando óleo de amendoim e óleo cru (PLÁ, 2003). A partir de então, os motores passaram por uma série de modificações e hoje operam com diesel ou petrodiesel (BiodieselBrasil, 2005).

O óleo de amendoim era muito disponível nas colônias européias na África, apresentando baixo custo quando comparado o petróleo. Porém, o uso do óleo de amendoim apresentava uma combustão deficiente, pois ele era muito viscoso. Essa alta viscosidade causava obstrução dos bicos injetores, o que acarretava constantes paradas para a manutenção dos motores. Esse tipo de problema foi solucionado depois de quase 40 anos, com a aplicação de um processo químico conhecido desde 1853, a transesterificação. Nesse tipo de reação foram empregados óleos vegetais para a obtenção de combustíveis usados em motores do ciclo diesel, resultados da pesquisa de um cientista da Universidade de Bruxelas (Bélgica), Dr. George Chavane, que patenteou esse tipo de processo em 1937 (KNOTHE et al., 2001).

Esse combustível é conhecido como biodiesel e os principais insumos utilizados na sua produção são os triglicerídeos, álcool (podendo ser metanol ou etanol) e um catalisador. Como co-produto, obtido na reação de transesterificação, temos a glicerina (empregada na fabricação de sabões e outros cosméticos). As principais misturas de triglicerídeos empregadas na maioria das vezes são de origem vegetal, tais como os óleos de soja, dendê (palma), algodão, girassol, mamona, etc. Também são utilizados como fontes de triglicerídeos de origem animal o sebo de boi, gordura de frango, banha do porco, etc. e ainda de origem industrial como os ácidos graxos oriundos de borras (KHALIL, 2006; Souza et al, 2006).

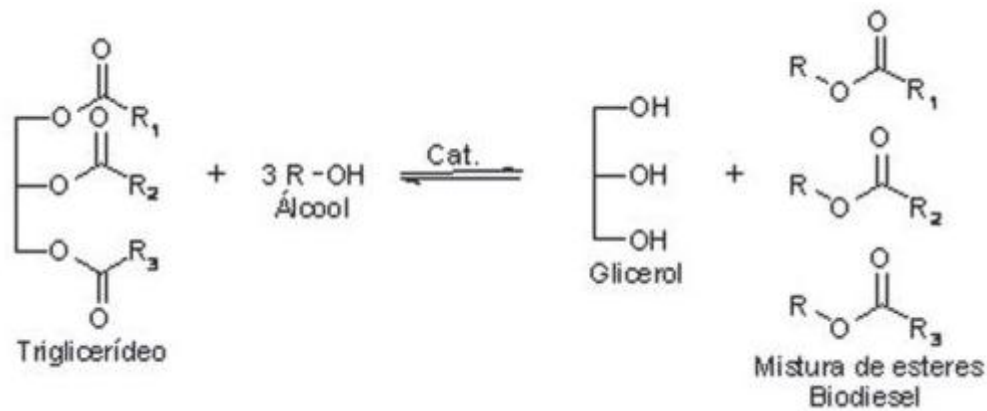
Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel (<<http://www.anp.gov.br>>).

A intensiva busca por fontes energia e processos sustentáveis visando à redução de poluentes e o aquecimento global tem estimulado o mercado mundial de combustíveis limpos (AHN et al, 2000.) A maior parte de toda energia consumida no mundo provem do petróleo, que é uma fonte de energia finita e não renovável. A provável escassez do petróleo e do carvão tem alavancado o aparecimento de pesquisas envolvendo combustíveis derivados de fontes renováveis de energia, a exemplo do biodiesel, que é um combustível não tóxico, que pode substituir o diesel de petróleo sem a necessidade de qualquer adaptação (PINTO et al, 2005).

Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos ou gorduras vegetais ou animais que, na presença de um catalisador, reagem quimicamente com o etanol ou o metanol, conforme Figura 1 (ROSA et al, 2003). Existem diferentes espécies de oleaginosas no Brasil das quais se podem produzir o biodiesel, entre elas mamona, dendê, girassol, babaçu, soja, algodão, etc. Ele pode ser usado puro ou misturado em várias proporções no óleo diesel convencional. Mundialmente foi adotado uma nomenclatura bastante apropriada para identificar a concentração de biodiesel na mistura. É o BX, onde X é a porcentagem em volume do biodiesel á mistura. Por exemplo, O B2, B5, B20 e B100 que são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% respectivamente (PETROBIO, 2010). A adição de 2% ao diesel de petróleo não danifica os motores automotivos. Os motores têm a garantia de fábrica assegurada pela Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA), conforme manifestação desta entidade ao Governo Federal. O biodiesel pode ser usado no abastecimento de energia elétrica em comunidades isoladas, podendo ser utilizado as oleaginosas que são cultivadas na região.

O Brasil apresenta grandes vantagens para a produção de bicompostíveis, por apresentar uma geografia favorável, clima tropical, altas taxas de luminosidade e temperaturas anuais que ajudam muito no plantio de espécies próprias para a obtenção de óleos e alcoóis (BIODIESELBR ONLINE, 2010). Hoje o país tem a capacidade de produzir um biodiesel de qualidade internacional, oferecendo condições de fabricar o primeiro biodiesel no mundo usado na rota tecnológica a partir de etanol, que é um álcool limpo e menos tóxico do que o metanol. Isto é possível, pois o país é produtor de etanol e é líder no mercado mundial (VIANNA, 2006). Em outros países a produção é feita exclusivamente com metanol, derivado do petróleo.

Figura 1 - Transesterificação de triglicerídeos, onde R1, R2 e R3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos.



Fonte: ROSA, et al., 2003.

Entre os alcoóis empregados na reação de transesterificação de óleos e gorduras os que são mais usados são o metanol e o etanol. O metanol é mais aplicado na produção do biodiesel devido a sua larga escala comercial, por ser bem mais reativo e possui uma menor temperatura de ebulição e um menor tempo de reação. Já o etanol, além de ser largamente produzido no Brasil, é menos tóxico e produz um biodiesel com um menor número de cetano e lubrificidade. Mas há desvantagens no uso do etanol, durante a reação há uma dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando dessa forma a sua separação. Geralmente, para se obter maiores rendimentos na reação de transesterificação, costuma-se usar um excesso de álcool para que ocorra a remoção da glicerina. São utilizadas as seguintes proporções: para o metanol, a razão molar mais empregada é de 6:1, enquanto para o etanol a proporção é de 9:1 a 12:1 (SHARMA et al., 2005).

Como já foi dito, o biodiesel apresenta várias vantagens ambientais comparados ao diesel, pois ele permite que haja um ciclo fechado de carbono (Figura 2), ou seja, a planta que será utilizada como matéria prima, enquanto em fase de crescimento, absorve o CO₂ e o libera novamente quando o biodiesel é queimado na combustão do motor. Dessa forma, o biodiesel reduz até 78% de emissões líquidas de CO₂ e reduz significativamente as emissões de gases causadores do efeito estufa (NASCIMENTO et al., 2001).

Figura 2 - Ciclo fechado do biodiesel



Fonte: http://biodieselprojectacores.blogspot.com/2010_10_01_archive.html. Acesso em 12 mar.2011.

3 TRANSTERIFICAÇÃO

Dentre as diversas fontes utilizadas de matéria prima na reação de transesterificação, podemos destacar os óleos vegetais, como por exemplo, o de soja, mamona e girassol (HASS, et al., 2004).

Para o setor energético, a transesterificação de óleos vegetais tem grande importância, sendo que os ésteres produzidos a partir de óleos vegetais e de alcoóis tem uma cadeia curta (SCHWAB, et al., 1998).

A reação de transesterificação de um óleo se dá com o emprego de metanol ou etanol (alcoólise) (Figura 1). Apesar da estequiometria reacional requerer três mols de triglicerídeos, existe a necessidade de empregar excesso do álcool no meio reacional a fim de promover um alto rendimento em mono-ésteres (Suarez et al., 2007). Com isso há a quebra da molécula dos triglicerídeos, gerando uma mistura de ésteres, liberando glicerina como um co-produto (KNOTHE et al., 1997). A glicerina produzida como co-produto do biodiesel possui um alto valor comercial após ser purificada podendo dessa forma são aproveitadas nas indústrias de cosméticos e de produtos de limpeza (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

Nesse tipo de reação de transesterificação são utilizados catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos. Os mais empregados são os homogêneos alcalinos, pois são mais eficientes promovendo bons rendimentos. Dentre eles estão os alcóxidos que são mais ativos com rendimentos superiores a 98%, porém, possui alta sensibilidade em água. Os hidróxidos de sódio e de potássio, embora menos ativos, apresentam um menor custo e rendimentos satisfatórios e são amplamente empregados (SCHUCHARDT et al., 2005).

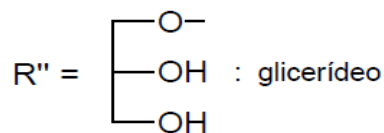
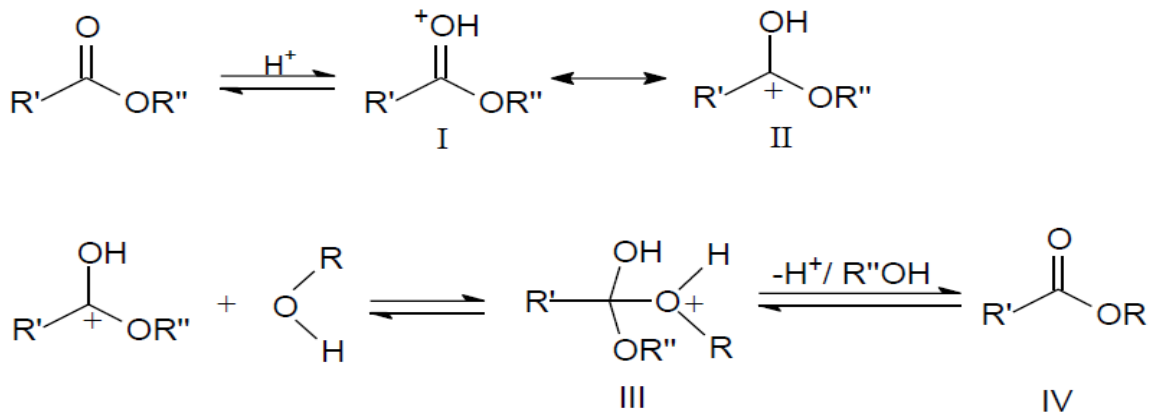
Para a reação proporcionar rendimentos máximos, o álcool deve ser livre de umidade e o conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) do óleo vegetal deve ser inferior a 0,5%. É importante a ausência de umidade na reação da transesterificação, devido a possibilidade de hidrólise dos ésteres alquílicos sintetizados a AGL (KNOTHE et al., 2006). Da mesma forma, a reação de triglicerídeos com água pode formar AGL, pois essas substâncias também são ésteres. A 32 °C, a transesterificação atinge 99% de rendimento em 4h, quando um catalisador alcalino é empregado (NaOH ou NaOMe). Em temperaturas maiores ou iguais a 60 °C, empregando óleos vegetais refinados em razões molares álcool: óleo de pelo menos 6:1, a

reação pode ser completada em 1h, fornecendo ésteres metílicos, etílicos ou butílicos (KNOTHE et al., 2006).

