

UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

**ESTUDO DE COMPLEXOS DE ESTANHO (IV)
CONTENDO LIGANTES ALQUIL, CLORO OU
HIDRÓXIDO EM REAÇÕES DE OBTENÇÃO DE
ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS.**

RAFAEL SARAIVA NUNES

Universidade Federal de Alagoas

**Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 - Maceió-AL**

RAFAEL SARAIVA NUNES

**ESTUDO DE COMPLEXOS DE ESTANHO (IV) CONTENDO LIGANTES ALQUIL,
CLORO OU HIDRÓXIDO EM REAÇÕES DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES
METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química e Biotecnologia
da Universidade Federal de Alagoas como
parte dos requisitos necessários à obtenção
do título de doutor na área de Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Simoni M. Plentz Meneghetti
Coorientadora: Profa. Dra. Rusiene Monteiro de Almeida

**Maceió – AL
2015**

Catlogação na fonte
Universidade Federal de Alagos
Biblioteca Central

N97e Nunes, Rafael Saraiva.
Estudo de complexos de estanho (IV) contendo ligantes ALQUIL,
cloro ou hidróxido em reações de obtenção de ésteres metílicos de ácidos
graxos / Rafael Saraiva Nunes. – Maceió, 2015.
117 f. : il. tabs., grafs.

Orientadora: Simoni Margareth Plentz Meneghetti.
Co-orientadora: Rusiene Monteiro de Almeida.
Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade
Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2015.

Bibliografia: f. 75-85.
Apêndice: f. 84-117

1. Biodiesel - Combustível. 2. Esterificação. 3. Transesterificação. 4. Óleo
de soja – Combustível. 5. Estanho – Compostos complexos. I. Título.

CDU: 66.095



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA




R. 104 Km14, Campus A. C. Saneles
Cidade Universitária, Taboão das Marés
57122-900, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com


FOLHA DE APROVAÇÃO

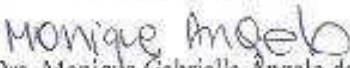
Membros da comissão julgadora da defesa de tese do doutorando **Rafael Saraiva Nunes**, intitulada: "**ESTUDO DE COMPLEXOS DE ESTANHO (IV) CONTENDO LIGANTES ALQUIL, CLORO OU HIDRÓXIDO EM REAÇÕES DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS**", apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 22 de junho de 2015, às 09h, na Sala de Aulas do PPGQB, na Universidade Federal de Alagoas.

COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dra. Simoni Margareti Pientz Meneghetti
Orientadora (PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dra. Ruziene Monteiro de Almeida
Coorientadora (PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Wander Gustavo Botero
(PPGQB/UFAL)


Prof. Dra. Monique Gabriella Angelo da Silva
(PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Vinícius Del Colle
(Química/UFAL - Arapiraca)


Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
(IQ/UnB)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a **Deus**, pela vida, por me amparar nos momentos mais difíceis, me dar força para superar as dificuldades e por estar sempre ao meu lado me guiando e mostrando o caminho certo a seguir.

Agradeço aos meus pais, **Washington Barbosa Nunes** e **Iara Saraiva Nunes**, que foram à base de tudo para mim, apoiando-me nos momentos difíceis com amor, conselhos e sempre me ensinando e incentivando a persistir nos meus objetivos e ajudando a alcançá-los, pois não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida. E ao meu irmãos, **Rebeka Saraiva Nunes** e **Renato Freitas Barbosa Nunes**, pelo carinho, amizade, amor e compreensão.

À toda a minha **família**, pela atenção, incentivo e apoio durante essa minha trajetória.

À minha namorada e companheira **Mariana**, por estar sempre ao meu lado nos momentos mais difíceis sem nunca largar minha mão e me mostrar o verdadeiro significado da palavra amor.

À minha orientadora e amiga, **Prof^a. Dra. Simoni M. Plentz Meneghetti**, por acreditar em mim, pela paciência, dedicação, responsabilidade, por ser exemplo de orientadora e profissional e pela orientação por todos esses anos.

Aos colegas de laboratório **Josy, Mônica, Yari, Fellype Altino, Nilson, Daniela Costa, Filipe Lins, Eid, Adilson (RMN), Felipe Thiago** e **prof. Janaina**, que ajudaram através de palavras construtivas durante o trabalho.

E aos professores **Vinicius Delcolle, Wander Gustavo Botero, Monique Gabriella Angelo da Silva** e **Paulo Anselmo Ziani Suarez** por terem aceitado o convite de participar da comissão julgadora.

"Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá."

(Ayrton Senna)

RESUMO

No intuito de produzir combustíveis alternativos oriundos de recursos renováveis (biomassa) e ambientalmente corretos, foi investigada neste trabalho a atividade catalítica de três complexos organometálicos exibindo caráter ácido de Lewis: *n*-butilclorodihidroxiestanho (BCDH-Sn), *n*-butiltricloroestanho (BTC-Sn) e di *n*-butildicloroestanho (DBDC-Sn). Esses complexos foram testados na metanólise do óleo de soja e na esterificação do ácido oléico visando obtenção de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel). Nos experimentos de metanólise, as reações foram realizadas em um reator de vidro acoplado a um condensador de refluxo ou num reator fechado. As reações foram realizadas em temperaturas de 80 °C, 120 °C e 150 °C, e o tempo reacional variou de 15 min a 10 h. Os produtos reacionais, obtidos por transesterificação, foram analisados por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID). No caso da esterificação do ácido oléico, foram empregadas as mesmas condições da metanólise empregando apenas reator fechado. Nesse caso, a análise do teor de monoéster foi determinada por titulação ácido-base. Para caracterização dos complexos, foram usadas técnicas de espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio. A fim de estabelecer o mecanismo reacional de transesterificação e esterificação, foi realizado um conjunto de reações com acompanhamento por espectroscopia de RMN de ^1H e ^{119}Sn . Na transesterificação, a seqüência em termos de eficiência catalítica foi: BTC-Sn>BCDH-Sn>DBDC-Sn. Já na esterificação, a seqüência foi: BTC-Sn>DBDC-Sn>BCDH-Sn. Essas diferenças reacionais foram atribuídas a fatores como impedimento estéreo, solubilidade do catalisador no meio reacional, interações entre o catalisador e o substrato na reação e força ácida dos catalisadores. Resultados de RMN's de ^1H e ^{119}Sn indicaram que as reações de transesterificação e esterificação usando os 3 complexos organometálicos de estanho ocorrem através de mecanismo ácido-base de Lewis.

Palavras-chave: transesterificação, esterificação, complexos de estanho(IV), biodiesel, óleo de soja, RMN.

ABSTRACT

In order to produce alternative fuels derived from renewable resources (biomass) and environmentally friendly, it was investigated in this work the catalytic activity of three metal complexes showing Lewis acid character: *Butyltin chloride dihydroxide (BCDH-Sn)*, *Butyltintrichloride (BTC-Sn)* and *dibutyltin dichloride (DBDC-Sn)*. These complexes were tested for catalytic soybean oil methanolysis and esterification of oleic acid in order to obtain a mixture of *Fatty Acid Alkyl-Esters*, when it is used as a fuel known as biodiesel. In methanolysis experiments, the reactions were performed in a glass reactor equipped with a reflux condenser or a closed reactor. The reactions were performed at temperatures ranging from 80 ° C, 120 ° C and 150 ° C, and the reaction time ranged from 15 minutes to 10 hours. The reaction products, obtained by transesterification, were analyzed by gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID). In case of esterification of the oleic acid, was subjected to the same conditions of methanolysis using only the closed reactor. In this case, monoester analysis content was determined by acid-base titration. For characterization of catalysts, spectroscopic techniques were used in infrared and nuclear magnetic resonance. To determine reaction mechanism (trans) esterification, a set of reactions were made with subsequent NMR study ^1H and ^{119}Sn . In transesterification, the sequence in terms of catalytic efficiency was: BTC-Sn > BCDH-Sn > DBDC-Sn. In the esterification, the sequence was: BTC-Sn > DBDC-Sn > BCDH-Sn. These reactive differences were attributed to factors such as steric hindrance, catalyst solubility in reaction environment, interactions between the catalyst and substrate reaction and the acid strength of the catalysts. RMN's results of ^1H and ^{119}Sn indicated that the reactions of transesterification and esterification using three organometallic complexes of tin occur through Lewis's acid-base mechanism.

Keywords: transesterification, esterification, tin (IV) complexes, biodiesel, soybean oil, NMR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Moléculas de triacilglicerídeos. (a) triacilglicerídeos contendo um ácido graxo monoinsaturado, (b) triacilglicerídeos composto por ácidos graxos saturados.....	19
Figura 2. Distribuição dos cultivos de soja nas diferentes regiões do Brasil.....	22
Figura 3. Potencialidade nacional para produção e consumo de combustíveis vegetais.....	28
Figura 4. Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (perfil nacional).....	29
Figura 5. Reação de craqueamento.....	30
Figura 6. Reação de esterificação.....	31
Figura 7. Mecanismo de Esterificação com emprego de catalisador ácido de Brønsted.....	31
Figura 8. Equação geral da transesterificação. Em que R', R'', R''' são cadeias carbônicas dos ácidos graxos.....	32
Figura 9. Transesterificação de acilgliceróis: três reações reversíveis e consecutivas, onde R', R'' e R''' representa os grupos alquilas. Tg= Triglicerídeo; Dg= Diglicerídeos; Mg= Monoglicerídeo.....	33
Figura 10. Mecanismo da transesterificação de óleos vegetais catalisada por ácido.....	34
Figura 11. Mecanismo da Reação de Transesterificação dos Óleos Vegetais por Catálise Básica.....	36
Figura 12. Mecanismo Proposto para Transesterificação de Triglicerídeos, Diglicerídeos e Monoglicerídeos e Esterificação de Ácidos Graxos.....	38
Figura 13. Reator de vidro com sistema de refluxo.....	42
Figura 14. Reator fechado de inox com agitação mecânica.....	43
Figura 15. Cromatograma de uma amostra padrão de biodiesel de óleo de soja.....	46
Figura 7 (Apêndice E). Integração do espectro de RMN- ¹ H obtidos com a mistura ácido graxo, metanol deuterado e BTC-Sn antes do aquecimento.....	49
Figura 16. Espectro na região do infravermelho médio do Complexo <i>n</i> -Butiltricloroestanho (BTC-Sn).....	51

Figura 17. Espectro na região do infravermelho médio do Complexo <i>n</i> -Butilclorodihidroxiestanho (BCDH-Sn).....	52
Figura 18. Espectro na Região do Infravermelho Médio do Complexo <i>Di n</i> -butildicloroestanho (DBDC -Sn).....	52
Figura 19. Espectro de RMN ¹ H do BTC-Sn obtido com clorofórmio deuterado.....	55
Figura 20. Espectro de RMN ¹ H do DBDC-Sn obtido com clorofórmio deuterado.....	55
Figura 21. Espectro de RMN ¹ H do BCDH-Sn obtido com clorofórmio deuterado.....	56
Figura 22. Testes catalíticos Usando Reator de Vidro com Condensador de Refluxo. Temperatura: 70°C; razão molar óleo:álcool:catalisador: 400:100:1.....	57
Figura 23. Rendimentos na metanólise do óleo de soja empregando a 80°C, em função do tempo reacional.....	58
Figura 24. Rendimentos na metanólise do óleo de soja empregando a 120°C, em função do tempo reacional.....	59
Figura 25. Rendimentos na metanólise do óleo de soja empregando a 150°C, em função do tempo reacional.....	60
Figura 26. Conversão dos ácidos graxos de soja, por esterificação, empregando a temperatura de 80 °C, em função do tempo reacional.....	61
Figura 27. Conversão dos ácidos graxos de soja, por esterificação, empregando a temperatura de 120 °C, em função do tempo reacional.....	62
Figura 28. Conversão dos ácidos graxos de soja, por esterificação, empregando a temperatura de 150 °C, em função do tempo reacional.....	63
Figura 29. (Trans) esterificação envolvendo complexos de estanho via mecanismo de ácidos de Lewis: A) Ataque nucleofílico intermolecular B) Ataque nucleofílicointramolecular do álcool previamente coordenado ao metal.....	67
Figura 30. (Trans) esterificação envolvendo complexos de estanho via mecanismo de troca/inserção.....	68
Figura 31. Estruturas poliméricas do BTC-Sn.....	71
Figura 32. Estrutura do complexo DBDC-Sn de forma tetraédrica.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Ácidos graxos que ocorrem nos óleos e gorduras.....	20
Tabela 2. Oleaginosas e seus conteúdos de óleo.....	21
Tabela 3. Percentual de ácidos dos óleos de soja.....	23
Tabela 4. Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.....	41
Tabela 5. Composição química, nomenclatura e estrutura molecular dos catalisadores a base de estanho(iv) empregados nas reações.....	50
Tabela 6. Atribuições observadas nos espectros apresentados nas figuras 16, 17 e 18.....	53
Tabela 7. Deslocamentos químicos dos sinais de RMN - ¹ H nos espectros.....	65
Tabela 8. Deslocamentos químicos (δ) do ¹¹⁹ Sn (ppm).....	70

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

ANP: Agência Nacional de Petróleo

CG: Cromatografia a gás

INT: Instituto Nacional de Tecnologia

FAMEs: Fatty acidy methyl esters – steres metlicos de ácidos graxos

PNPB: Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

RMN : Ressonância Magnética Nuclear

R:Rendimento em FAMEs

BCDH-Sn: n-butilclorodihidrxiestanho

BTC-Sn: n-butiltricloroestanho

DBDC –Sn: di n-butildicloroestanho.