3.1 Catálise Ácida

Os ácidos de Brønsted são os mais utilizados na catálise ácida, como por exemplo, o HCl e H₂SO₄ (anidros) e ácidos sulfônicos (KILDIRAN et al., 1996). O mecanismo de transesterificação catalisada por ácidos está esquematizado na Figura 3.

Figura 3 - Mecanismo de transesterificação catalisada por ácidos.



R' = carbono da cadeia do ácido graxo

R = grupo alquil do álcool

Fonte: SCHUCHARDT, 2004.

Primeiro, ocorre a ativação da carbonila, tornando-a susceptível ao ataque nucleofílico do álcool. Logo após a adição do nucleófilo ocorre o prototropismo intermolecular, permitindo a eliminação do diglicerídeo (que é o grupo abandonador). A última etapa é a desprotonação da carbonila do novo éster formado. Os diglicerídeos e os monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol.

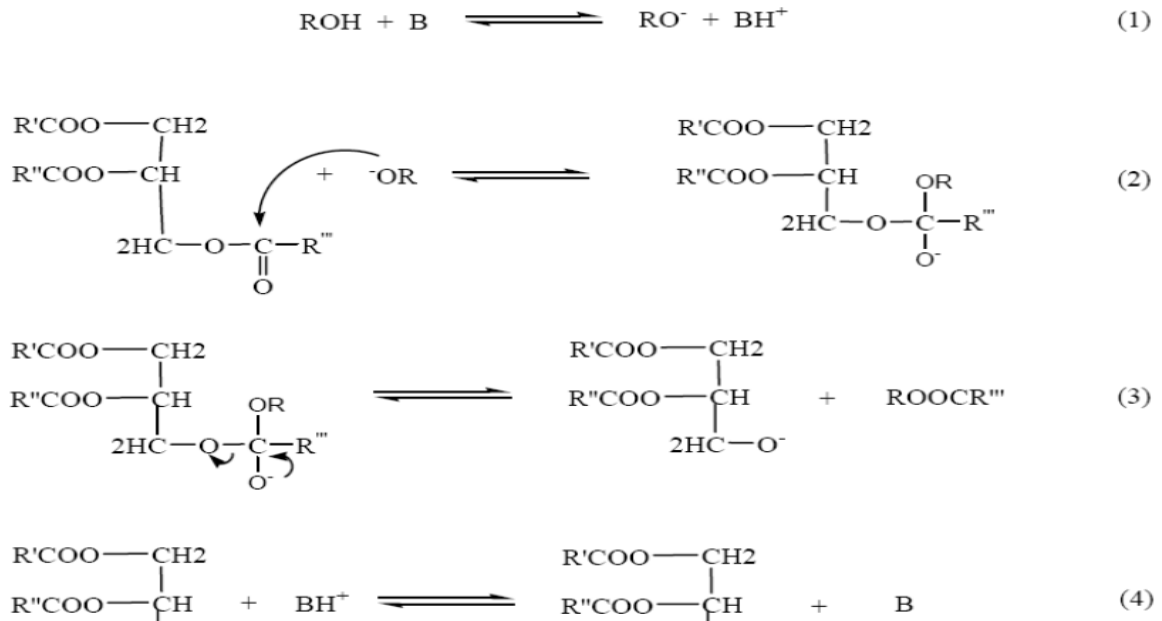
Caso haja água no meio reacional ocorrerá reação secundária que pode acontecer durante a reação de transesterificação catalisada por ácidos e a hidrólise dos triglicerídeos ou do Ester formado que conseqüentemente levará a formação de ácidos. Essa formação de ácidos carboxílicos reduzirá o rendimento em ésteres monoalquílicos (VARGAS et al.,1998). Embora a transesterificação em meio ácido leve a altos rendimentos, ela possui o inconveniente de necessitar uma alta razão molar álcool / óleo, e de ser lenta, o que acarreta longos períodos de sínteses. (ANDRADE et al., 2005).

3.2 Catálise Básica

A catálise básica é mais empregada nas indústrias, pois o rendimento de transesterificação catalisada por base é elevado (mesmo que seja em temperatura ambiente, é mais rápida, quando comparada a catálise homogênea ácida). Além disso, os catalisadores alcalinos são mais facilmente manipulados e são menos corrosivos do que os catalisadores ácidos.

Os catalisadores mais utilizados são os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou de potássio (VICENTE et al., 2004) . Na Figura 4 temos o mecanismo de transesterificação catalisada por bases.

Figura 4 - Mecanismo de transesterificação catalisada por bases



Fonte: SCHUCHARDT, 2004.

Primeiro, temos a reação de uma base com álcool, produzindo o catalisador protonado e um alcóxido. O ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo gera um complexo intermediário tetraédrico a partir do qual um ânion do diglicerídeo e o éster são formados. Depois o catalisador é desprotonado, formando o diglicerídeo, regenerando a espécie ativa que reagirá com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol.

Porém, as reações de transesterificação de óleos vegetais em meio alcalino tem o inconveniente de produzirem sabões, tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos glicerídeos ou dos ésteres monoalquílicos formados. (Figura 4, reação 2 e 3). Essas reações são indesejadas, pois consomem parte do catalisador, diminuindo dessa forma o rendimento de transesterificação e dificultando o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel (VARGAS et al.,1998).

Apesar da transesterificação de óleos vegetais em presença de catalisadores alcalinos ser uma reação simples, ocorrendo em temperatura ambiente, vários parâmetros, como por exemplo, tipo de catalisador, razão molar / óleo vegetal, temperatura, agitação e pureza dos

reagentes influenciam tanto na reação quanto no processo de separação entre o glicerol e os ésteres monolaquílicos.

Nesse caso, o metanol é o mais vantajoso, pois permite a separação do glicerol, sendo que o processo que é empregado é bem mais simples. Além disso, o rendimento se torna alto, empregando tanto metóxidos quanto hidróxidos de sódio ou de potássio (FREEDMAN et al., 1986). O metanol apresenta teor de umidade inferior ao do etanol (embora o metanol seja muito tóxico). Porém, o uso do etanol é bem mais trabalhoso, pois há problemas na separação de glicerol do meio reacional.

3.3 Catálise empregando espécies a base de Sn(IV), contendo sítios Ácidos de Lewis.

Estudos mostram que o estanho foi um dos primeiros metais a ser utilizado pelo homem, inicialmente aplicado na forma de liga como o cobre (bronze) para manufatura de armas e ferramentas, caracterizando um marco da evolução tecnológica das civilizações, a denominada Idade do Bronze.

A utilização do estanho pelos povos do Oriente Médio deve-se as peculiaridades físicas e químicas do metal, como por exemplo: baixo ponto de fusão (231,9°), afinidade em formar ligas com outros metais, é resistente a corrosão e oxidação, não é tóxico e de boa aparência externa.

O *stannum*, etimologicamente do latim, é um elemento químico cujo símbolo é Sn, classificado na categoria dos metálicos não-ferrosos, considerado relativamente escasso, e que ocorre muito raramente na forma isolada, pura (estanho nativo). Estima-se que, na relação de proporcionalidade em peso com os outros elementos químicos formadores da crosta da Terra, represente apenas 10^{-4} %, qual seja, uma tonelada (10^6 g), em média, de rochas contém 1 (um) grama do elemento estanho.

O nome cassiterita está intimamente relacionado ao processo de diferenciação magmática, associada preferencialmente às rochas graníticas.

A cassiterita consiste basicamente em um bióxido estânico (SnO_2), apresenta teores variando de 60% a 78,9% de Sn-contido e tem como principais características físicas a dureza

de 6-7, a densidade de 6,8-7,1 e o brilho adamantino a submetálico. Geralmente apresenta coloração castanha ou preta, raramente vermelho (estanho rubi), amarelo (estanho resina) ou incolor. Na forma metálica, o estanho é quimicamente inerte, portanto, não tóxico, daí sua grande utilidade no revestimento de chapas de aço destinada à fabricação de embalagens para alimentos e bebidas. A produção primária do estanho deriva quase que exclusivamente da metalurgia da cassiterita. Não obstante, a título de registro, devem fazer referência à estanita e à cilindrita, como minérios de importância marginal.

Na indústria química o estanho é aplicado em compostos orgânicos, inorgânicos e triorganoestânicos, para a produção de tintas, plásticos e fungicidas. Apresenta a vantagem de ser degradável, pois não contamina o meio ambiente. Além dessas aplicações os compostos derivados de estanho são empregados em cerâmicas (óxidos de estanho).

Os complexos de estanho têm sido largamente utilizados como catalisadores na indústria química, tendo as seguintes aplicações:

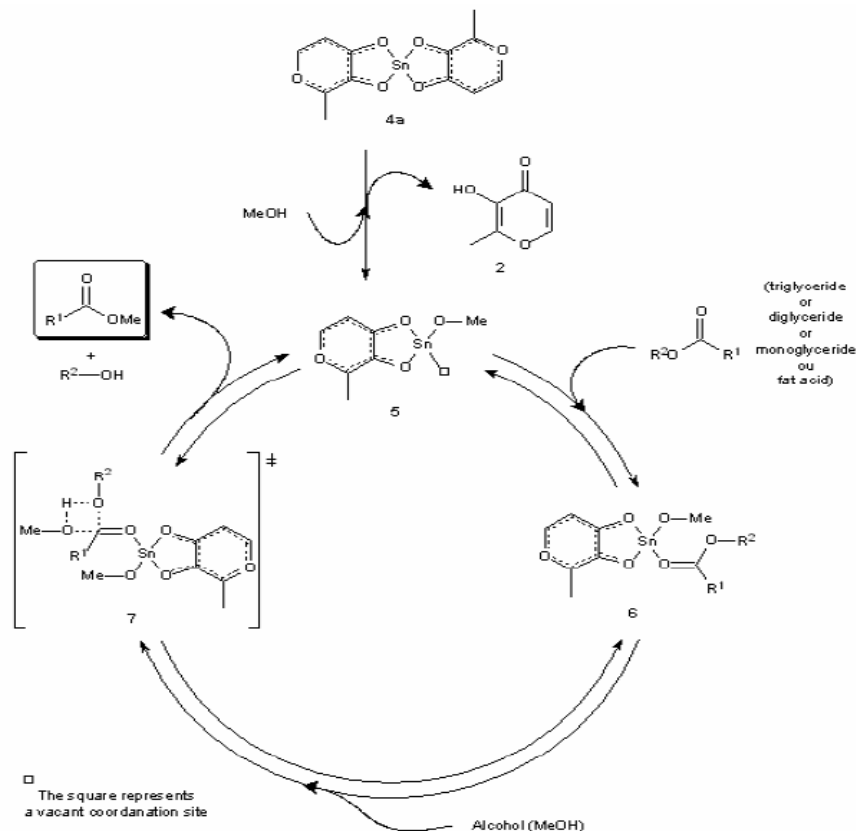
- O $\text{SnCl}_2/\text{H}_2\text{PtCl}_6$ é empregado em reações de carboxilação e hidrogenação de olefinas e dienos (KNIFTON, et al., 1976);
- Octoato de estanho: espumas flexíveis de polioli poliéter em blocos moldadas;
- Dibutil estanho dilaurato: elastômeros micromoleculares, RIM e elastômeros moldados por vazamento.
- O dibutil estanho é utilizado na obtenção de poliuretano e de silicones (BAJAJ et al., 1979)

Visando minimizar os problemas existentes com o uso de catalisadores homogêneos, há uma atenção considerável com o uso de catalisadores heterogêneos, como por exemplo, as zeólitas, óxidos de metal alcalino e alcalinos terrosos, polímeros com catalisadores suportados, etc. Esses tipos de catalisadores poderiam minimizar alguns custos de separação e purificação dos produtos que seria, reutilizados. Já foram testados complexos organometálicos de alta solubilidade em triglicerídeos (do tipo ácido de Lewis) obtidos com os metais estanho, cádmio, zinco e chumbo, além dos ligantes oxigenados bidentados, como o 3-hidroxi-2-metil-4-pironato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3$) e carboxilatos. Na metanólise do óleo de soja foi verificado que a atividade desses catalisadores está fortemente associada a sua acidez, sendo o sistema mais ativo o $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2 (\text{H}_2\text{O})_2$, obtendo uma fácil separação do biodiesel e da glicerina no final

da reação, sendo que não há, neste caso, reação de hidrólise e nem formação de emulsões (SUAREZ et al., 2007).

A Figura 5 mostra todas as etapas do mecanismo proposto para espécies que contém Sn(II) como sítio ácido de Lewis (Da Silveira Neto et al., 2007). Em resumo, a alcólise do óleo de soja empregando-se o complexo $\text{Sn}(\text{3-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ pode ser explicado da seguinte forma: na presença do metanol, a espécie ativa (5) é formada, a qual permite a coordenação do grupo carbonila do triglicerídeo (6). Essa coordenação aumenta a polarização natural da carbonila do composto, facilitando assim o ataque nucleofílico pelo álcool (7) e fornecendo, dessa forma, o éster metílico desejado juntamente com a espécie ativa que iniciam novamente o ciclo.

Figura 5 - Ciclo catalítico proposto para o complexo $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$



Fonte: Da Silveira Neto et al., 2007.

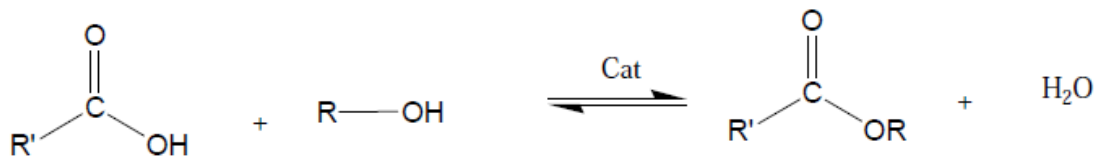
Estudos de nosso grupo de pesquisa têm demonstrado que complexos de Sn (IV) são ativos em reações de transesterificação para a metanólise do óleo de soja em diferentes tempos de reações, temperaturas, quantidades de catalisadores e diferentes reatores. Foi

demonstrado que as estruturas químicas desses sistemas catalíticos exercem influência importante sobre a reação de transesterificação, modificando a solubilidade do meio e/ou acidez de Lewis do centro metálico e a ordem de reatividade, em termos de rendimentos em ésteres metílicos de ácidos graxos, foi a seguinte: dibutildilaurato de estanho > óxido de dibutilestanho > ácido butilestanóico. A utilização de reatores fechados mostrou-se muito promissora e tais sistemas catalíticos puderam ser empregados com diferentes tipos de alcoóis, com resultados satisfatórios (FERREIRA et al., 2007, MENDONÇA et al., 2009, SERRA et al, 2011).

4 ESTERIFICAÇÃO DE ÀCIDOS GRAXOS.

A reação de esterificação consiste na obtenção de ésteres a partir da reação de um ácido graxo e um álcool de cadeia curta, podendo ser um etanol ou metanol, com formação de água como subproduto (Figura 6). A reação de esterificação pode ser catalisada por catalisadores de Brønsted ou de Lewis, além de enzimas (Cardoso, 2008).

Figura 6 - Esterificação de ácidos graxos

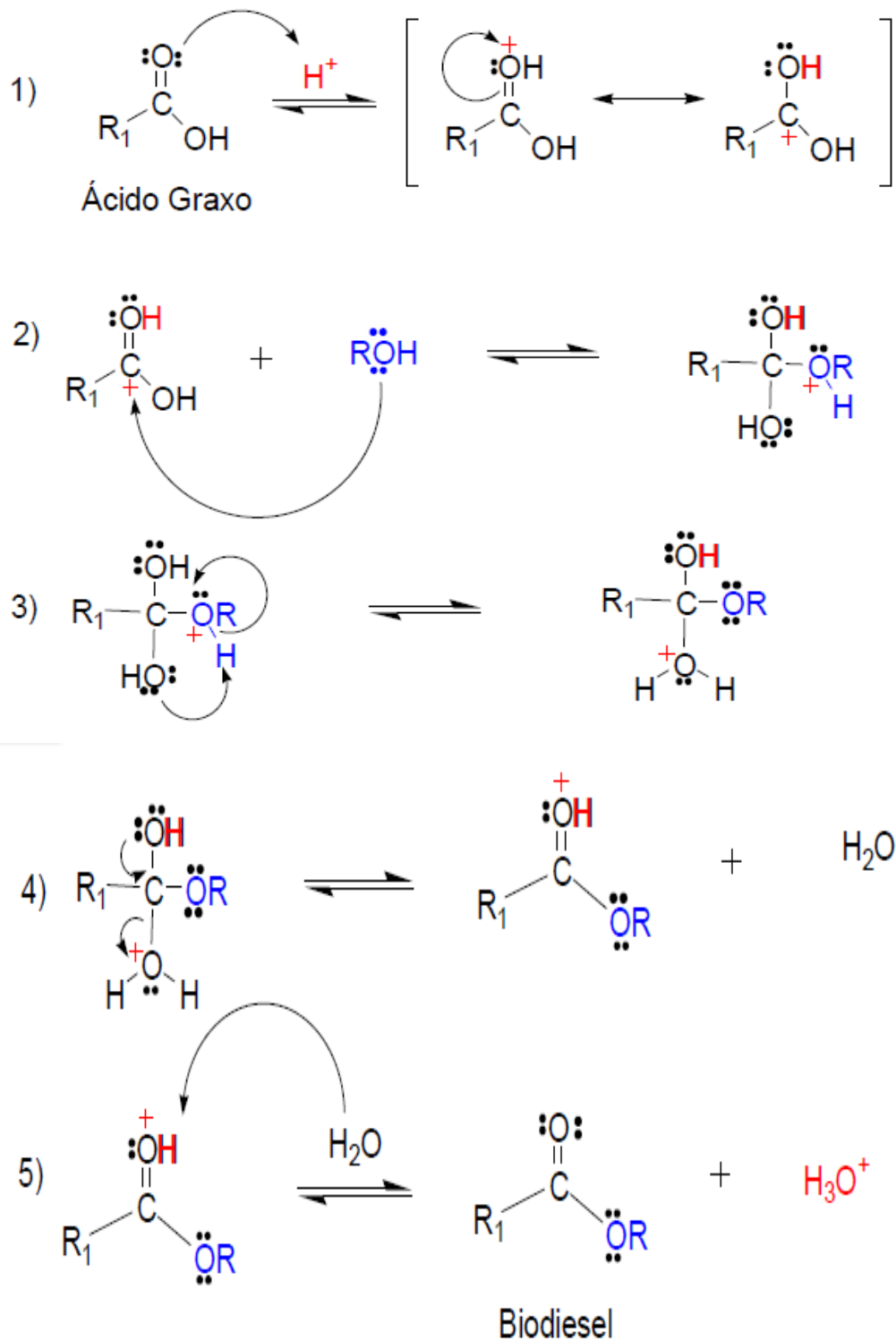


Fonte: Cardoso, 2008.

A reação de esterificação é um processo reversível pois o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) quanto a reação inversa (hidrólise do éster). Logo, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem ser utilizados dois métodos: remoção de um dos produtos (de preferência a água) ou utilizar um excesso de reagente, neste caso o álcool (Neves, 2008).

Nesse tipo de reação o ácido carboxílico é protonado por um ácido de Bronsted, e há o ataque nucleofílico do álcool na carbonila, formando um intermediário tetraédrico que em seguida sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água e formando uma molécula de éster, como é mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Brönsted.



Fonte: Lima, 2007.

A taxa de conversão do ácido graxo depende diretamente da maneira como a reação será conduzida, bem como as condições do processo. Logo, a reação de esterificação será

influenciada por vários fatores que incluem a qualidade da matéria prima, temperatura reacional, razão molar álcool/ácido graxo e concentração de catalisador (Lima, 2007).

A esterificação pode ser utilizada para aumentar o rendimento de ésteres, quando óleo ou a gordura apresentam acidez alta. Neste caso, o processo pode estar relacionado a uma etapa de pré-neutralização para a remoção de resíduos de ácidos graxos livres (Silva, 2008).

5 ROTA ETÍLICA VERSUS ROTA METÍLICA

Como já foi mencionada anteriormente, a reação de transesterificação podem usar diferentes tipos de álcool, sendo que os mais usados são o metanol e o etanol.