CNPE: Conselho Nacional de Políticas Energéticas

Tg=triglicerdeo; dg= diglicerídeos; mg= monoglicerídeo.

FID:detector de ionização de chama

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS:.....	17
2.1. Gerais:.....	17
2.2. Específicos.....	17
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	18
3.1. Óleos e gorduras.....	18
3.1.1. Soja.....	19
3.2. Definições sobre biodiesel.....	24
3.3. Panorama no Brasil.....	25
3.4. Métodos de produção de biodiesel.....	30
3.4.1. Craqueamento	30
3.4.2. Esterificação	30
3.4.3. Transesterificação.....	32
3.4.3.1. Mecanismo de transesterificação em presença de ácidos de Bronsted.....	34
3.4.3.2. Mecanismo de transesterificação em presença de bases de Bronsted.....	34
3.5. Catalisadores a base de estanho.....	36
4. EXPERIMENTAL.....	41
4.1. Reagentes.....	41
4.2. Reatores.....	42
4.2.1. Reator de vidro com sistema de refluxo.....	42
4.2.2. Reator fechado de aço inoxidável.....	43
4.3. Testes catalíticos para o óleo de soja.....	43
4.4. Determinação do rendimento em biodiesel via transesterificação.....	44
4.4.1. Preparo da solução do padrão interno Trioctanoato de Glicerina (Tricaprilina).....	45

4.4.2. Preparo das amostras para injeção no cromatógrafo e cálculo do rendimento do biodiesel.....	45
4.5. Determinação da conversão do ácido oleico via esterificação.....	46
4.6. Caracterização dos Catalisadores.....	47
4.6.1. Caracterização dos Catalisadores por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio	47
4.6.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{119}Sn	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
5.1. Caracterização dos catalisadores usando espectroscopia na região do infravermelho médio.....	51
5.2. Caracterização dos catalisadores empregando ressonância magnética nuclear de hidrogênio e estanho (^1H e ^{119}Sn) usando clorofórmio deuterado como solvente.....	54
5.3. Testes catalíticos de metanólise do óleo de soja.....	56
5.4. Testes catalíticos na esterificação do ácido oleico.....	61
5.5. Avaliação de reações de esterificação e transesterificação por espectroscopia de RMN de ^1H e ^{119}Sn	64
5.6. Considerações Sobre Mecanismos de reações de (trans) esterificação.....	66
5.7. Estudo de reações de esterificação e transesterificação empregando a espectroscopia de RMN ^{119}Sn	69
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	74
7. REFERÊNCIAS	75
8. APÊNDICES	86
Apêndice A: RMN's dos Catalisadores em Clorofórmio Deuterado.....	86
Apêndice B: RMN's dos catalisadores em metanol deuterado.....	89
Apêndice C: RMN's das simulação de reações de transesterificação.....	96
Apêndice D: RMN's das simulações de reações de esterificação.....	102
Apêndice E: Integrações dos RMN ^1H	108
Apêndice F: Estruturas químicas dos complexos dibutil dilaurato de estanho, dibutil diacetato de estanho e dibutil metoxi estanho.....	117

1. INTRODUÇÃO

Mesmo estando em pleno século XXI, cerca de 80% de toda a energia produzida no mundo vem de combustíveis fósseis, fonte não-renovável, tais como carvão, gás natural e petróleo. O aumento do consumo mundial dessas fontes naturais é uma consequência do crescimento das populações urbanas e dos níveis de industrialização, que apesar dos seus benefícios, proporcionam o aumento da emissão de poluentes provenientes da queima de combustíveis fósseis: óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO e NO₂), óxidos de carbono (CO_x) e material particulado em suspensão (FORNARO, 2006; SOUZA, 2007). Além disso, mudanças estão acontecendo no clima, na economia e na sociedade devido à utilização de combustíveis fósseis, o que leva a busca por fontes renováveis e limpas de energia. Dentre essas fontes de energia, se destacam a térmica, nuclear, eólica, fotovoltaica, geotérmica, potencial hídrica, células de combustíveis, biomassa, entre outras. (VASCONCELOS e LIMA, 2010; FERRARI *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Nesse contexto, pesquisas foram incentivadas a fim de produzir combustíveis alternativos oriundos de recursos renováveis e ambientalmente corretos. Os biocombustíveis, por serem produzidos a partir da biomassa, são uma boa alternativa frente aos combustíveis de origem fóssil. Além disso, reduzem significativamente as emissões de óxidos de carbono e óxidos de enxofre. O biodiesel pode ser preparado a partir da transesterificação de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal ou da esterificação de ácidos graxos, enquanto o bio-óleo pode ser obtido por craqueamento (SUAREZ e MENEGETTI, 2007).

Muitos estudos têm sido realizados para o desenvolvimento de catalisadores alternativos homogêneos ou heterogêneos de transesterificação e/ou esterificação, que sejam eficientes e seletivos para a produção de biodiesel (GERIS, 2007; DI SERIO, 2006). Devido a importante atividade catalítica exibida por compostos à base de estanho (IV) em reações de policondensação, poliesterificação e transesterificação para a obtenção de polímeros e intermediários (LEE *et al.*, 2003; SIDDARAMAIAH, 2004), nosso grupo de pesquisa tem se dedicado à investigação destes compostos em condições de catálise homogênea e heterogênea, em reações

de interesse comercial e estratégico como a reação de esterificação e transesterificação para a obtenção de biodiesel (FERREIRA, 2007; MENDONÇA, 2009; SERRA et al., 2011; SILVA, 2013).

Neste trabalho, catalisadores a base de estanho(IV) contendo diferentes ligantes coordenados foram empregados, em diferentes condições reacionais, na metanólise do óleo de soja e na esterificação do ácido oleico para a obtenção de biodiesel. O objetivo principal foi avaliar a influência da presença desses diferentes ligantes frente à atividade catalítica e comparar os resultados obtidos com trabalhos anteriores no intuito de aumentar o conhecimento científico em catalisadores de estanho (IV).

Nas reações de transesterificação, o óleo de soja comercial foi utilizado como fonte de triglicérido, pois segundo Suarez *et al*, 2009, a soja corresponde hoje a aproximadamente 90 % da produção brasileira de óleos, o que faz com que seja a matéria-prima preferencial da indústria do biodiesel no Brasil. Nas esterificações, foi empregado o ácido oleico devido a sua disponibilidade e por constituir um ácido graxo de grande importância na indústria oleoquímica.

Como álcool, foi utilizado o metanol, que é um álcool proveniente do gás natural, que apesar de possuir características tóxicas, é preferido devido ao seu baixo custo e maior reatividade, quando comparado a outros alcoóis. Além disso, é capaz de proporcionar a produção de um biodiesel com uma viscosidade e um ponto de ebulição adequados e ainda um alto número de cetano. Devido às suas propriedades químicas tais como a polaridade, o processo de separação dos ésteres do glicerol é mais fácil quando se utiliza metanol (VEIGA,2009).

2. OBJETIVOS:

2.1. Gerais:

Avaliar a obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos a partir do óleo de soja e de ácido oleico em função do tempo de reação, da temperatura da reação e do tipo de reator utilizado empregando sistemas catalíticos a base de estanho (IV).

2.2. Específicos.

- Selecionar sistemas catalíticos a base de estanho (IV) para utilização em reações de transesterificação e esterificação, a fim de avaliar a influência da estrutura desses nos resultados reacionais;
- Caracterizar os catalisadores por técnicas analíticas (espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e estanho);
- Estudar reações de transesterificação e esterificação para avaliar a influência dos diversos parâmetros reacionais (temperatura e tempo reacionais, tipo de reator);
- Calcular o rendimento e conversão dos ésteres empregando a técnica de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID), no caso da transesterificação, e titulação ácido-base, no caso da esterificação;
- Realizar um estudo de RMN de ^1H e ^{119}Sn *in situ* no intuito de se obter dados sobre os mecanismos de reação de esterificação e transesterificação.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Óleos e gorduras

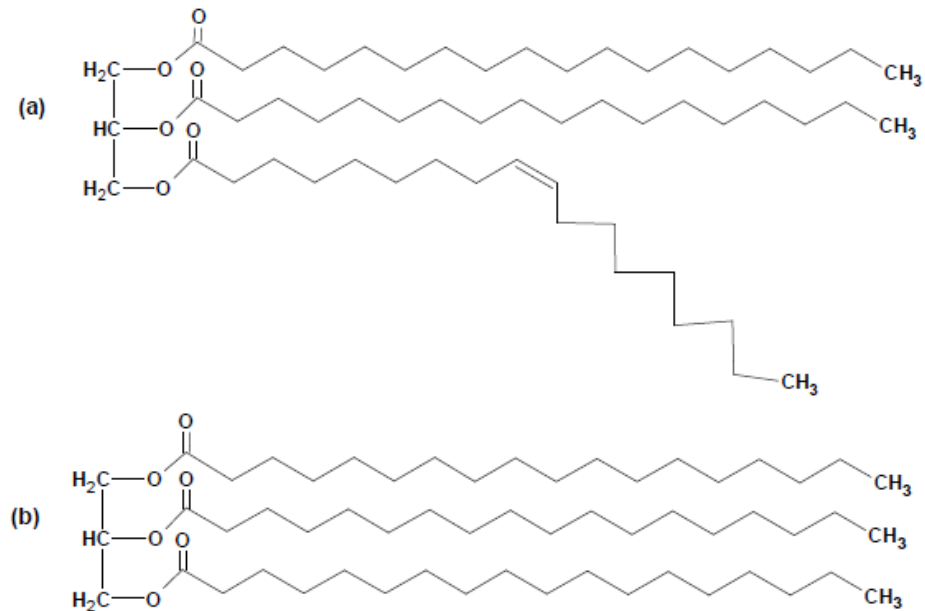
Os óleos e gorduras pertencem à classe dos lipídeos, podendo ser de origem animal ou vegetal. Na composição das gorduras, destacam-se ácidos graxos saturados e dentre os óleos predominam ácidos graxos insaturados (COSTA, 2008). Estes ácidos graxos são insolúveis em água e menos densos que esta, porém, solúveis em diferentes solventes orgânicos, tais como éter sulfúrico, éter de petróleo, benzol, clorofórmio, acetona e sulfeto de carbono. São substâncias untuosas ao tato, que na temperatura ambiente, independente de sua origem, podem se apresentar no estado líquido (óleos), pastoso ou sólido (gorduras) (REGITANO-D'ARCE, 2006).

Os óleos vegetais começaram a ser estudados no final do século XIX por Rudolf Diesel como alternativa de combustível, sendo que estes eram usados *in natura*, ou seja, na forma de óleo de amendoim (LIMA *et al.* 2007). O uso direto nos motores apresentava muitos problemas como acúmulo de material oleoso nos bicos de injeção, queima incompleta do óleo, formação de depósitos de carvão na câmara de combustão, baixo rendimento de potência e, como resultado da queima, liberação de acroleína (propenal), que é tóxica (LIMA, *et al.*, 2007; RINALDI *et al.*, 2007).

Algumas abordagens têm sido consideradas para contornar esses problemas, sendo que a transformação de óleos e gorduras de origens vegetais ou animal em ésteres de alcoóis de cadeia curta tem importância estratégica para o setor energético, pois possibilita a obtenção de um produto, o biodiesel, com características físico-químicas semelhantes ao óleo diesel (RINALDI *et al.*, 2007).

Os componentes majoritários dos óleos e gorduras animais e vegetais são os triacilglicerídeos, que são constituídos de três ácidos graxos de cadeia longa ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol (Figura 1). (MEHER *et al.*, 2004)

Figura 1. Moléculas de triacilglicerídeos. (a) triacilglicerídeos contendo um ácido graxo monoinsaturado, (b) triacilglicerídeos composto por ácidos graxos saturados



Fonte: MEHER et al., 2004

As diferenças entre os ácidos graxos podem ser devido ao comprimento da cadeia, ao número e posição de duplas ligações na cadeia hidrocarboneto e à configuração (*cis* ou *trans*). Na forma de ácidos graxos livres, ocorrem em quantidades pequenas como componentes naturais dos óleos e gorduras. Na forma associada formando glicerídeos e não glicerídeos chegam a representar até 96% do peso total dessas moléculas (MORETTO, 1998).

Os ácidos graxos ocorrem na natureza como substâncias livres ou esterificados com o glicerol (1,2,3-triidroxipropano), formando triglicerídeos ou triacilgliceróis. Os ácidos graxos que ocorrem com mais freqüência na natureza são conhecidos pelos seus nomes comuns, como nos casos dos ácidos butírico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico entre os saturados e os ácidos oléico, linoléico, linolênico e araquidônico entre os insaturados (MORETTO, 1998; BOBBIO e BOBBIO, 2001). A Tabela 1 mostra a relação de alguns ácidos saturados e insaturados. A estrutura de um ácido graxo pode também ser indicada mediante uma notação simplificada, na qual se escreve o número de átomos de carbono seguido

de dois pontos e depois um número que indica quantas ligações duplas estão presentes na molécula. O ácido linoléico C18, neste caso, seria representado por C18:2.

Tabela 1. Ácidos graxos de maior ocorrência nos óleos e gorduras.

Símbolo numérico	Fórmula	Nome sistemático	Nome trivial
Ácidos graxos saturados			
C10:0	$C_{10}H_{20}O_2$	Decanoico	Cáprico
C12:0	$C_{12}H_{24}O_2$	Dodecanoico	Láurico
C14:0	$C_{14}H_{28}O_2$	tetradecanoico	Mirístico
C16:0	$C_{16}H_{32}O_2$	Hexadecanoico	Palmítico
C18:0	$C_{18}H_{36}O_2$	octadecanoico	Esteárico
Ácidos graxos insaturados			
C16:1(9)	$C_{16}H_{30}O_2$	9-hexadecenóico	palmitoleico
C18:1(9)	$C_{18}H_{34}O_2$	9-octadecenóico	Oleico
C18:2(9,12)	$C_{18}H_{32}O_2$	9,12-octadecadienoico	linoleico
C18:3(9,12,15)	$C_{18}H_{30}O_2$	9,12,15-octadecatrienoico	linolênico

Fonte: Adaptada de (MORETTO e FETT, 1998; SOLOMONS e FRYHLE, 2006).

As principais fontes de óleos encontram-se em algumas sementes, polpas de certos frutos e germes de alguns cereais. Algumas oleaginosas são mostradas na Tabela 2 como as mais importantes fontes de óleos.

Tabela 2. Oleaginosas e seus conteúdos de óleo (% m/m)

Oleaginosas	Conteúdo de óleo (% m/m)
Coco	66-68
Babaçu	60-65
Gergelim	50-55
Poupa de palma (dendê)	45-50
Caroço de palma	45-50
Amendoim	45-50
Colza	40-45
Girassol	35-45
Açafrão	30-35
Oliva	25-30
Algodão	18-20
Soja	18-20

Fonte: Adaptada de MORETTO e FETT (1998).

Dentre as principais matérias-primas para a produção do biodiesel, destacam-se a soja, o girassol, o milho, o pinhão-manso, o caroço de algodão, a canola, o babaçu, o buriti, o dendê, o amendoim, gorduras animais e óleos usados para cozinhar os alimentos (óleos de descarte) (RAMOS, 2011).

3.1.1. Soja

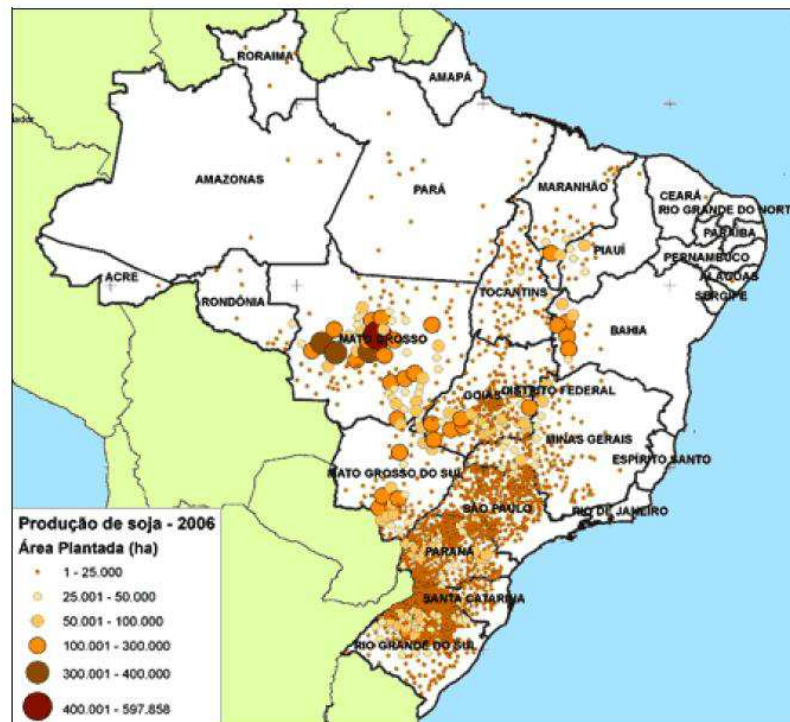
Os historiadores admitem que a soja tenha origem na China e no Japão e conhecida há cinco mil anos. Os antigos consideravam a soja seu principal produto agrícola e um dos cinco grãos sagrados necessários à vida.

Apesar da sua antiguidade, a soja foi introduzida na Europa no século XVIII. No Brasil, sua chegada foi no final do século XIX através de estudos no estado da Bahia e cultivo pela primeira vez no estado do Rio Grande do Sul. Esta oleaginosa desempenha papel importantíssimo na redução da falta de alimentos no mundo, pois pode fornecer dez vezes mais proteínas que produtos bovinos, ocupando a mesma extensão de terra (PAPELEO, 2004).

Estimativas indicam uma produção de 81,95 milhões de toneladas de soja em 2019/2020. O Brasil responde por 22,7% da produção mundial da safra 2010/2011, ficando como segundo maior produtor mundial de soja, atrás apenas dos EUA (FAEP, 2011).

As principais áreas produtoras estão nas regiões Sul, Sudeste e Centro-oeste do País. Os Estados do Paraná, Rio Grande do Sul, Mato Grosso e de Goiás são os principais produtores de soja do Brasil (BIODIESEL BR, 2014). A Figura 2 apresenta a produção por hectares e a localização das culturas de soja no Brasil.

Figura 2: Distribuição dos cultivos de soja nas diferentes regiões do Brasil.



Fonte: DA SILVA, 2012

Outros produtos derivados da soja incluem óleos, farinha, sabão, cosméticos, resinas, tintas, solventes e biodiesel (FENASOJA, 2009), A Tabela 3 apresenta a composição dos ácidos graxos do óleo de soja.

Tabela 3: Percentual de ácidos dos óleos de soja.

Representação	Ácidos graxos	Óleo de soja
C12:0	Láurico	0,1 % (máximo)
C14:0	Mirístico	0,2% (máximo)
C16:0	Paumítico	9,9-12,2%
C16:1(9)	Paumitoléico	Traços - 0,2%
C18:0	Estearico	3 - 5,4%
C18:0-OH(9)-OH(10)	Dihidroxiesteárico	-
C18:1(9)	Oléico	17,7-26%
C18:1(9)-OH(12)	Ricínoléico	-
C18:2(9, 12)	Linoléico	49,7 – 56,9%
C18:3 (9, 12, 15)	Linolênico	5,5 – 9,5%
C20:0	Araquídico	0,2 – 0,5%
C20:1(5)	Gadoléico	0,1 – 0,3%
C20:1(11)	Eicosaenóico	-
C22:0	Behênico	0,3 – 0,7%
C22:1	Erúcido	0,3%
C24:0	Lignocérico	0,4%

Fonte: Adaptado de MORETTO e FETT, 1998.

A soja desponta como uma das principais matérias-primas para a produção de biodiesel, sendo apontada atualmente como a única oleaginosa com escala produtiva suficiente para produção garantida desse biocombustível. Isto porque cerca de 90% da produção brasileira de óleo é derivado dessa matéria-prima (MELO, 2011).

O óleo de soja tem uma baixa estabilidade oxidativa durante o armazenamento e processamento, sendo líquido à temperatura ambiente devido à presença de cerca de 55% de ácido linoléico e 8% de ácido linolênico (DANIELS et al., 2006).

3.2. Definições sobre biodiesel

A National Biodiesel Board (NBB, 2015), define o biodiesel como ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, provenientes de fontes renováveis como óleos ou gorduras e obtido por diferentes processos tais como craqueamento, transesterificação e esterificação. Já o Art. 6º, inciso XXIV da Lei no 11.097/2005 o define como “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de 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.” (BRASIL, 2005)

Na Resolução ANP nº7, de 19 de março de 2008 (ANP, 2008) que trata da sua especificação, é colocado da seguinte forma no Art. 2º, inciso I: “biodiesel – B100 (100% de biodiesel na mistura diesel/biodiesel) – combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução.”

Então de modo resumido, o biodiesel é um combustível produzido a partir de óleos ou gorduras vegetais ou animais que visa substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo.

Segundo Ferreira et al. (2008), o biodiesel apresenta as seguintes características: é virtualmente livre de enxofre e aromáticos, tem alto número de cetano, possui teor médio de oxigênio em torno de 11%, alto ponto de névoa, maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional, possui nicho de mercado específico, diretamente associado a atividades agrícolas e tem preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial (FERREIRA et al., 2008).

O biodiesel é um ótimo lubrificante e pode aumentar a vida útil do motor. Tem risco de explosão baixo, já que ele precisa de uma fonte de calor acima de 150 °C para explodir e com isso tem fácil transporte e fácil armazenamento devido ao seu menor risco de explosão. Como desvantagem, em regiões de clima muito frio, a viscosidade do biodiesel aumenta bastante e podem ocorrer formações de pequenos cristais, que após aglomeração, precipitam e impedem o bom funcionamento do motor (PORTAL BIODIESEL BR, 2014).

3.3. Panorama no Brasil

A história da aplicação de óleos vegetais como combustível nasceu em 1895, quando Rudolf Diesel, inventor dos motores de combustão interna (motor diesel), utilizou em seus testes petróleo cru e óleo de amendoim. Foi considerado um visionário ao fazer a afirmação: O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo [...]. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia, no entanto, com o tempo, tornar-se-ão tão importantes quanto o petróleo e o carvão são atualmente (SUAREZ, 2007c).

Entretanto, desde o início do século XX que o óleo mineral passou a ser o combustível largamente usado em motores devido ao menor custo, melhores propriedades físico-químicas que os de origem vegetal e a alta disponibilidade na época. No entanto, as crises do mercado mundial de petróleo, ocorridas nas décadas de 70 e 90 do século XX devido a Segunda Guerra Mundial, juntas com o aumento da demanda energética e da consciência ambiental da população, conduziram a uma tendência no sentido de produção e uso de óleos vegetais puros e de seus derivados. (SUAREZ, 2007c).

No caso brasileiro, a política de criação do Pró-Álcool visou reduzir a dependência do país dos combustíveis fósseis, ao mesmo tempo em que se buscou construir uma alternativa à matriz energética do país. Assim, nota-se que desde a década de 1970 o Estado brasileiro vem estimulando o desenvolvimento de novas fontes energéticas a partir do uso mais expressivo da biomassa, destacando-se especialmente a produção de etanol. Já o programa do Biodiesel, incorporado efetivamente no debate da matriz energética somente na última década do século XX, se constitui em uma fonte renovável de energia derivada de produtos agrícolas e outras matérias orgânicas, além de produtos de origem animal.

Em 1980 o Governo Federal lançou o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Proóleo), que continha o Prodiesel, como um de seus subprogramas. Na segunda metade da década de 1990, houve uma reestruturação da matriz energética do país, com a instituição de novos marcos regulatórios e com a própria criação das agências reguladoras. Assim, através da

Resolução 180, de 1998, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) autorizou a realização de testes e comercialização de combustíveis não especificados, sendo a UFRJ, através do COPPE, a primeira instituição que solicitou a realização de testes para uso do biodiesel em motores de combustão. Vale ressaltar que nesses primeiros testes foi utilizado óleo vegetal residual advindo de frituras para obter o biodiesel, o qual foi misturado ao óleo diesel normal a uma proporção de 5%.

De posse de alguns resultados, a UFRJ/COPPE realizou em 2001 o seminário “Potencial do Biodiesel no Brasil”, contando com a participação de diversos agentes públicos (Petrobrás, Instituto Nacional de Tecnologia, ANP) e privados (empresários dos ramos de transportes e energia). O evento concluiu pela viabilidade econômica de uma política nacional que buscasse a substituição gradativa do óleo diesel derivado do petróleo pelo biodiesel advindo de produtos vegetais e da biomassa. Em decorrência dos diversos estudos e pesquisas realizadas após o novo marco regulatório energético brasileiro, o Governo Federal criou, em 2002, o Programa Brasileiro de Biocombustíveis (Probi biodiesel), cuja coordenação ficou ao encargo do Ministério das Ciências e Tecnologia. Além disso, o governo criou, através de decreto presidencial, um Grupo de Trabalho Interministerial com o objetivo de discutir a viabilidade econômica e social do uso de biodiesel como fonte de energia (MATTEI, 2010).

Desta forma, no dia 6 de dezembro de 2004, foi lançado oficialmente o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) em substituição ao Probi biodiesel, sendo nesta ocasião também lançadas as bases do Marco Regulatório que viria a estabelecer as condições legais para a introdução do biodiesel em nossa matriz energética (BIODIESEL. GOV, 2014).

Em 13 de janeiro de 2005, pela Lei no. 11.097, foi aprovada a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Esta lei estabeleceu percentuais mínimos de mistura biodiesel ao diesel (BX) ao longo dos anos. Nesta ocasião, a Agência Nacional do Petróleo e Gás Natural passou a ser denominado de Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A esta agência, foi delegada a função de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel (BX) em todo o Brasil.