Em muitos países, o álcool mais usado é o metanol. Esse tipo de álcool é obtido por fontes fósseis, por meio de gás de síntese tendo como origem o metano. O metanol em quantidades menores pode ser obtido pela destilação seca da madeira, mais isso agrediria o meio ambiente, causando a devastação das florestas. Vale lembrar que o metanol é muito tóxico trazendo malefícios a saúde, podendo causar cegueira, câncer, etc. O Brasil não é auto-suficiente na produção do metanol e o importa de outros países, mas não para uso direto como combustível. Além disso, o preço do metanol é quase a metade do preço do etanol.

Por outro lado, o etanol apresenta uma grande vantagem, pois ele não é tóxico, é biodegradável e é produzido a partir de fontes renováveis. O Brasil é um grande produtor de etanol, produzindo anualmente cerca de 12 milhões de litros (NOGUEIRA et al., 2003). O biodiesel produzido com este álcool contém um maior índice de cetano e maior lubricidade, se comparado ao biodiesel metílico.

Os equipamentos de processo da planta metílica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para rota etílica, com a mesma produtividade e qualidade. Além disso, a transesterificação utilizando o etanol é mais trabalhosa, pois o uso deste álcool, ainda que anidro, implica em problemas na separação da glicerina do meio reacional. Quanto às dificuldades na separação das fases em reações que empregam etanol na síntese do biodiesel, as mesmas podem ser contornadas por ajustes nas condições reacionais.

6 PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos serão realizados com a utilização dos reagentes apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.

Reagentes	Pureza	Fornecedor
Etanol	P.A	Dinâmica
Ácido butilestanóico (IV)	>95% mínimo 55% Sn	Atochem
Óxido de dibutil estanho (IV)	>98% mínimo 47% Sn	Atochem
Dibutil Dilaurato de estanho (IV)	>98% mínimo 18% Sn	Miracema- Nuodex
Hexano	> 98,5 %	Dinâmica
Trioctanoato de glicerina (Tricaprilina)	> 99 %	Sigma
Sulfato de magnésio anidro	98%	Vetec
Óleo de soja	Refinado	Bunge Alimentos

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

6.1 Caracterizações dos catalisadores

Os catalisadores óxido de dibutil estanho e ácido butilestanóico foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho a partir da amostra em pó. Já o DBTDL, que é líquido, foi analisado empregando um filme líquido utilizando janelas de KBr.

Os espectros na região do infravermelho médio (FTIR) foram obtidos num espectrofotômetro da marca VARIAN 660IR (Figura 8), utilizando:

- (i) Método de transmissão empregando janela de KBr para amostras líquidas;
- (ii) Método de transmissão por ATR (Reflexão total atenuada no infravermelho) para as amostras sólidas.

Os espectros apresentados são resultado da média de 32 varreduras numa resolução de 4 cm^{-1} .

Figura 8 – Espectrofotômetro de infravermelho por transformadas de Fourier



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

6.2 Reatores.

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de reatores, o RP e o RVCR. O reator RP (figura 9) é feito de aço inox– RP (vaso fechado) de 200 mL. O mesmo está acoplado a um manômetro. O equipamento foi colocado diretamente na chapa aquecedora juntamente a um controlador automático de temperatura (termômetro). Em seguida deixamos sob agitação magnética a uma temperatura e tempo determinado.

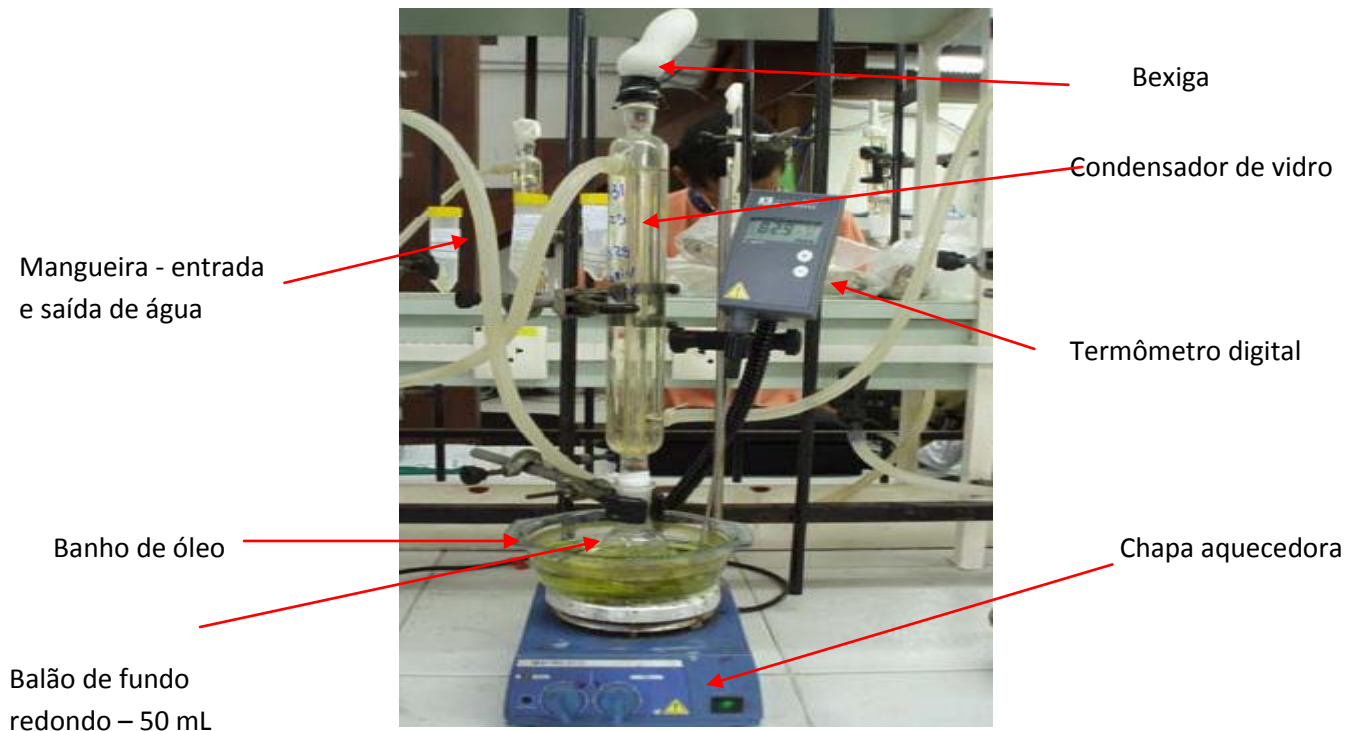
Figura 9 - Reator de aço inox (RP).



Fonte: SERRA et al., 2010.

Também utilizamos o reator de vidro acoplado a um condensador de refluxo (RVCR), conforme a Figura 10. Este tipo de reator é composto de um balão de vidro (aproximadamente 50 mL), onde o mesmo é imerso diretamente num banho de óleo a uma temperatura controlada (aproximadamente 80°C – temperatura que o álcool entra em ebulição e que no sistema reacional fica em refluxo).

Figura 10 - Reator de vidro acoplado a um condensador de refluxo (RVCR)



Fonte: SERRA et al., 2010.

6.3 reações de transesterificação e caracterização dos produtos obtidos.

6.3.1 Experimentos catalíticos.

Os experimentos foram realizados em reator de batelada, usando uma concentração molar de 400:100: 1 para o álcool, óleo vegetal e para o catalisador, respectivamente.

Os óleos vegetais de soja (0,01 mol) foram transesterificados na presença de álcool (0,04 mol) e dos catalisadores (10^{-4} mol) com agitação magnética (aproximadamente 1000 rpm) durante o tempo de reação determinado. Os tempos de reação estão variando de 1 hora a 10 horas. As temperaturas empregadas são 80°C e 120°C, com exceção de alguns experimentos nos quais a reação ocorreu na ebulição do álcool (80°C), ou seja, em condições de refluxo.

O produto obtido foi lavado com água destilada e centrifugado durante 5 minutos numa rotação de 2500 rpm.

Esse processo de lavagem e centrifugação foi repetido duas vezes. Após ser lavada e centrifugada a mistura reacional (fase orgânica) foi transferida para um recipiente adequado e estocado com um agente dessecante (sulfato de magnésio anidro). Depois desse tratamento, a amostra foi analisada em cromatografia gasosa (CG).

6.3.2 Preparo do Biodiesel padrão para a injeção na cromatografia gasosa

Primeiramente foi preparado um biodiesel padrão de óleo de soja para que fosse obtido um fator resposta para as análises dos ésteres sintetizados e analisados no C.G. Nesta síntese do biodiesel padrão do óleo de soja utilizamos uma razão molar de 600:100: 20, para óleo de soja, álcool etílico e o etóxido de sódio, respectivamente. Esta reação foi realizada a uma temperatura de 65°C durante 1 hora. O sistema reacional foi realizado em um reator de vidro acoplado a um condensador de refluxo, juntamente com um balão de vidro equipado com um agitador magnético. A temperatura do sistema reacional foi controlada por um termômetro digital. Após o fim da reação, o “biodiesel padrão” foi colocado em um recipiente adequado e nele foi adicionada água destilada. A mistura reacional foi centrifugada durante 5 minutos a 2500 rpm. Esse processo de lavagem e centrifugação foi repetido por duas vezes.

Em seguida a mistura reacional foi transferida para um frasco adequado e estocada com agente dessecante sulfato de magnésio anidro.

6.3.3 Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica empregada para separar compostos que podem ser vaporizados sem decomposição. Os produtos obtidos na reação de transesterificação foram analisados em cromatografia gasosa e o instrumento empregado nesta análise foi o VARIAN CP-3800 CG equipado por um sistema de injeção capilar operando a 240°C, razão de split 80:1 e volume da amostra de 1 µL. Foi empregada uma coluna capilar apolar VF-1 ms (Factor Four) com 2,2 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme com 0,25 µm de espessura. A programação da temperatura no equipamento foi: temperatura inicial: 50°C (1 min); aquecimento de 50°C até 180°C, a uma taxa de 15°C/min; aquecimento de 180 °C até 230°C, a uma taxa de 7°C/min; aquecimento de 230°C até 340°C, a uma taxa de 30°C/min. O equipamento estava equipado com um detector de ionização de chama (FID) operando a 250°C. O trioctanoato de glicerila (tricapilina) foi usado como padrão interno e o gás Hidrogênio, de alta pureza (99,95%) foi usado como gás de arraste.

6.3.4 Preparo da solução do padrão interno Trioctanoato de glicerila.

Para a adição do padrão interno trioctanoato de glicerila nas amostras provenientes da etanolise do óleo de soja preparou-se uma solução de trioctanoato de glicerila concentração igual a 0,08g/mL, empregando hexano como solvente.