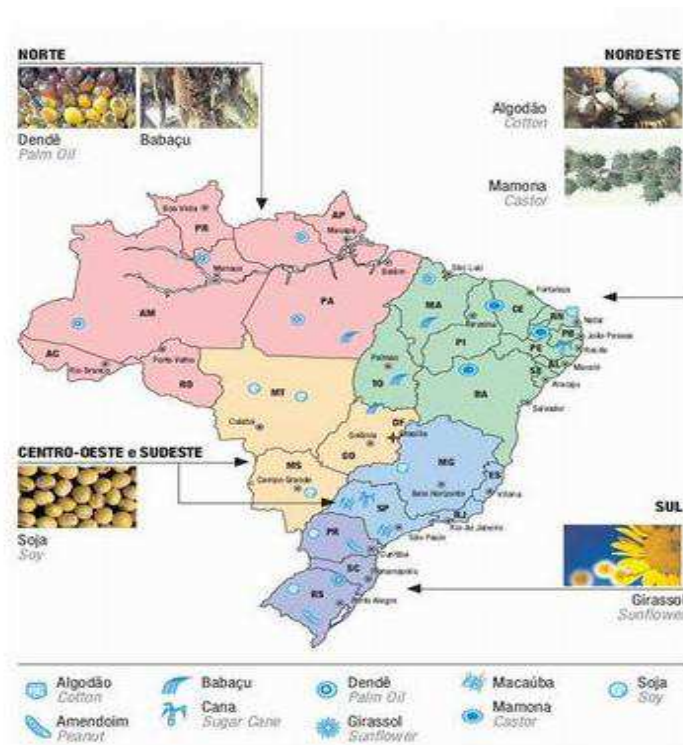
A partir de janeiro de 2008, a mistura B2 (2% de biodiesel na mistura diesel/biodiesel) passou a ser obrigatória em território nacional. Através da Resolução n° 2 do Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE), de 18/05/2009, determinou-se o aumento do percentual para 4% em volume da adição do biodiesel ao óleo diesel a partir de julho de 2009. E em meados de 2009, o CNPE antecipou a adição de 5% a partir de janeiro de 2010.

Em 2009, o consumo obrigatório do produto estabelecido em 5% pelo governo (conhecido como programa B5) respondeu a uma proporção de 50% do volume total importado pelo Brasil de diesel para atender à demanda no país, mas as importações do diesel foram bem menores, por conta da crise financeira global. Em 2014, o percentual obrigatório do biodiesel misturado ao óleo diesel passou de 5% para 6% a partir de 1° de julho, e de 6% para 7% a partir de 1° de novembro (ANP, 2014).

O Brasil incentiva a produção de biodiesel, mas países e organismos internacionais mostram a preocupação no aumento da crise mundial dos alimentos agravada pelo deslocamento das áreas tradicionalmente utilizadas para o cultivo de alimentos para a produção de insumos destinados à indústria dos biocombustíveis. O Brasil garante alguma tranquilidade referente à disponibilidade de área para o cultivo de matérias-primas dos biocombustíveis para atender a demanda local, mas alguns países apresentam problemas na produção de alimentos. Dentro de um modelo sustentável para ser capaz de suprir a demanda por alimentos, o avanço tecnológico poderá permitir ao nosso país que se firme como um dos líderes mundiais na produção de biocombustíveis sem prejudicar a nossa produção de alimentos (SUAREZ et al., 2009).

O Brasil possui uma diversidade de opções para produção de biodiesel a partir de plantas como palma, babaçu, pinhão-manso, soja, girassol, amendoim, mamona e dendê (GERIS et al., 2007). Essa diversidade de oleaginosas existentes no Brasil é mostrada na Figura 3, porém a viabilidade de utilização das mesmas deve obedecer a critérios técnicos e de custo de produção.

Figura 3. Potencialidade nacional para produção e consumo de combustíveis vegetais.

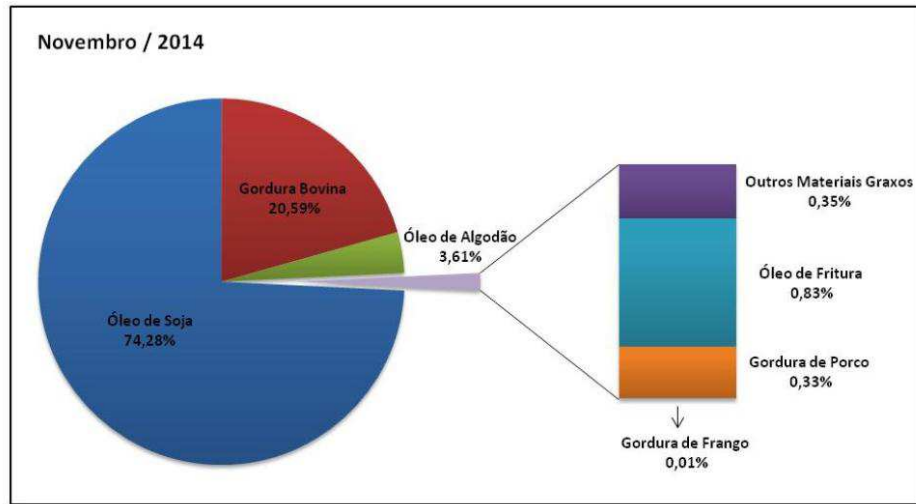


Fonte: BIODIESELBR, 2014

De acordo com os dados da ANP, a produção brasileira de biodiesel no acumulado de janeiro a setembro de 2014 atingiu 2.435.835 m³, 13% acima dos 2.159.963 m³ acumulados em igual momento do ano de 2013. Para 2015, a projeção atual aponta para uma produção de 4.200.000 m³, com aumento de 22%, refletindo o aumento da mistura para 7% e a própria elevação o consumo geral de diesel no país (ANP, 2014).

Como mostra a Figura 4, em relação à matéria prima para a produção nacional do biocombustível, o óleo de soja respondeu a 74,28% de todo o biodiesel fornecido, seguido do sebo bovino com 20,59%, considerando o mês de novembro de 2014 (ANP, 2014).

Figura 4. Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (perfil nacional).



Fonte: ANP(2014)

Segundo Rocha (2009), o Brasil explora menos de um terço de sua área agriculturável, o que constitui a maior fronteira para expansão agrícola do mundo. O potencial é de cerca de 150 milhões de hectares, sendo 90 milhões referentes às novas fronteiras, e outros 60 referentes às terras de pastagens que podem ser convertidas em exploração agrícola em curto prazo. Devido ao destaque mundial que o Brasil possui na produção de oleaginosas para a produção de biodiesel, o Governo Federal intensificou as discussões sobre a produção e uso do biodiesel, sendo efetuados vários estudos por comissões interministeriais em parceria com universidades e centros de pesquisa.

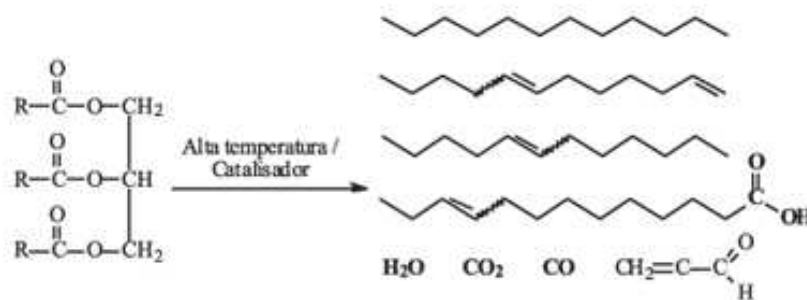
3.4. Métodos de produção de biodiesel.

Dentre as alternativas utilizadas para melhorar o desempenho de óleos vegetais em motores do ciclo diesel, são utilizadas reações de craqueamento, esterificação ou transesterificação (LIMA *et al.*, 2007).

3.4.1. Craqueamento

A reação de craqueamento de triacilglicerídeos (Figura 5) consiste na quebra de ligações envolvendo os grupos funcionais éster e, em menor grau as cadeias carbônicas dos triésteres componentes dos óleos e gorduras formando uma mistura de compostos constituída principalmente de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, compostos oxigenados (SUAREZ, 2007)

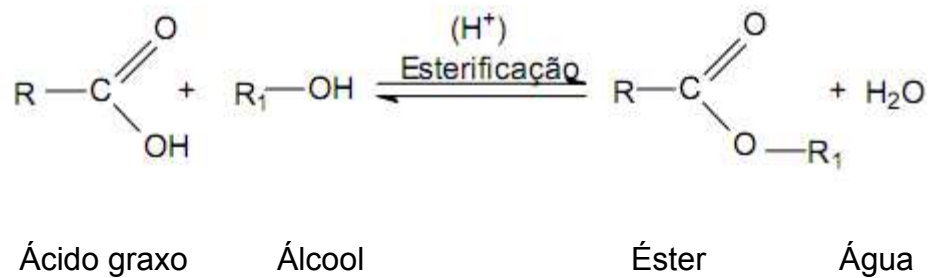
Figura 5: Reação de craqueamento



Fonte: Suarez, 2009

3.4.2. Esterificação

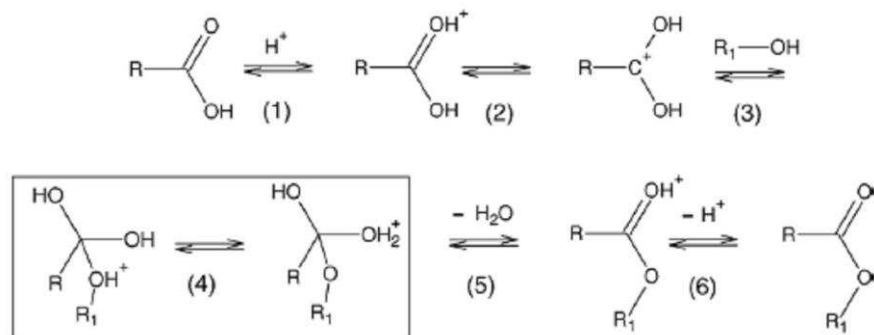
Esse processo consiste na reação entre um álcool e um ácido graxo formando éster e água, substituindo uma hidroxila (OH) de um ácido graxo por um radical alcoxila (OR₁) na presença de calor e catalisadores ácidos. O processo descrito é mostrado na Figura 6:

Figura 6. Reação de esterificação

Fonte: LIMA, 2007.

Assim como a reação de transesterificação, a esterificação ocorre mais rapidamente quando são utilizados alcoóis de baixa massa molar, uma vez que a presença de grupos volumosos reduz a velocidade da reação (MORRISON e BOYD, 1990). Além disso, a velocidade da reação de esterificação pode ser aumentada através do aumento da temperatura do meio reacional, presença de catalisador (comumente H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 ou ácidos orgânicos, como $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$), razão molar ácido graxo/álcool, tempo de reação e velocidade de agitação (LIU et.al, 2006).

A Figura 7 mostra que os catalisadores promovem a protonação do oxigênio da carbonila no grupo carboxílico (2), ativando o ataque nucleofílico por um álcool (3), formando um intermediário tetraédrico (4) e (5). Finalmente a desprotonação deste complexo intermediário resulta no éster (6) (LIU et al, 2006).

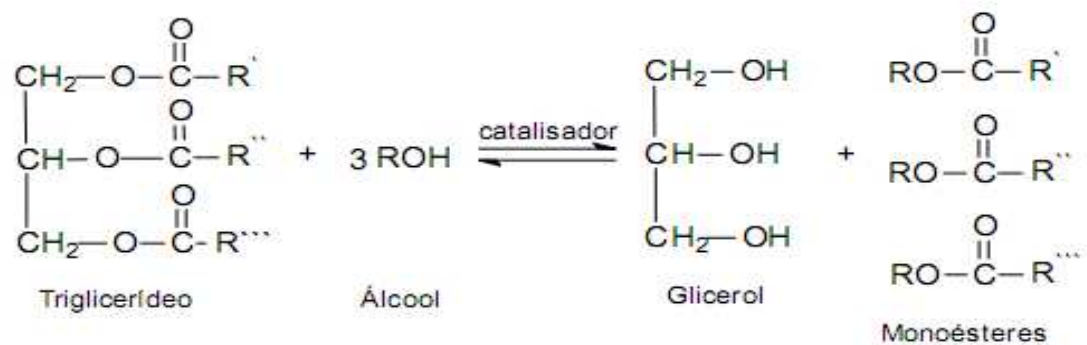
Figura 7. Mecanismo de Esterificação com emprego de catalisador ácido de Brønsted.

Fonte: LIU et al,2006.

3.4.3. Transesterificação

A transesterificação de óleos vegetais é atualmente o método mais usado para obtenção de biodiesel devido às características físicas dos ésteres de ácidos graxos serem muito próximas do diesel (RAMOS, 2009). Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador que pode ser uma base (NaOH, KOH, carbonatos), uma enzima (lipase) ou um ácidos (HCl, H₂SO₄), produzindo os ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (Figura 8). Devido ao caráter reversível da reação, o agente transesterificante (álcool) geralmente é adicionado em excesso, contribuindo, assim, para aumentar o rendimento do éster, bem como permitir a sua separação do glicerol formado (MEHER et al., 2004).