6.3.5 Preparo das amostras para a injeção no cromatógrafo.

O rendimento em ésteres de ácidos graxos (% R) foi quantificado na presença de trioctanoato de glicerila, que foi usado como padrão interno. Aproximadamente 0,15g dos produtos obtidos na alcoólise dos óleos vegetais foram pesados em um frasco. Em seguida, adicionou-se a essa massa 1,0 mL de solução de trioctanoato de glicerila (0,08g/mL). Essa solução foi injetada no cromatógrafo e as áreas dos picos dos compostos foram integradas. O rendimento (% de ésteres de ácidos graxos) foi calculado pela seguinte fórmula:

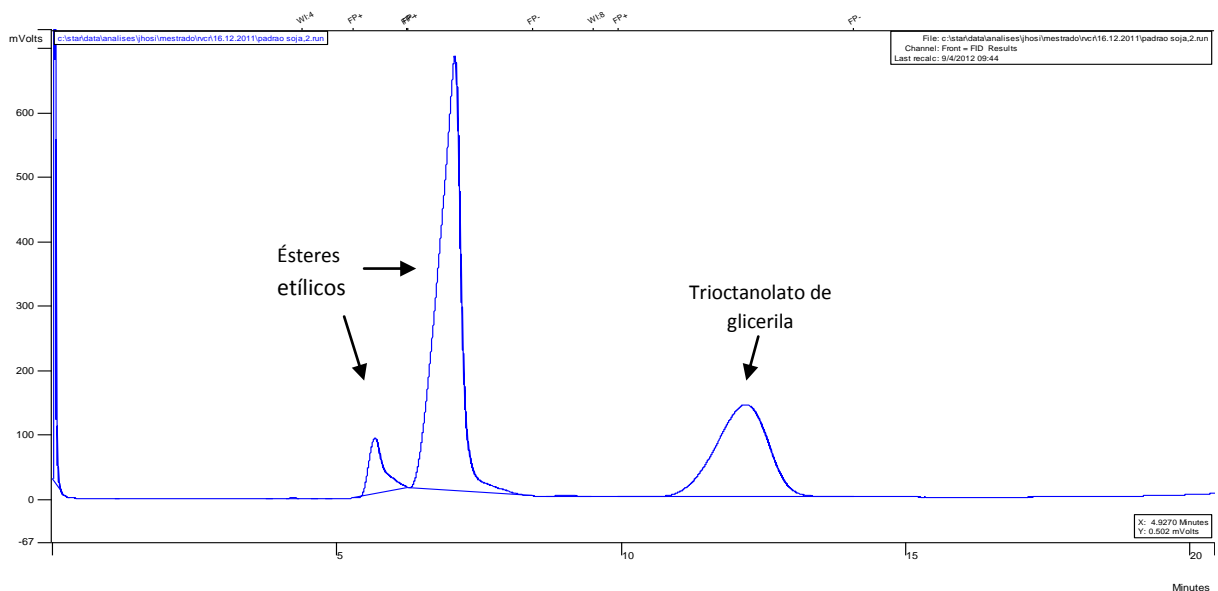
$$\%R = \frac{m_{PI} \times A_S \times F}{A_{PI} \times m_S} \times 100$$

Onde:

- m_{PI} é a massa do padrão interno (0,08g) de trioctanoato de glicerila;L
- A_S é a soma das áreas dos picos referentes aos ésteres contidos na amostra (picos detectados entre 8 min e 13 min);
- F é o fator resposta;
- A_{PI} é a área do pico referente ao padrão interno (trioctanoato de glicerila – pico detectado entre 15 min e 18,5 min);
- m_S é p peso da amostra (0,15g)

A Figura 11 apresenta o cromatograma do biodiesel padrão de soja (item 6.3.2).

Figura 11- Cromatograma de uma amostra de biodiesel de soja empregado como padrão em cromatografia gasosa.



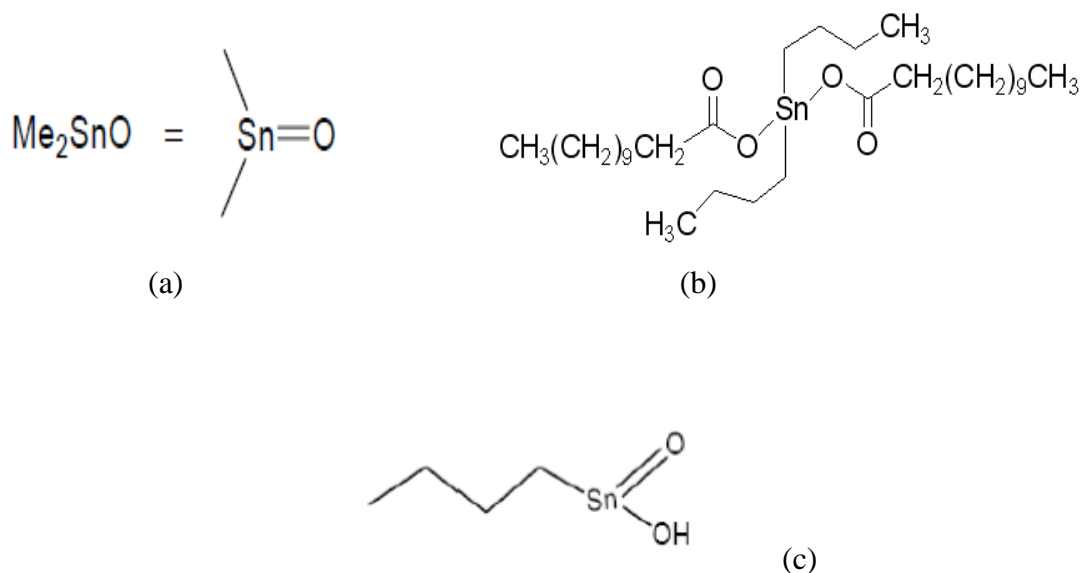
Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Este trabalho visa ampliar a investigação de sistemas ativos para a reação de transesterificação de triglicerídeos utilizando o etanol como agente de alcóólise.

Os catalisadores a base de Sn(IV), cuja estrutura está apresentada na Figura 12, já foram estudadas em nosso grupo de pesquisa em metanólise de triglicerídeos, porém existe interesse em investigar seu comportamento catalítico, de forma sistemática, empregando o etanol como agente de alcóólise.

Figura 12 - Estrutura química dos catalisadores a base de Sn (IV), onde: (a) Óxido de dibutilestanho (IV). (b) Dibutil dilaurato de estanho (IV) e (c) Ácido butilestanóico (IV).



Fonte: MEDEIROS, 2008.

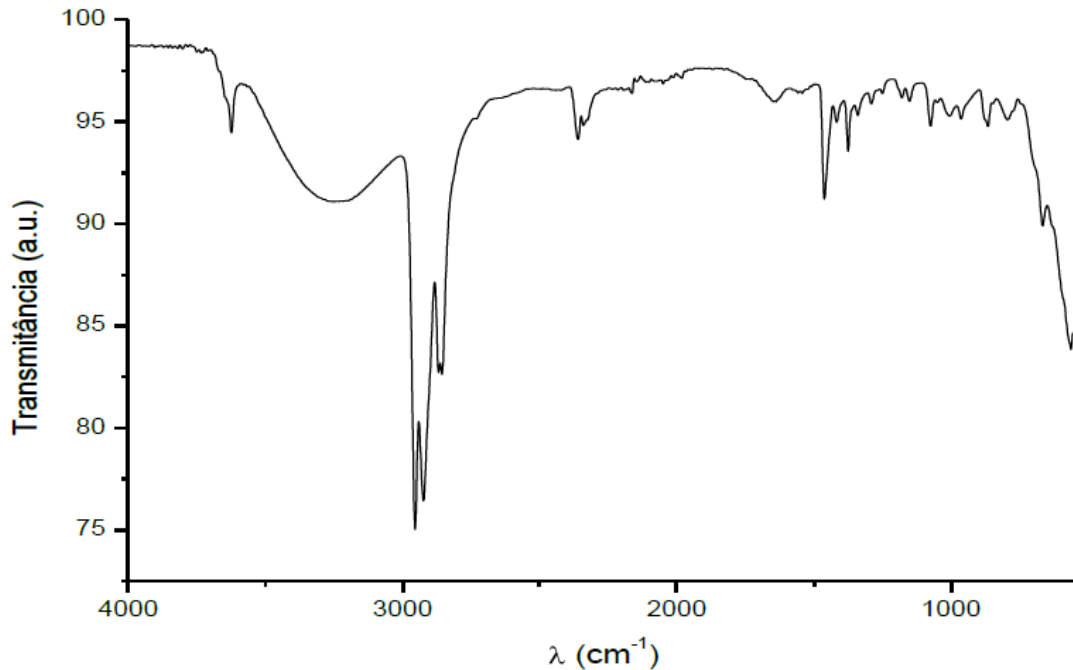
7.1 Caracterização dos catalisadores a Base de Estanho (IV) por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio

Os compostos a base de estanho (IV), tais como o ácido butilestanóico (IV) BTA, óxido dibutilestanho (IV) (DBTO), dibutil dilaurato de estanho (IV) (DBTDL), utilizados como catalisadores foram caracterizados na região do infravermelho médio para confirmar a presença dos grupos presentes em suas estruturas (SERRA, 2010).

A análise do espectro (Figura13) confirmou que o BTA possui carbonos primários (sp^3) e a presença de grupamentos OH. As principais bandas de absorção observadas e suas atribuições são: 3253 cm^{-1} , [v O-H] que estabelece ligação de hidrogênio, 2960 cm^{-1} [ν_{as}

CH₃], 2930 cm⁻¹ [v_{as} CH₂], 2870 cm⁻¹ [v_s CH₃], 2853 cm⁻¹ [v_s CH₂], 1594 cm⁻¹ [v C-C], 1466 cm⁻¹ [σ_s CH₂], 1377 cm⁻¹ [σ_s CH₃] e 550 cm⁻¹ [v_s O-Sn-O] (BARBOSA et.al., 2007).

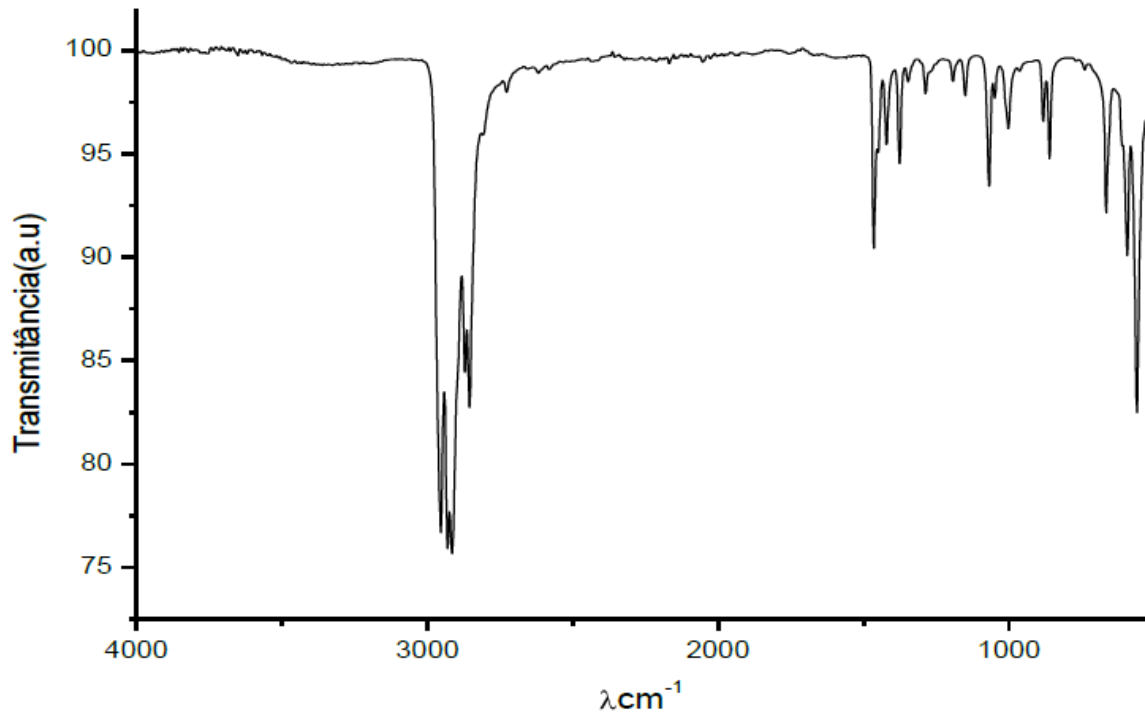
Figura 13- Espectro na região do infravermelho do BTA, obtidos na fase sólida pelo método ATR.



Fonte: SERRA, 2010

Observando o espectro do DBTO (Figura 14) e comparando ao espectro do BTA, observamos que devido ao fato do DBTO possuir uma cadeia alquílica a mais, da mesma forma, coordenada ao estanho, as bandas de vibração referentes à deformação angular aparecem mais intensas, e a ausência da hidroxila causa o desaparecimento da banda de estiramento O-H. As principais bandas observadas e suas atribuições são: 2690 cm⁻¹ [v_{as} CH₃], 2930 cm⁻¹ [v_{as} CH₂], 2870 cm⁻¹ [v_s CH₃], 2853 cm⁻¹ [v_s CH₂], 1594 cm⁻¹ [v C-C], 1466 cm⁻¹ [σ_s CH₂], 1377 cm⁻¹ [σ_s CH₃] e 553 cm⁻¹ [v_s O-Sn-O] (BARBOSA et al., 2007).

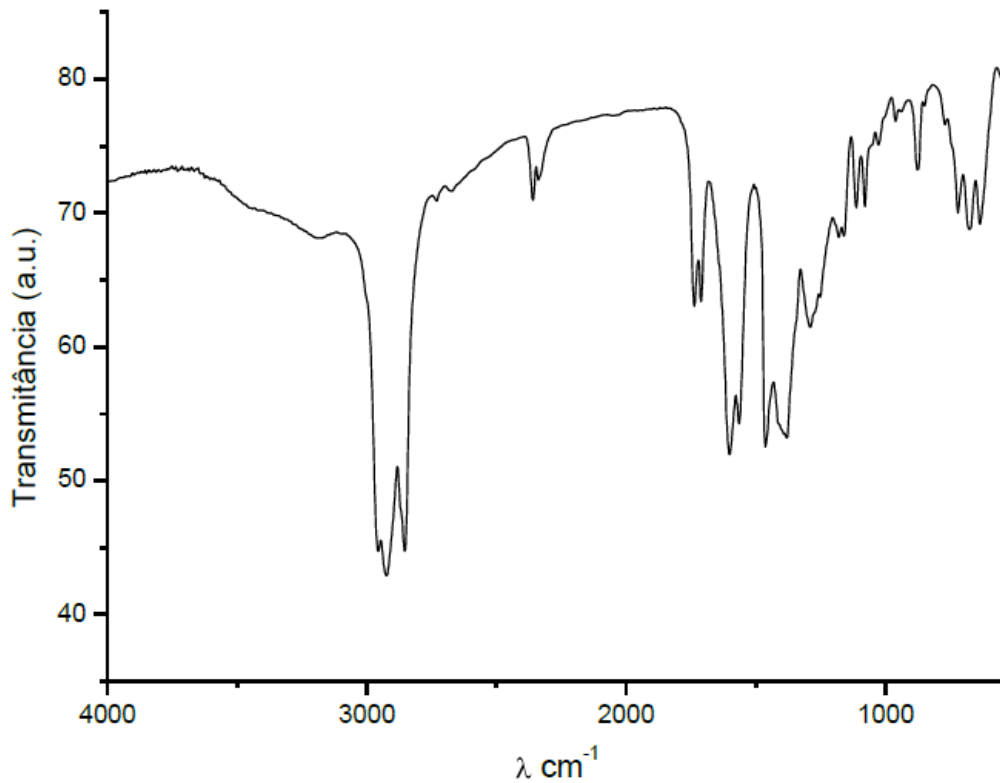
Figura 14 - Espectro na região do infravermelho do DBTO, obtidos na fase sólida pelo método ATR.



Fonte: SERRA, 2010.

Analisando o espectro de DBTDL (Figura 15) observamos o mesmo possui cadeias alquílicas longas e as bandas de vibração referentes á deformação assimétrica do CH_2 [$\sigma_{\text{as}} \text{CH}_2$] normalmente é observada em cadeias lineares acima de 7 carbonos, que aparecem no seu espectro a 719 cm^{-1} . As principais bandas de absorção observadas e suas atribuições são: 2690 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$], 2930 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$], 2870 cm^{-1} [$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$], 2853 cm^{-1} [$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$], 1594 cm^{-1} [$\nu \text{ C-C}$], 1377 cm^{-1} [$\sigma_{\text{s}} \text{CH}_3$], 1069 cm^{-1} [$\nu \text{ C-O}$], 911 cm^{-1} [$\nu \text{ C-O}$] e 719 cm^{-1} [$\rho_{\text{as}} \text{CH}_2$] (BARBOSA et al., 2007).

Figura 15 - Espectro na região do infravermelho do DBTDL obtidos por transmissão



Fonte: SERRA, 2010.

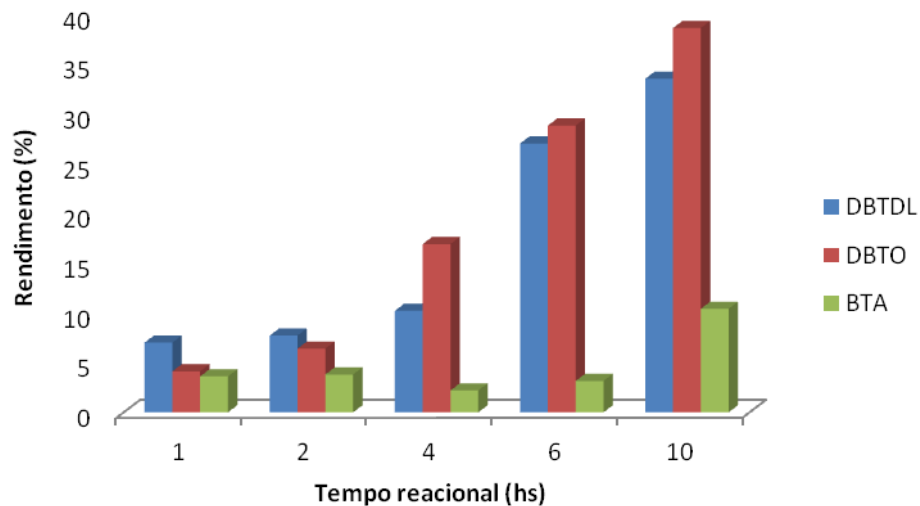
Alguns estudos na nossa equipe de pesquisa mostraram a eficiência da família de catalisadores a base de estanho (IV) está ligada a sua composição química e solubilidade no meio reacional e que o efeito da temperatura sobre o rendimento está relacionado ao aumento da solubilidade dos catalisadores no meio reacional (MEDEIROS, et al., 2008). A fim de esclarecer o efeito da composição química sobre a atividade catalítica dos catalisadores a base de estanho (IV), investigamos o desempenho dos catalisadores ácido butilestanóico, dibutil dilaurato de estanho e óxido de dibutil estanho na etanólise do óleo de soja, em diferentes tempos e temperaturas reacionais.

7.2 Reações de transesterificação sob condições de refluxo

A fim de verificar os rendimentos reacionais sob condições de refluxo, foram realizadas reações em diferentes tempos reacionais (1, 2, 4, 6 e 10 horas) a uma temperatura de 80°C (na qual o etanol entra em refluxo). Os catalisadores utilizados foram os mesmos citados anteriormente, todos à base de estanho (IV). A razão molar para este tipo de reação foi de 400:100:1 para etanol, óleo de soja e catalisador, respectivamente.

Os resultados de rendimento (%) em biodiesel formado estão apresentados na Figura 16.

Figura 16 - Rendimento em FAMES (%) obtidos por etanólise do óleo de soja empregando o reator de vidro acoplado ao condensador sobre refluxo.