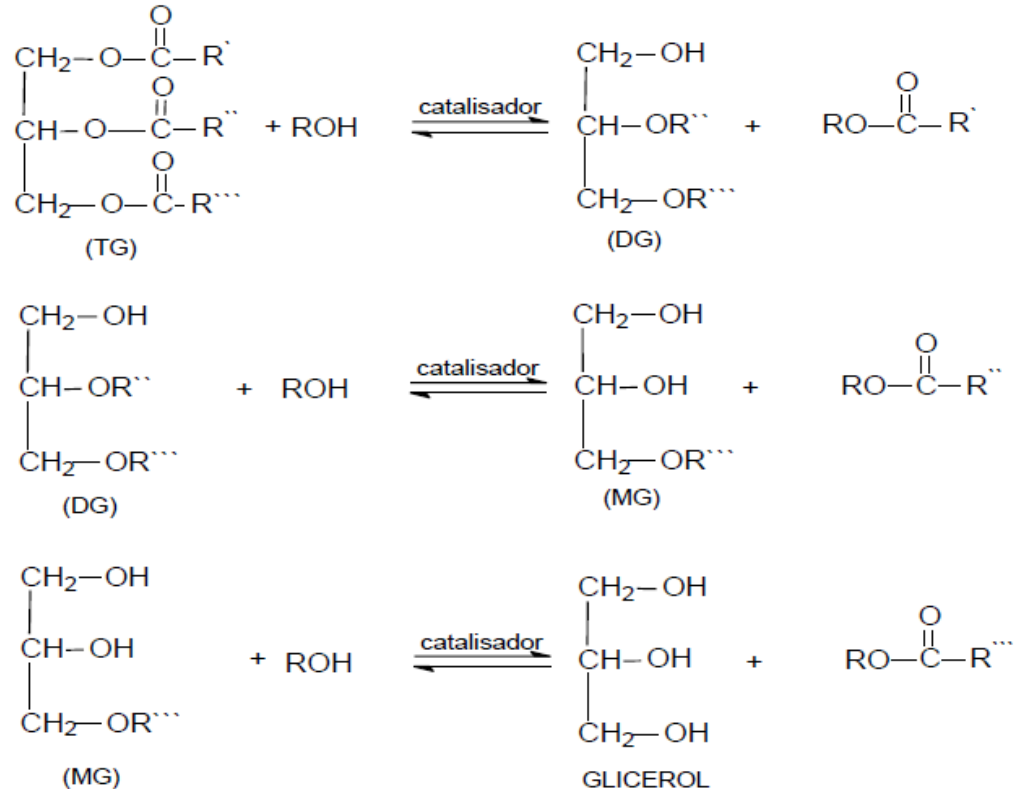
Figura 8. Equação geral da transesterificação. Em que R', R'', R''' são cadeias carbônicas dos ácidos graxos.



Fonte: MEHER et al., 2004

O processo total é uma seqüência de três reações consecutivas e reversíveis, em que di- e monoglicerídeos são formados como intermediário mostrado na Figura 9.

Figura 9. Transesterificação de acilgliceróis: três reações reversíveis e consecutivas, onde R', R'' e R''' representa os grupos alquila. Tg= Triglicerídeo; Dg= Diglicerídeos; Mg= Monoglicerídeo.



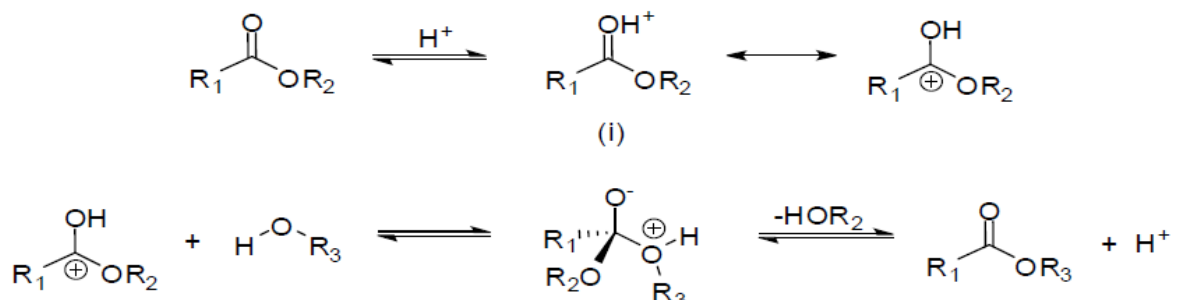
Fonte: MEHER et al., 2004

Na transesterificação de óleos e gorduras, os alcoóis utilizados geralmente são metanol e etanol devido à sua baixa massa molar, mas também podem ser usados propanol e butanol. O metanol é mais reativo, possibilita menores temperaturas e tempo de reação e é aplicado na produção de biodiesel em escala comercial (BONDIOLI et al., 2005). Além disso, o metanol apresenta baixo custo na maioria dos países e possui vantagens físicas e químicas, dentre as quais se destacam polaridade, cadeia mais curta, reage rapidamente com o triglicerídeo e dissolve facilmente o catalisador básico (SCHUCHARDT et al., 1998). O etanol tem produção consolidada no Brasil, é renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubrificidade. A desvantagem do etanol está no fato de promover uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando a sua separação. (BONDIOLI et al., 2005).

3.4.3.1. Mecanismo de transesterificação em presença de ácidos de Bronsted.

Schuchardt e colaboradores (2004) citam que os ácidos de Brønsted como ácidos sulfúrico, fosfórico e clorídrico são muito usados como catalisadores na reação de transesterificação de óleos e gorduras. O mecanismo aceito para a reação de transesterificação de triacilglicerídeos com mono-álcoois em meio ácido está descrito na Figura 10. Uma carbonila, por exemplo, de um triglicerídeo, sofre um ataque eletrofílico do H^+ , conforme a reação (1), formando um carbocátion. A seguir, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula do mono-álcool, formando um intermediário tetraédrico, conforme a reação (2). Então, ocorre a eliminação de, neste caso, um diglicerídeo e um éster graxo do mono-álcool, juntamente com a regeneração da espécie H^+ . Por processos semelhantes serão formados os mono-glicerídeo e a glicerina (SCHUCHARDT et al,2004).

Figura 10. Mecanismo da transesterificação de óleos vegetais catalisada por ácido



Fonte: SCHUCHARDT et al,2004

3.4.3.2. Mecanismo de transesterificação em presença de bases de Bronsted.

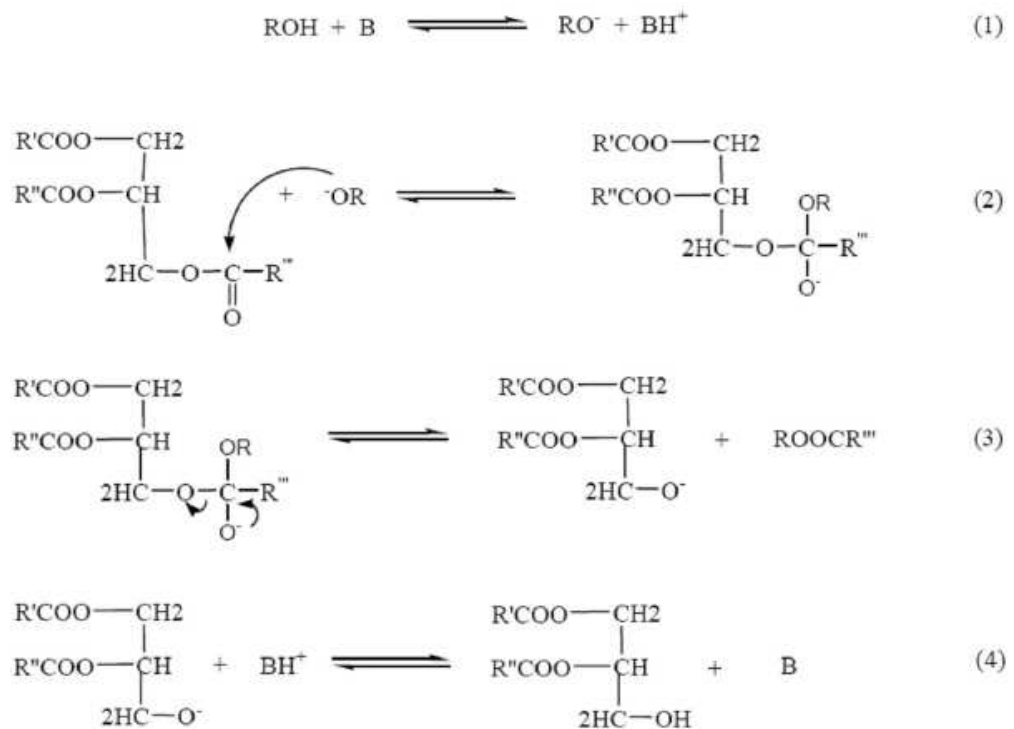
As bases de Brønsted também são muito usadas como catalisadores na reação de transesterificação. Os catalisadores básicos mais eficazes são os hidróxidos e metóxidos de sódio ou potássio. Em seus estudos, Vicente (2004) confirma que as transesterificações catalisadas por bases ocorrem mais rapidamente que as transesterificações catalisadas por ácidos. Elas, além de serem as mais comuns comercialmente, ocorrem sob condições mais brandas. Por esse motivo, junto ao fato de que os catalisadores básicos são menos corrosivos que os ácidos, os processos industriais geralmente preferem os primeiros.

No entanto, se o óleo tiver o índice de ácido graxo livre elevado e água, a transesterificação por catálise ácida é a mais apropriada. Para se obter uma reação de transesterificação completa catalisada por base, é preciso que os óleos possuam um valor de ácido graxo livre menor que 3%, expresso como % de ácido oleico (FFA), pois quanto mais elevado for índice de acidez do óleo, menor é a eficiência da conversão, pois pode ocorrer a formação do sabão (reação de saponificação), ocasionando aumento da viscosidade e formação de géis, e com isso interferindo no processo de separação entre a glicerina e os ésteres e queda no rendimento na formação do biodiesel.

Outra desvantagem da utilização de bases como catalisadores é que o contato prolongado com o ar diminuirá a eficácia destes catalisadores através da interação com o dióxido de carbono e com umidade (MEHER *et.al*,2006).

O mecanismo da reação de transesterificação dos óleos vegetais por catálise básica está apresentado na Figura 11 (SCHUCHARDT *et.al*, 2004). A primeira etapa do processo envolve o ataque do íon do alcóxido ao carbono da carbonila da molécula de triglicerídeo, resultando na formação de um intermediário tetraédrico. A reação deste intermediário com um álcool produz o íon do alcóxido na segunda etapa. Na última etapa, o rearranjo do intermediário tetraédrico forma um éster e um diglicerídeo. Os diglicerídeos e os monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo a uma mistura de ésteres alquílicos e glicerol.

Figura 11. Mecanismo da Reação de Transesterificação dos Óleos Vegetais por Catálise Básica.



Fonte: SCHUCHARDT *et.al*, 2004

3.5. Catalisadores a base de estanho.

Complexos organometálicos (possui ligação metal-carbono) de metais que possuem caráter ácido de Lewis podem ser usados como catalisadores para a síntese de biodiesel na presença de metanol ou etanol. Nessa classe, situam-se alguns compostos a base de estanho (MENDONÇA, 2008; DA SILVA, 2012; SILVA, 2013). O estanho é um elemento metálico que pode ser obtido a partir de jazidas do minério cassiterita (SnO_2). Na forma metálica, o estanho é pouco reativo, sendo muito útil no revestimento de chapas de aço para a fabricação de embalagens para alimentos e bebidas (folha de flandres, *tinplate*). O estanho também forma ligas com outros metais, por exemplo, com o chumbo e o cobre, para diversos usos, principalmente a fabricação de soldas.

Além dessas aplicações, os compostos derivados do estanho são empregados em cerâmicas (óxidos de estanho), tintas (tributil estanho e trifenil

estanho), como pesticidas (acetato de trifenil estanho e hidróxido de trifenil estanho), plásticos (R_2SnX_2), preservantes de madeira, retardantes de fogo, etc. (MENDONÇA 2008).

Na indústria, compostos a base de estanho(IV) são usados como precursores catalíticos homogêneos ou heterogêneos em reações de esterificação, transesterificação e policondensação no intuito de gerar polímeros e outros insumos químicos.(FERREIRA, 2007; MENDONÇA et al., 2009).

Segundo Filgueiras (1998), os compostos organometálicos de estanho possuem aplicações de natureza variada devido à grande afinidade do estanho por uma base de Lewis tal como o átomo de oxigênio, nitrogênio, fósforo ou enxofre e devido às propriedades biocidas dos organoestânicos contra bactérias, fungos, insetos, moluscos e pequenos animais (FILGUEIRAS, 1998).