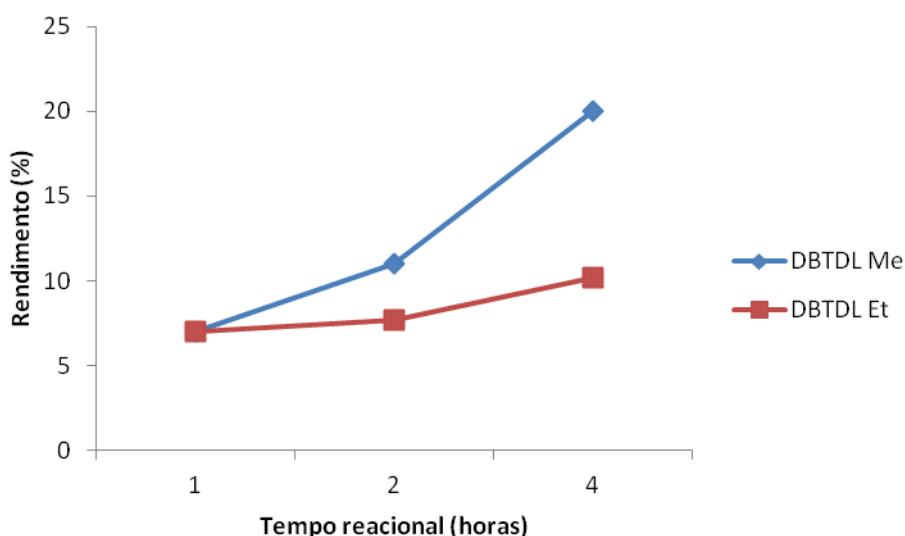


Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Observa-se que a princípio, em 1 e 2 horas de reação, o catalisador dibutil dilaurato de estanho (DBDTL) é o mais reativo. Porém, com o aumento do tempo reacional, o catalisador óxido dibutilestanho (DBTO) apresentou uma maior reatividade, apresentando o melhor rendimento comparativamente aos demais. O catalisador ácido butilestanóico (BTA) mostrou-se o menos ativo e tal comportamento pode estar relacionado a efeitos eletrônicos.

Para fins de comparação, na Figura 17, podemos verificar os rendimentos obtidos empregando o catalisador DBTDL utilizando o álcool metílico versus álcool etílico. Os dados da transesterificação realizada na presença de metanol são oriundos de trabalhos anteriores de nosso grupo de pesquisa (SERRA, 2010).

Figura 17 - Rendimento em FAMES (%) obtidos por metanólise (Me) e etanólise (Et) do óleo de soja empregando o reator de vidro acoplado ao condensador sobre refluxo.



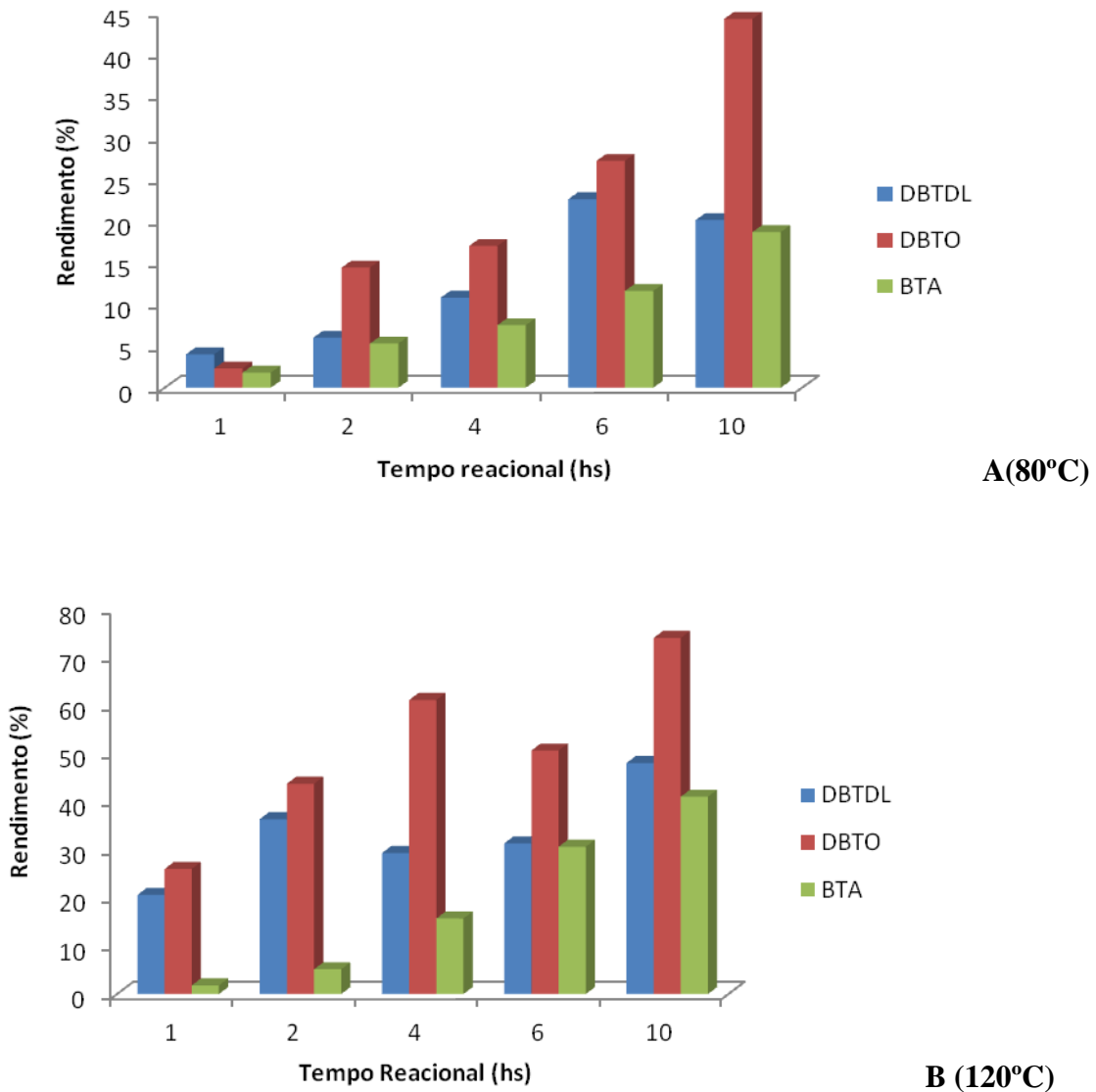
Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Pela análise dos resultados é possível observar uma reatividade inferior para as reações realizadas na presença do etanol. Tal observação pode ser justificada pelo fato de que, na etapa do ataque nucleofílico, necessária para a formação do monoéster, o etanol é menos reativo (menos nucleofílico), considerando o mecanismo proposto para transesterificação na presença de espécies exibindo sítios ácidos de Lewis (Da Silveira Neto et al., 2007).

7.3 Reações de transesterificação empregando reator fechado

Em função dos baixos rendimentos observados sob condições de refluxo, os sistemas catalíticos foram testados em condições reacionais mais severas. Para tanto foi utilizado um reator fechado, em duas temperaturas distintas: 80°C e 120°C. Os tempos reacionais empregados foram de 1 à 10 horas de reação. A razão molar para a reação foi de 400:100:1 para etanol, óleo de soja e catalisador, respectivamente. Os rendimentos reacionais foram analisados por cromatografia gasosa. A Figura 18 apresenta os rendimentos obtidos nas condições mencionadas acima.

Figura 18 - Rendimento em FAMES (%) obtidos por etanólise do óleo de soja empregando o reator fechado a 80°C (A) e 120°C(B)



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Do mesmo modo que observado no caso das reações realizadas sob condições de refluxo, para este tipo de reator as reações realizadas em presença do catalisador DBTO apresentaram melhores rendimentos, seguido por aquelas realizadas empregando o DBTDL. O catalisador BTA teve baixos rendimentos inferiores aos demais.

Quando se compara as reações conduzidas em condições de refluxo (RVCR) e àquelas conduzidas em reator fechado (RP), observa-se que melhores rendimentos são obtidos nas condições mais energicas. Essa diferença entre os dois sistemas reacionais pode estar

relacionada com o equilíbrio de fase estabelecido dentro do reator, afetando a concentração de álcool no meio reacional. Também observamos a influência da temperatura sobre os rendimentos, pois quanto maior a temperatura maiores foram os rendimentos. Um excesso de álcool é desejável na reação de transesterificação, deslocando o equilíbrio reacional no sentido dos produtos e aumentando a produção de ésteres alquílicos. Dados de nosso grupo de pesquisa recentemente publicados (MENDONÇA et al., 2009) mostraram que usando o sistema sob refluxo, a concentração de metanol na fase líquida é, em média, 3 vezes mais baixa que os observados empregando reator fechado (Tabela 2).

Tabela 2. Concentração de metanol na fase líquida, no RVCR e RP.

Reator	Concentração de metanol na fase líquida (% em massa)
RVCR	35 ^a
RP	96 ^b

Fonte: PENG et al., 1979 .

Nota:

Condições reacionais: relação molar MeOH : óleo : catalisador = 400:100:1; agitação magnética constante = 1000 rpm, temperatura = 80°C. A pressão parcial de vapor do metanol, nessa condição, no RP é de 0,078 MPa.