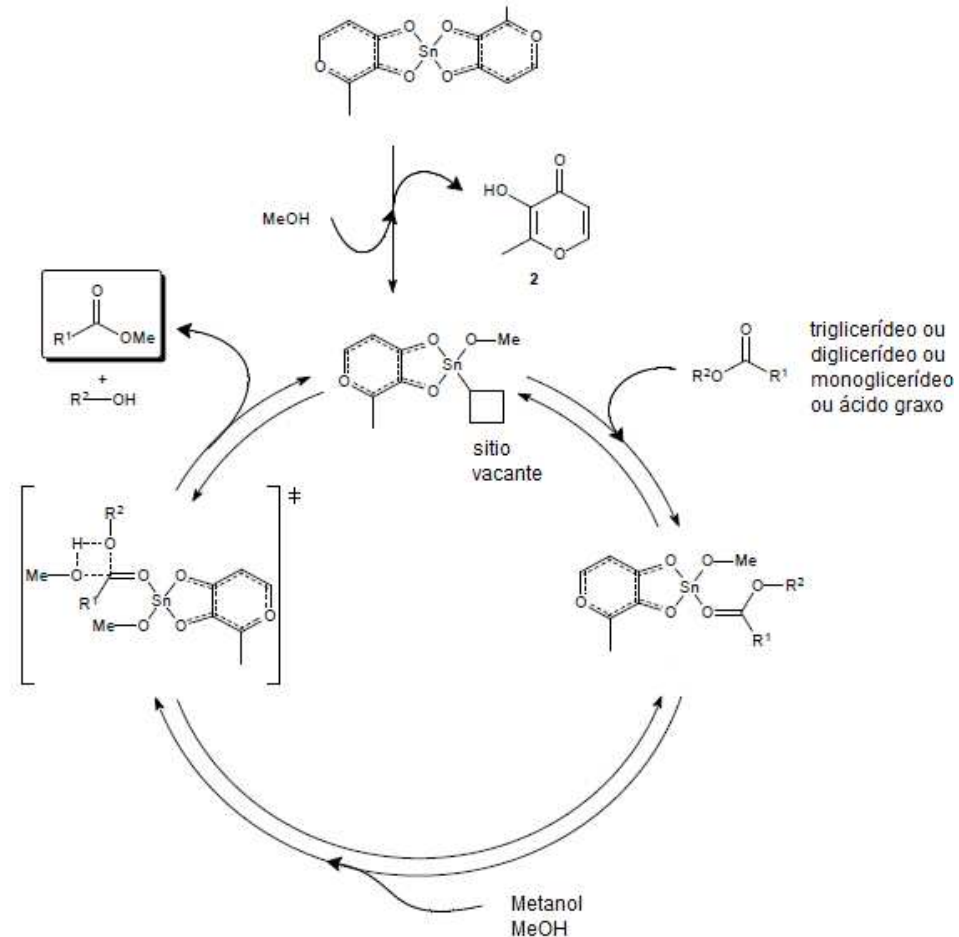
Na literatura científica, existem vários trabalhos que empregam complexos a base de estanho(IV) como catalisadores em diversos tipos de processos, como por exemplo: (i) o ácido butilestanóico e o óxido de dibutilestanho, empregados em reações de transesterificação para a obtenção de policarbonatos (LEE et al., 2003; DU et al., 2006; CHEN, 2007); (ii) o dibutildilaurato de estanho (DBTDL), utilizado na obtenção de poliuretanos (HAN, 2002; SIDDARAMAIAH, 2004) e polianilina (SIDDARAMAIAH, 2003).

Porém, existem poucos trabalhos reportados na literatura que indicam a utilização de tais sistemas na reação de transesterificação de óleos vegetais e esterificação de ácidos graxos para a obtenção de biodiesel.

O mecanismo de transesterificação sugerido para esses sistemas catalíticos foi proposto com base em complexos de estanho (II) e está apresentado na Figura 12 (SUAREZ, 2007b; SUAREZ e MENEGHETTI 2007^a).

Inicialmente o complexo é ativado pela reação com uma molécula do álcool, formando a espécie que apresenta um sítio vacante. Após isso, a carbonila (do éster do triglicerídeo, diglicerídeo, monoglicerídeo ou ácido graxo) coordena no sítio vacante da espécie cataliticamente ativa, aumentando a sua polarização, o que facilita o ataque nucleofílico do álcool. Depois da quebra e da formação de ligações C-O e O-H, ocorre a dissociação do éster do centro metálico.

Figura 12. Mecanismo Proposto para Transesterificação de Triglicerídeos, Diglicerídeos e Monoglicerídeos e Esterificação de Ácidos Graxos.



Fonte: SUAREZ,2007b

Abreu e colaboradores (2004) estudaram a atividade catalítica dos complexos com acidez de Lewis moderada, como os de Sn⁺², Pb⁺², Zn⁺² e Cd⁺², quando coordenados com ligantes bidentados oxigenados, tais como 3-hidroxi-2-metil-4-pironato e ainda com ligantes carboxilatos. Neste caso, a atividade catalítica desses complexos decresce de acordo com a seguinte ordem: Sn⁺² » Zn⁺² > Pb⁺² ≈ Hg⁺². Nas condições reacionais estudadas, os complexos de Sn⁺² e Zn⁺² foram os que apresentaram maior atividade catalítica, com um rendimento da reação de 90 e 40%, respectivamente, em 3 h, usando razão molar 400:100:1 (metanol: óleo: catalisador). Estes sistemas catalíticos mostraram-se ativos para a alcoólise de diversos óleos

vegetais, e capazes de evitar a formação de emulsões sem perda na atividade (ABREU *et al*, 2004).

Diversos compostos de Sn(IV) também foram testados e obtiveram conversão comprovada na metanólise do óleo de soja em diferentes tempos de reação, temperaturas e quantidades de catalisadores. Foi relatado que as estruturas químicas destes sistemas catalíticos são fundamentais na reação de transesterificação, sendo modificada a solubilidade e/ou acidez de Lewis do centro metálico. Entre os compostos estudados, a ordem de reatividade em termos de rendimento em ésteres metílicos de ácidos graxos foi: dibutildilaurato de estanho > óxido de dibutilestanho > óxido de dibutilestanho modificado > ácido butilestanóico. Também aqui não foi observada a formação de emulsão nesses sistemas (FERREIRA *et.al*, 2007).

Mendonça e colaboradores (2009) realizaram ainda um estudo sobre a alcoólise do óleo de soja na presença de compostos de Sn(IV) para produzir os ésteres alquílicos de ácidos graxos, sob diversas condições reacionais, como tempos e temperaturas diversas, dois tipos de reatores (reator sob refluxo e reator fechado). Os resultados apontaram que o uso do reator de aço fechado é vantajoso, pois rendimentos mais elevados são obtidos em menores tempos de reação. Avaliando a influência da temperatura, foi observado que todos os rendimentos em FAMES, após 1 h de reação foram maiores do que os rendimentos obtidos após o período de 10 h no reator sob refluxo, neste caso, destaca-se o ácido butil estanóico com 40% de rendimento de FAMES. Além disso, diferentes álcoois, como metanol, etanol, *n*-butanol, *iso*-propanol e *iso*-butanol foram empregados como agentes de alcoólise no intuito de verificar a influência da sua natureza química sobre os rendimentos de reação. Neste caso, foi utilizado o catalisador dibutil dilaurato de estanho, por ser um catalisador muito ativo a temperaturas elevadas. Bons rendimentos foram obtidos também para os alcoóis de cadeias maiores que o metanol e o etanol, que são os dois álcoois comumente utilizados nesse tipo de reação. Nesses sistemas, foram atingidos altos rendimentos reacionais a 120 °C e 150 °C (MENDONÇA *et.al*, 2009).

Em outro estudo, realizado por Magalhães *et al* (2006), foi avaliada a transesterificação do óleo do farelo de arroz com metanol na presença de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e complexos de estanho, como: cloreto de estanho (SnCl₂.2H₂O),

2-etilhexanoato de estanho ($\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$), óxido de dibutil estanho ($\text{SnO}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$), dibutil dilaurato de estanho ($((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2)$), conhecido comercialmente como DBTDL, com uma relação molar de 400:100:1 entre álcool, óleo e catalisador, num tempo reacional de até 5 h a 600 °C. Os resultados obtidos deste trabalho mostraram que o comportamento cinético dos catalisadores ácidos foi diferente quando comparados aos compostos de estanho. No início da reação a catálise ácida é lenta, depois é mais rápida e lenta novamente quando se aproxima do final, já a reação catalisada pelos compostos de estanho alcança um rendimento máximo e diminui então com o tempo. Através da análise comparativa entre os catalisadores, verificou-se um melhor desempenho para o $((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2)$ no tempo de 4 h (MAGALHÃES *et al*, 2006).

Serra (2011), avaliou a atividade catalítica dos complexos de estanho(IV) na transesterificação dos óleos de soja e mamona, utilizando metanol como agente de alcoólise. Os resultados indicaram que em todas as reações realizadas, independente do catalisador a base de Sn(IV) empregado, os rendimentos obtidos com a metanólise do óleo de mamona são geralmente inferiores do que aqueles realizados com o óleo de soja (SERRA *et al.*, 2011).

Da Silva (2012) demonstrou que o rendimento na conversão de biodiesel está diretamente relacionado com a influência dos efeitos estéreos dos diferentes grupos alquila e ligantes carboxilatos coordenados ao centro metálico estanho (IV). (Da Silva, 2012)

Silva (2013) avaliou os catalisadores dimetilbis(2,4-pentanedionato) de estanho (IV) e dicloro bis (2,4 pentanedionato) de estanho (IV) na obtenção de biodiesel a partir do óleo de soja e de seus ácidos graxos e constatou que o complexo dimetilbis(2,4-pentanedionato) de estanho (IV) apresentou-se mais ativo quando comparado ao complexo dicloro bis (2,4 pentanedionato) de estanho (IV) na transesterificação. Na esterificação, percebeu-se uma alteração no comportamento dos catalisadores, ou seja, o complexo dicloro bis (2,4 pentanedionato) de estanho (IV) apresentou atividade superior quando comparado ao dimetilbis (2,4-pentanedionato) de estanho (IV). Nesse caso, foi sugerido que esteja ocorrendo a protonólise do precursor catalítico, devido à presença do ácido graxo, com remoção do ligante Cl na forma de HCl, seguida da coordenação de espécies carboxilato ao centro metálico. (SILVA, 2013)

4. EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes.

Os experimentos deste trabalho foram realizados com a utilização dos reagentes e solventes apresentados na Tabela 4. Todos os reagentes foram obtidos comercialmente.

Tabela 4. Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.

Reagentes	Pureza	Fornecedor	Sigla
Metanol	>99,5%	Dinâmica	
Óleo de soja	Grau Alimentar	Bunge Alimentos	
Hexano	>98,5%	Dinâmica	
Ácido oléico	Refinado	Dinâmica	
Ácido Caprílico	>99%	Dinâmica	
Trioctanato de Glicerila (tricaprilina)	>99%	Sigma	
Sulfato de Magnésio Anidro	98%	Vetec	
<i>n</i> -Butilclorodihróxiestanho	>95%	Sigma-Aldrich	BCDH-Sn
<i>n</i> -Butiltricloroestanho	>95%	Sigma-Aldrich	BTC-Sn
<i>di n</i> -butildicloroestanho	>95%	Sigma-Aldrich	DBDC -Sn

Fonte: Autor, 2015

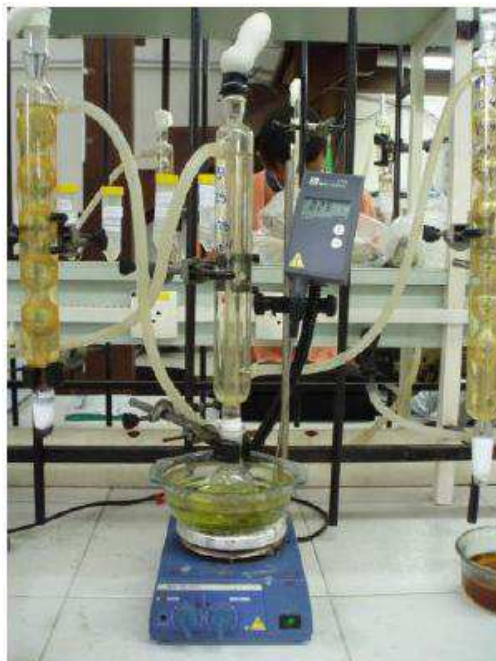
4.2. Reatores.

As reações de transesterificação foram realizadas em dois tipos de equipamentos: reator de vidro com sistema de refluxo e reator fechado de aço inoxidável.

4.2.1. Reator de vidro com sistema de refluxo.

As reações de transesterificação foram realizadas em um balão de fundo redondo de 50 mL, conectado a um condensador de refluxo. A temperatura da reação foi mantida com ajuda de banho de óleo aquecido por chapa de aquecimento equipada com termopar e controlador de temperatura e agitação magnética. No intuito de evitar a perda do álcool do meio reacional por evaporação do reagente, durante o processo da reação, foi colocado um balão de látex na extremidade superior do condensador de refluxo (Figura 13).

Figura 13. Reator de vidro com sistema de refluxo.



Fonte: Autor, 2015.

4.2.2. Reator fechado de aço inoxidável

O equipamento utilizado constitui-se de um reator inox pressurizado descontínuo (ou batelada), o que significa que todos os reagentes são introduzidos no reator em uma única vez, sendo estes são convertidos em produtos.

O reator é composto de um copo com volume total de 100 mL aproximadamente, onde o mesmo é colocado em um forno de aquecimento. Ao aparelho, foi adaptado um sistema de controle de temperatura e agitação.

O equipamento possui ainda uma válvula de saída de líquido, onde são retiradas as alíquotas no tempo reacional requerido (Figura 14).

Figura 14. Reator fechado de inox com agitação mecânica.



Fonte: Autor, 2015.

4.3. Testes catalíticos para o óleo de soja

Todos os experimentos de (trans) esterificação foram realizados usando as razões molares 400:100:1 para o álcool, ácido graxo/óleo e catalisador, respectivamente. Os tempos de reação variaram de 15 min até 10 h. As alíquotas foram retiradas a cada 15 min na primeira hora de reação e, após a primeira hora, foi

retirado 1 (uma) alíquota de 5 mL a cada hora. As temperaturas foram de 80 °C, 120 °C e 150 °C. Os produtos obtidos nas reações de transesterificação foram lavados com salmoura e centrifugados (2500 rpm por 5 min). O processo de lavagem e centrifugação foi repetido por 3 vezes. Depois de lavada e centrifugada, a mistura reacional (biodiesel) foi transferida para um frasco adequado e estocada com agente dessecante sulfato de magnésio anidro. No processo de esterificação, as alíquotas não sofreram nenhum tratamento antes da análise.

Após isso, as amostras foram analisadas em triplicata por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (transesterificação) e titulação ácido-base (esterificação). Essa metodologia foi adotada neste trabalho para as reações de esterificação e transesterificação com o objetivo de se fazer um estudo comparativo de rendimentos catalíticos com compostos organometálicos de Sn(IV) de outros trabalhos citados anteriormente (MENDONÇA, 2009; SERRA, 2011; DA SILVA, 2012; SILVA, 2013).

4.4. Determinação do rendimento em biodiesel via transesterificação.

Os produtos obtidos da reação de transesterificação foram analisados por cromatografia gasosa empregando o equipamento VARIAN CP – 3800GC equipado com um sistema de injeção capilar operando a 240 °C, razão de split de 80:1 e volume da amostra de 1 µL. O equipamento possuía detector de ionização de chama (FID) operando a 250 °C. 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 foi: temperatura inicial: 50 °C (1 min); aquecimento de 50 °C até 180 °C a uma taxa de 15 °C/min; aquecimento de 180 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 trioctanato de glicerila (tricaprilina) foi usado como padrão interno e o gás hidrogênio de alta pureza (99,95%) usado como gás de arraste (MENDONÇA, 2009).

4.4.1. Preparo da solução do padrão interno Trioctanoato de Glicerina (Tricaprilina).

Para a utilização do padrão interno tricapriline, preparou-se uma solução com concentração de 0,08 g de tricapriline por mL de solução usando hexano como solvente.

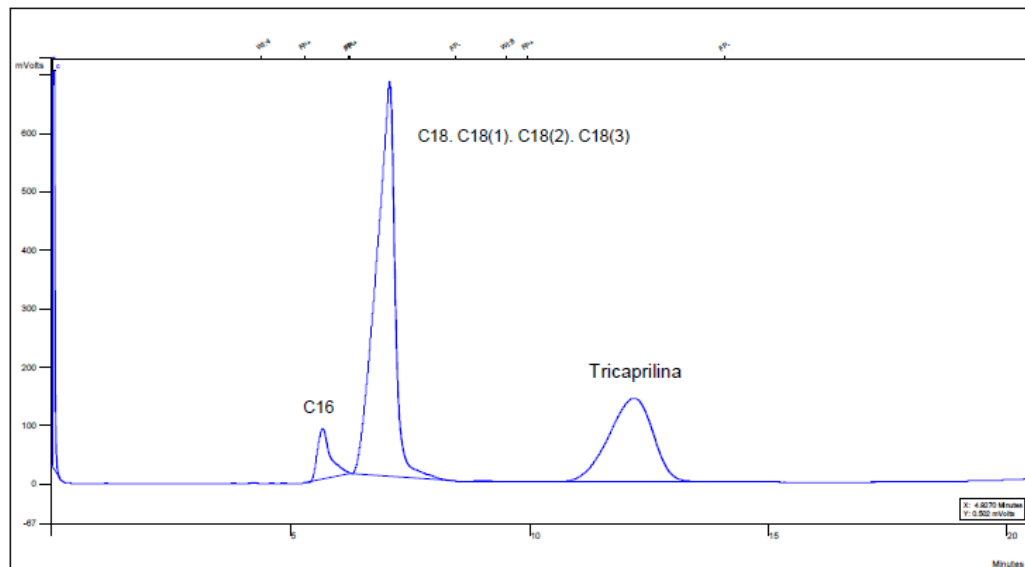
4.4.2. Preparo das amostras para injeção no cromatógrafo e cálculo do rendimento do biodiesel.

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

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

Onde m_{PI} é a massa do padrão interno (0,08 g de tricapriline), A_S são as áreas somadas dos picos referentes aos ésteres contidos na amostra, F é o fator de resposta, A_{PI} é a área do pico do padrão interno e M_S é a massa da amostra. A figura 15 abaixo representa o cromatograma de uma amostra padrão de biodiesel de óleo de soja (MENDONÇA, 2009).

Figura 15. Cromatograma de uma amostra padrão de biodiesel de óleo de soja.



Fonte: Autor, 2015

4.5. Determinação da conversão do ácido oleico via esterificação.

A conversão catalítica nas reações de esterificação foi medida através de titulação ácido-base usando solução de KOH 0,1 mol/L padronizada com biftalato de potássio e solução de 2/1 (volume) de éter etílico/álcool etílico, 0,3 g do produto da esterificação e fenolftaleína.

Primeiramente, foi preparada a solução de éter e álcool. Então, separou-se um erlenmeyer de 125 mL contendo um agitador magnético no qual foi pesado 0,30 g do produto da esterificação, após adicionou-se 10 mL da solução éter/álcool e 3 gotas de fenolftaleína no erlenmeyer e um outro sem amostra (prova em branco). Então, foi adicionado a esta solução, sob agitação, o KOH 0,1 mol/L com o auxílio de uma bureta de 25 mL até que a solução tornou-se rosa claro (ponto de viragem). O volume gasto do KOH 0,1 mol/L em cada titulação foi anotado e os resultados foram calculados de acordo com a equação descrita abaixo (MENDONÇA, 2009):

$$\text{Conversão \%} = \frac{\text{Volume da acidez em branco} - \text{volume da acidez da amostra}}{\text{Volume da acidez em branco}} \times 100$$

4.6. Caracterização dos Catalisadores

Os métodos de caracterização usados nesse trabalho trazem informações sobre a estrutura dos catalisadores usados. Os métodos empregados foram ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia na região do infravermelho médio.

4.6.1. Caracterização dos Catalisadores por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio

Com o objetivo de verificar as estruturas dos catalisadores usados, os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos num espectrofotômetro da marca VARIAN 660-IR, utilizando o método da transmissão com um porta amostra da PIKE e janela de KBr e um outro espectrofotômetro da marca NICOLET IR 200, usando método de reflectância com acessório de ATR. Todos os espectros são resultado da média de 32 varreduras numa resolução de 4 cm^{-1} .

4.6.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{119}Sn .

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma forma de espectroscopia de absorção, semelhante à espectrometria de infravermelho ou a de ultravioleta. Nesta técnica, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequências (rf) em uma frequência regida pelas características dos núcleos da molécula. Um espectro de RMN é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades (SILVERSTEIN, 2000).

Para se avaliar possíveis mudanças nas estruturas dos catalisadores antes, durante e após as reações em estudo e para se comprovar mecanismos reacionais, foram realizadas nesse trabalho reações *in situ* de esterificação e transesterificação com posterior análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{119}Sn e ^1H .

Nesta avaliação, foram usados 0,02 g de catalisador, 0,05 mL de metanol ou clorofórmio deuterados, tetrametil estanho (padrão de estanho para RMN- ^{119}Sn) e

tricaprilina (transesterificação) ou ácido caprílico (esterificação) na proporção molar 1:5 catalisador:tricaprilina ou ácido caprílico. Foram realizadas análises de RMN dessas misturas antes do aquecimento e após aquecimento, em banho de óleo a 70 °C por 4 h. Foram obtidos espectros dos catalisadores apenas com os solventes deuterados. Os espectros de RMN foram obtidos no espectrômetro de Bruker DRX-400 utilizando metanol deuterado ou clorofórmio deuterado como solventes. Os parâmetros utilizados nos espectros foram: número de pontos do espectro: 64K, número de experimentos: 64, tamanho da janela: 13,0143 ppm, tempo de relaxação: 12,00s. Para análise e tratamento dos resultados obtidos por RMN de ^1H e ^{119}Sn , foram usados os programas TopSpin[®] e Spinworks[®].

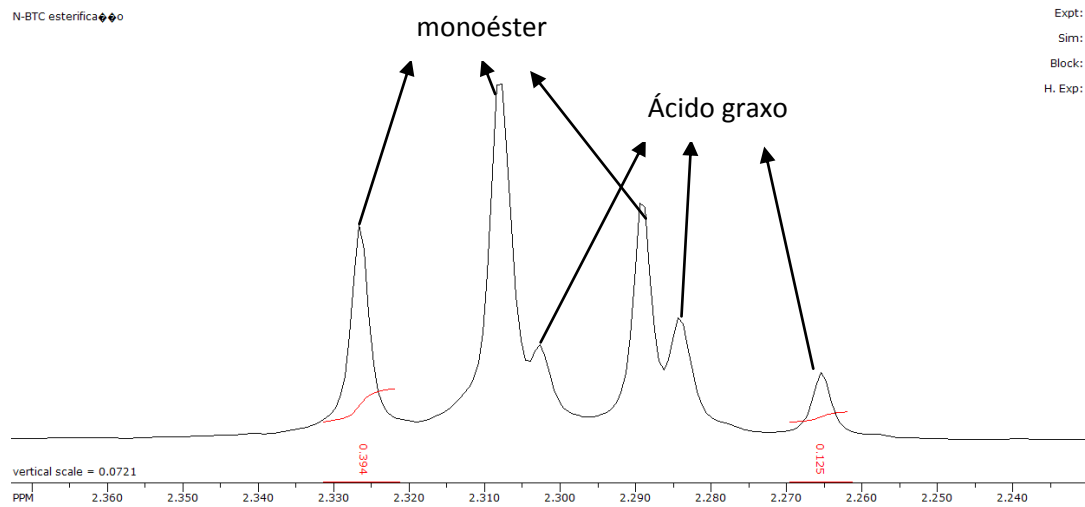
Para se calcular as integrações dos sinais nos espectros de RMN de ^1H e com isso comprovar o rendimento de formação de monoésteres alquílicos, na transesterificação, utiliza-se o método desenvolvido por Knothe (2006). Para isso, foram selecionadas e integradas as regiões de hidrogênio referentes ao glicerol (triacilglicerol) entre 4 e 4,5 ppm e regiões de hidrogênio metilênico (biodiesel) em 3,6 ppm. Após isso, foi aplicada a equação 1:

$$C_{\text{ME}} = 100 \times \frac{5 \times I_{\text{ME}}}{5 \times I_{\text{ME}} + 9 \times I_{\text{TAG}}} \quad (1)$$

Onde C_{ME} é a conversão para a formação de monoésteres, I_{ME} é a integração referente aos monoésteres e T_{AG} é a integração dos sinais referentes ao triacilglicerol. Os fatores 5 e 9 usados são devido a proporção dos hidrogênios referentes aos monoésteres e ao triacilglicerol.

A conversão na esterificação foi calculada através das integrações dos sinais de RMN de ^1H , referentes ao ácido graxo e aos monoésteres formados (Figura 7, apêndice E). Os sinais (triplete) em 2,3 ppm são referentes aos hidrogênios ligados ao carbono alfa da carbonila dos ésteres metílicos e os sinais (triplete) a 2,2 ppm são referentes aos hidrogênios ligados ao carbono alfa da carbonila do ácido graxo.

Figura 7 (Apêndice E). Integração do espectro de RMN-¹H ampliado obtidos com a mistura ácido graxo, metanol deuterado e BTC-Sn antes do aquecimento.



Fonte: Autor, 2015

Porém, devido a sobreposição, são integrados apenas o sinal a 2,3 ppm (I_{ME}) e o sinal a 2,2 ppm (I_{AG}). Neste contexto, o cálculo da conversão para a formação de monoéster é realizado através da equação 2:

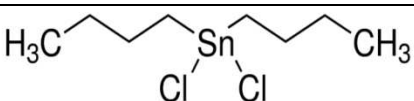
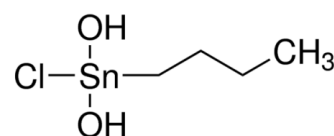
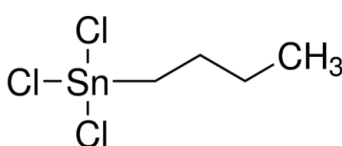
$$C_{ME} = 100X I_{ME}/I_{AG+ME} \quad (2)$$

É importante ressaltar que, diferentemente da transesterificação, na esterificação, a proporção de hidrogênios é igual para o monoéster e ácido graxo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este trabalho teve como objetivo investigar a atividade catalítica de três catalisadores a base de estanho em reações de esterificação e transesterificação empregando reatores de vidro operando em condições de refluxo e fechado em inox em várias condições reacionais. Na Tabela 5, apresenta-se a nomenclatura, a fórmula molecular e estrutural desses catalisadores:

Tabela 5. Composição química, nomenclatura e estrutura molecular dos catalisadores a base de estanho (IV) empregados nas reações.