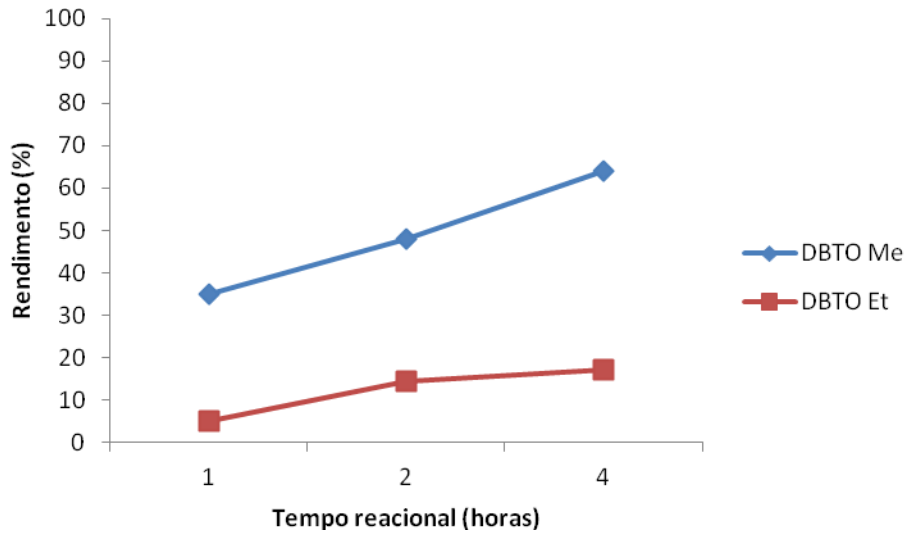
^a Determinado experimentalmente

^b Calculado usando a equação de estado de Peng-Robinson

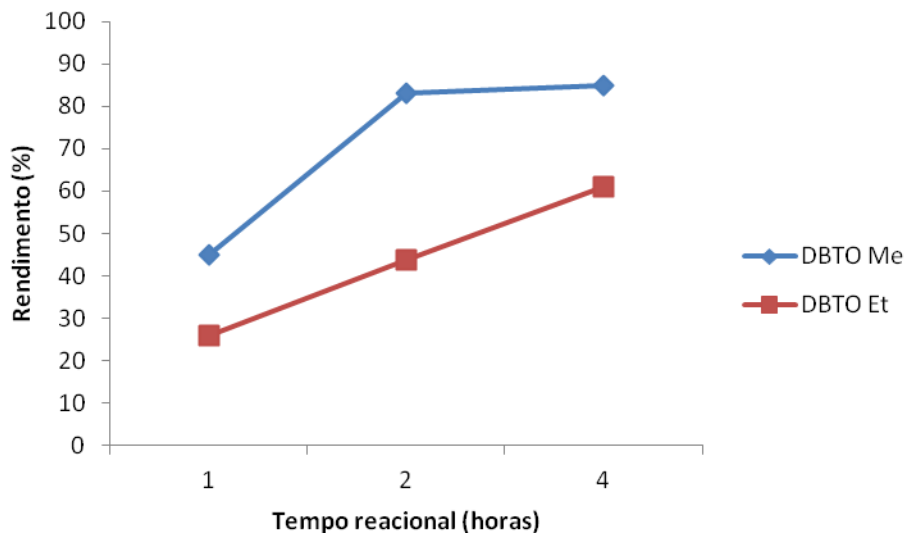
Além disso, empregando o RP e comparando-se as duas temperaturas, observa-se que a 120°C maiores rendimentos são obtidos, indicando que fatores como temperatura e solubilidade têm influência significativa nesse tipo de sistema (MENDONÇA et al., 2009). Complexos de estanho têm tendência a formar oligômeros (ELSCHENBROICH, 2006) e, provavelmente, com o aumento de temperatura a forma molecular seja gerada, disponibilizando de maneira adequada a espécie para participar da reação catalítica.

Aqui novamente, a título de comparação nas condições mais severas de reação, na Figura 19, podemos verificar os rendimentos obtidos empregando o catalisador DBTO utilizando o álcool metílico versus álcool etílico. Os dados da transesterificação realizada na presença de metanol são oriundos de trabalhos anteriores de nosso grupo de pesquisa (SERRA, 2010).

Figura 19 - Rendimento em FAMES (%) obtidos por metanólise (Me) e etanólise (Et) do óleo de soja empregando o reator fechado



A (80°C)



B (120°C)

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Confirmando o observado sob condições de refluxo, é possível constatar uma reatividade inferior para as reações realizadas na presença de etanol. A observação de que na etapa do ataque nucleofílico, necessária para a formação do monoéster, o etanol é menos reativo (menos nucleofílico), é válida da mesma forma para esse caso.

8. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram selecionados três tipos de catalisadores em etanólise do óleo de soja empregando um reator operando em condições de refluxo e um reator fechado. Em todas as condições testadas a seguinte ordem de reatividade pode ser estabelecida: DBTO > DBTDL > BTA. Tal ordem deve estar ligada à acidez de Lewis das espécies empregadas e estudos estão em andamento a fim de determinar essa acidez.

Verificou-se também que todos os experimentos realizados no reator fechado apresentaram rendimentos superiores comparados ao reator operando em condições de refluxo.

Nas reações conduzidas na presença do etanol, foram obtidos rendimentos inferiores, comparativamente ao metanol.

REFERÊNCIAS

- ABREU, F.R.; LIMA, D.G.;E.H.; et al.;2003. “New Metal Catalysts for Soybean Oil Transesterification”. **Journal of the American Oil Chemists. Soc.** V. 80, n. 6, pp. 601-604.
- ABREU, F.R.; LIMA, D.G.; HAMÚ, et al.; 2004. ”Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols”. **Journal of Molecular Catalysis A Chem.**v. 209. pp. 29-33.
- ALENCAR, J.W.; ALVES, P.B.; CRAVEIRO, A.A.. et al.; 1983 “Pyrolysis of tropical vegetable oils”, **Journal Agric. Food Chem.** v.31 n. 6, pp. 1268–1270.
- A.W. SCHWA, G.J.DYKSTRA, E.SELKE, S.C.SORENSEN, E.H.PRYDE. **Journal Am. Oil Chem.** 1988. Soc. 65, 1781.
- A.STREITWIESER, C.H.HEATHCOCK, E.M.KOSOWER; **Introduction to Organic Chemistry**, 4^aed., Macmillan, New York. 1992.
- BAJAJ, P.; KULKARINI, M.G.; BAKHSHI, N.N.; 1979. “Aromatic aliphatic copolyesters – I. Synthesis and characterization”. **European Polymer Journal.** v.15, pp.1083-1088.
- BARBOSA, L.C A.; **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos.** Viçosa: Ed.UFV. 2007.
- BIODIESEL BRASIL, **Portal de Informações sobre Biodiesel**, Disponível em <<http://www.biodieselbrasil.com.br>>. Acesso em 19 mar. 2011.
- CARDOSO, A. L. **Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisados por ácidos de Lewis e de Brønsted para a produção de biodiesel.** Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 2008.
- DORADO, M.P. AMAL.J.M.; GÓMEZ,J.GIL,A.;LOPEZ.F.J; **J.Trans. ASAE.** Ano: 2002, 45, 519.
- DUMN, D. O.; **J. Am. Oil Chem. Soc.** 2002, 79, 915.
- ELSCHENBROICH C. **Organometallics**, 3rd edn, Weinheim, Germany: Wiley-VCH; 2006.
- G.KILDIRAN, SO.YUCEL,S.TURKAY; **J. Am. Oil Chem. Soc.** 73 (1996) 225.
- G. VICENT, M. MARTÍNEZ, J. ARACIL; **Bioresour. Technol.** 92 (2004) 297.
- HASS, M. J.; SCOTT, K. M.; MARMER, W. N., FOGLIA, T. A.; **J. Am. Oil Chem. Soc.** 2004, 81, 83.
- HASS, M. J.; SCOTT, K. M.; ALLEMAN, T. L.; MCCORMICK, R.L.; **Energy Fuels** 2001, 15, 1207.

J.B. ANDRADE, A.C. PINTO, L.L.N. GUARIEIRO, M.J.C. REZENDE, N.M. RIBEIRO, E.A. TORRES, W.A. LOPES, P.A.P. PEREIRA; J. BRAZ. **Chem. Soc.** 16 (2005) 1313.

KNOTHE, G; DUNN, R. O. AND BAGBY, M. O. “Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels” **NBB**, 1999.

KNOTHE, GERHARD, et al, **Manual do Biodiesel**, São Paulo 2006. Edgard Blucher.

KHALIL, C. N. “**As tecnologias de produção de biodiesel**”. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior-MDIC/Instituto Euvaldo Lodi-IEL/Núcleo Central. Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior-14: O Futuro da Indústria: Biodiesel, 2006. pp. 83-9.

MEDEIROS, Daniel Ribeiro. “**Emprego de catalisadores de estanho (IV) em reações de Transesterificação: obtenção de biodiesel**”. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió. 2008.

MENDONÇA, D. R.; SILVA, J. P. V.; AIMEIDA, R. M.; WOLF, C. R.; . MENEGHETTI, M. R. ; MENEGHETTI, S. M. P.; “Transesterification of soybean oil in the presence of diverse alcoholysis agents and Sn(IV) organometallic complexes as catalysts, employing two different types of reactors”. **Applied Catalysis A: General** 365 (2009) p.105–109.

NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZUCO, L. M.; **Biotechnologia Ciência & Desenvolvimento**. 2001. pp. 19- 28.

NEVES, A. A. “**Avaliação do aproveitamento de óleos alimentares usados para a produção de biodiesel na área metropolitana do Porto**”. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade do Porto. Porto, 2008.

NOGUEIRA L. A. H. “Biodiesel: barreiras a superar.” Câmara dos Deputados - **Videoconferência O Biodiesel e a Inclusão Social**, 2003.

PLÁ, J. A. Histórico do biodiesel e suas perspectivas. Julho de 2003. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/decon/hp/publionline/textosprofessores/pla/biodiesel.pdf>> acesso em 19 de mar. 2011.

PETROBIO. Indústria e Comércio de Equipamentos e Processos Para Biodiesel Ltda. Biodiesel: Aspectos Atuais e Viabilidade de Aplicação. Disponível em: <http://www.petrobio.com.br/downloads/Biodiesel_Aspectos_Gerais.pdf>. Acesso em 17 jun. 2010.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; de ANDRADE, J. B.; **J. Braz. Chem. Soc.** 2005, 16, 1313.

PENG, D.Y.: ROBSON, D.B. “A new two-constant equation of state”. **Ind Eng. Chem. Fundam.**, v.15, p.59-64, 1976.

R.M. VARGAS, R. SERCHELI, U. SCHUCHARDTS; J. BRAZ. **Chem. Soc.** 9 (1998) 1999.

ROSA, L.P. et al., Geração de Energia a partir de Resíduos Sólidos Urbanos e Óleos Vegetais. In: TOLMASQUIM, M.T (Coord) Fontes Alternativas de Energia no Brasil - CENERGIA. 1ª Ed. **Editora Interciência**. 2003. p. 515.

SERRA, Tatiana Maciel. “**Desenvolvimento de Catalisadores a base de Estanho (IV), para a Produção de Ésteres Metálicos de Ácidos Graxos, Via Transesterificação e Esterificação**”. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

Serra, Tatiana M. ; de Mendonça, Daniel R. ; da Silva, Jhosianna P.V. ; Meneghetti, Mario R.; Plentz Meneghetti, Simoni M. . Comparison of soybean oil and castor oil methanolysis in the presence of tin(IV) complexes. **Fuel (Guildford)**, v. 90, p. 2203-2206, 2011.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI,S.M.P.; MENEGHETTI, M.R. e WOLF,C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **QuímicaNova**, v. 30, p. 667-676, 2007.

SHARMA, Y. C.; SINGHS, B.; UPADHYAV, S. N.; Fuel 2008, 87, 2355; Bondioli, P.; Bella, L. D.; **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** 2005, 107, 153.

VIANNA, F. C. **Análise de Ecoeficiência: Avaliação do Desempenho Econômico-Ambiental do Biodiesel e Petrodiesel**. 2006. 183f. Dissertação (Mestrado em Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo 2006.

WEIEZ PB, HAAG WO, RODEWALD. “Catalytic production of high-grade fuel (gasoline) from biomass compounds by shape-selective catalysis.” **Science**, 1979.

<http://biodieselprojectacores.blogspot.com/2010_10_01_archive.html>. Acesso em 12 mar. 2011.

<<http://www.anp.gov.br>> acesso em 12 de jan. 2012