Catalisador	Sigla	Fórmula Molecular	Fórmula estrutural
<i>di n-butildicloroestanho</i>	DBDC - Sn	$C_8H_{18}Cl_2Sn$	
<i>n-Butilclorodihidroxiestanho</i>	BCDH-Sn	$C_4H_{11}ClO_2Sn$	
<i>n-Butiltricloroestanho</i>	BTC-Sn	$C_4H_9Cl_3Sn$	

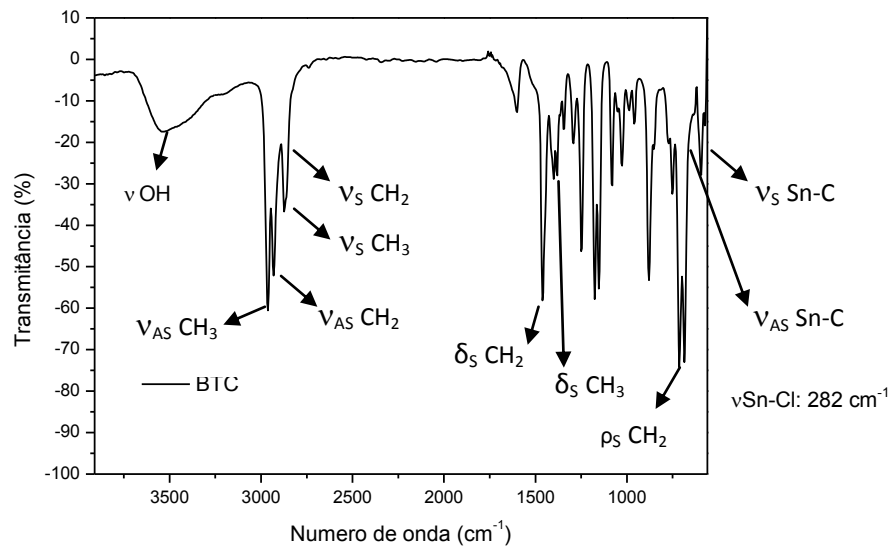
Fonte: Autor, 2015

Estes catalisadores foram submetidos a análises de espectroscopia na região do infravermelho médio (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio e estanho no intuito de confirmar sua estrutura química e determinar se não ocorreu decomposição antes de seu emprego nas reações de transesterificação e esterificação.

5.1. Caracterização dos catalisadores usando espectroscopia na região do infravermelho médio

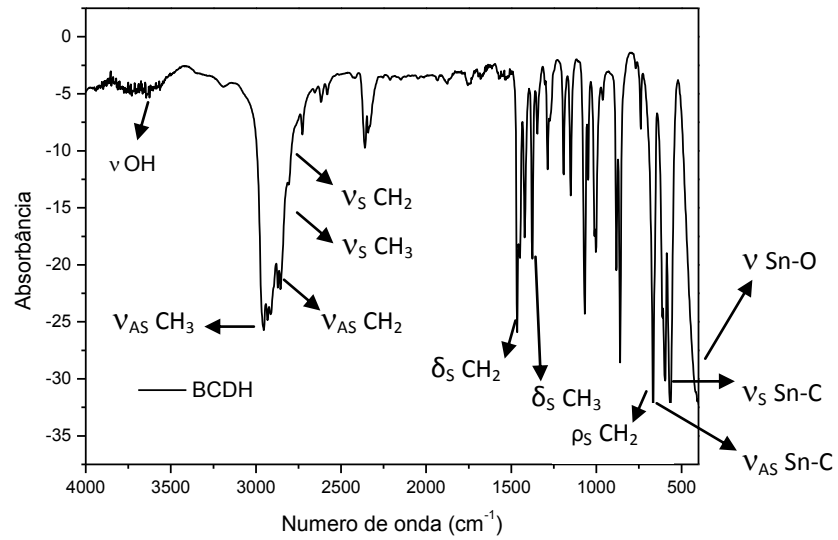
Inicialmente, foram realizadas as caracterizações na região do infravermelho médio e as Figuras 16,17 e 18 apresentam os espectros dos complexos BTC-Sn, BCDH-Sn e DBDC-Sn. Como o catalisador BTC-Sn é líquido, seu espectro foi obtido pela técnica de reflectância (ATR). Os espectros dos demais catalisadores, que são sólidos, foram obtidos pela técnica transmissão empregando pastilha de KBr.

Figura 16. Espectro na região do infravermelho médio do complexo BTC-Sn.



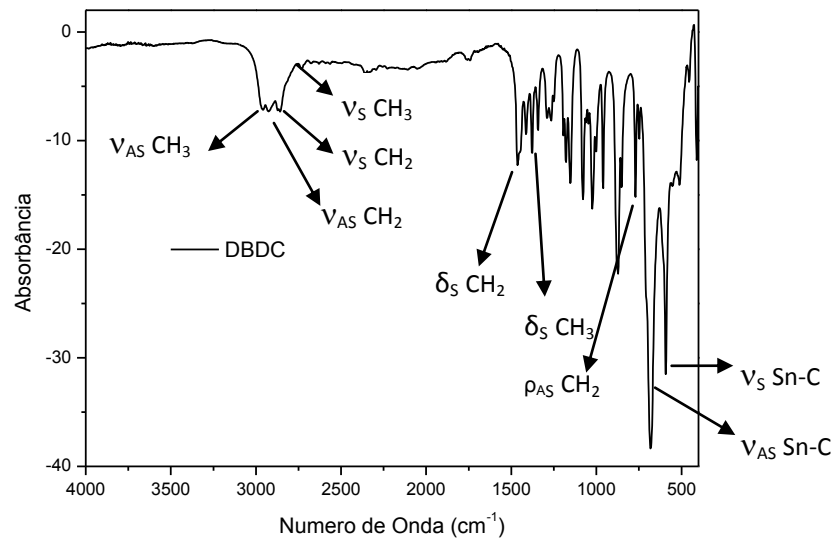
Fonte: Autor, 2015

Figura 17. Espectro na região do infravermelho médio do complexo BCDH-Sn.



Fonte: Autor, 2015

Figura 18. Espectro na região do infravermelho médio do complexo DBDC –Sn.



Fonte: Autor, 2015

A Tabela 6 apresenta as principais atribuições observadas nos espectros apresentados nas Figuras 16, 17 e 18.

Tabela 6. Atribuições observadas nos espectros apresentados nas figuras 16,17 e 18.

Atribuições	Bandas (cm^{-1})		
	BTC-Sn	BCDH-Sn	DBDC-Sn
$\nu_{\text{O-H}}$	3536	3536	-
$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$	2960	2960	2960
$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$	2930	2930	2930
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$	2870	2870	2870
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$	2853	2853	2853
$\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$	1466	1466	1466
$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$	1377	1377	1377
$\rho_{\text{as}} \text{CH}_2$	709	719	676
$\nu_{\text{s}} \text{Sn-C}$	597	597	592
$\nu_{\text{as}} \text{Sn-C}$	640	665	676
$\nu_{\text{Sn-O}}$	-	424	-

Fonte: NAKAMOTO, 1997; BARBOSA, 2007

A análise do espectro (Figura 16) e as atribuições apresentadas na Tabela 6 permitem evidenciar que o BTC-Sn apresenta bandas referentes a grupos CH_2 e CH_3 (estiramentos simétricos e assimétricos e deformações angulares simétricas e assimétricas), evidenciando a presença do ligante butil. Vale lembrar que o estiramento da ligação Sn-Cl referente ao ligante cloreto possui número de onda 282 cm^{-1} , portanto, não é mostrado no espectro, pois o mesmo apresenta números de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} . Além disso, é observada a presença de banda referente à umidade (3536 cm^{-1}).

A análise do espectro (Figura 17) e as atribuições apresentadas na Tabela 6 permitem evidenciar que o BCDH-Sn possui, além das bandas já citadas anteriormente, uma banda em 424 cm^{-1} referente ao ligante OH.

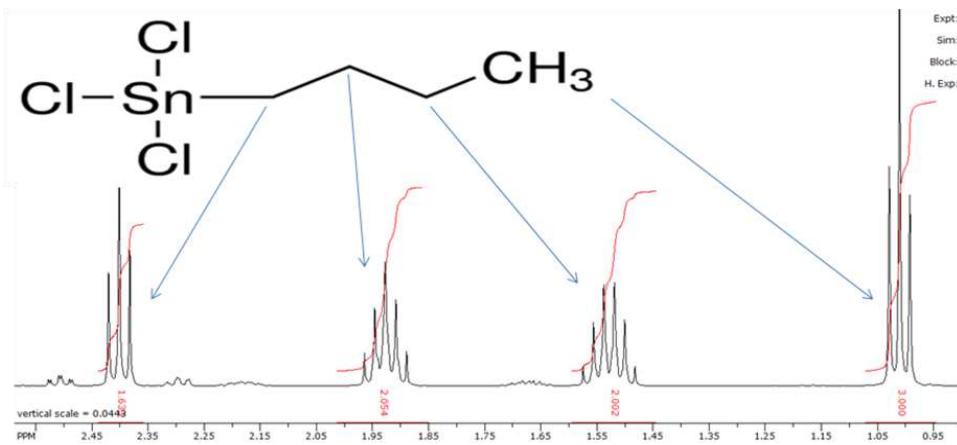
No caso do DBDC-Sn, a análise do espectro (Figura 18) e as atribuições apresentadas na Tabela 6 das bandas referentes a grupos CH₂ e CH₃ (estiramentos simétricos e assimétricos e deformações angulares simétricas e assimétricas), evidenciam a presença do ligante butil. Vale destacar os picos mais intensos em 676 e 592 cm⁻¹ quando comparados aos outros catalisadores devido a presença de 2 grupos butil ligados ao estanho. Assim como nos outros 2 catalisadores, o estiramento da ligação Sn-Cl referente ao ligante cloreto possui número de onda 282 cm⁻¹, portanto, não é mostrado no espectro, pois o mesmo apresenta números de onda entre 400 e 4000 cm⁻¹.

5.2. Caracterização dos catalisadores empregando ressonância magnética nuclear de hidrogênio e estanho (¹H e ¹¹⁹Sn) usando clorofórmio deuterado como solvente.

Para se confirmar as estruturas dos catalisadores BTC-Sn, DBDC-Sn e BCDH-Sn, foram feitas análises de RMN ¹H usando como solvente clorofórmio deuterado. Aqui será mostrada apenas a região referente aos sinais observados para os complexos. Os espectros completos de RMN-¹H usando clorofórmio deuterado estão apresentados no apêndice A deste trabalho.

No espectro de RMN ¹H do BTC-Sn (Figura 19), observa-se a presença de sinais típicos de tripletos das metilas terminais ($\delta = 0,9$ ppm e integração 3) e sinais típicos (tripleto, quinteto e sexteto) referentes a metilas no meio da cadeia (deslocamentos entre $\delta = 1,45$ e $2,45$ ppm com integração por volta de 2).

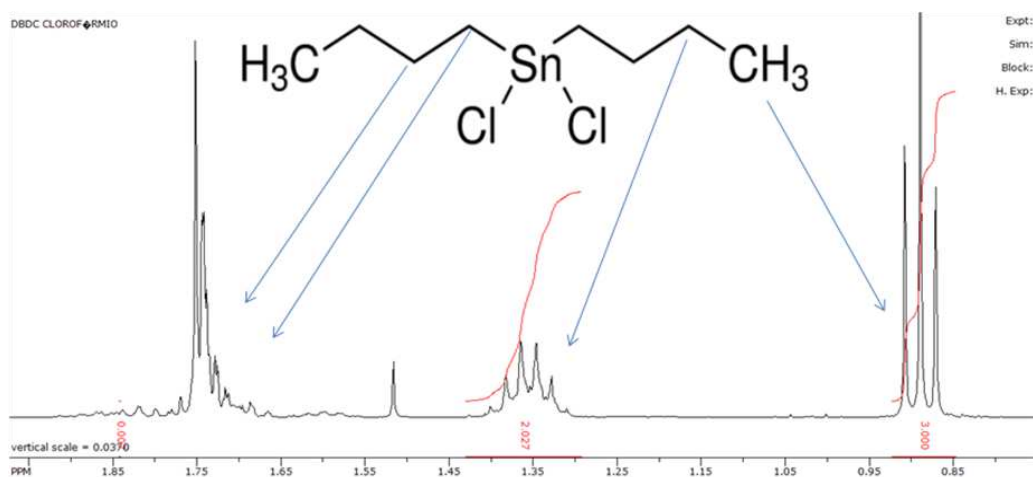
Figura 19. Espectro de RMN ^1H do BTC-Sn obtido com clorofórmio deuterado



Fonte: Autor, 2015

No espectro de RMN ^1H do DBDC-Sn (Figura 20), também observa-se a presença de sinais típicos das metilas terminais ($\delta = 0,9$ ppm e integração 3) e metilas no meio da cadeia (deslocamentos entre $\delta = 1,25$ e $1,85$ ppm e integração próximo de 2). Os sinais das metilas apresentam-se sobrepostos e mal resolvidos, não sendo possível fazer uma distinção clara dos mesmos.

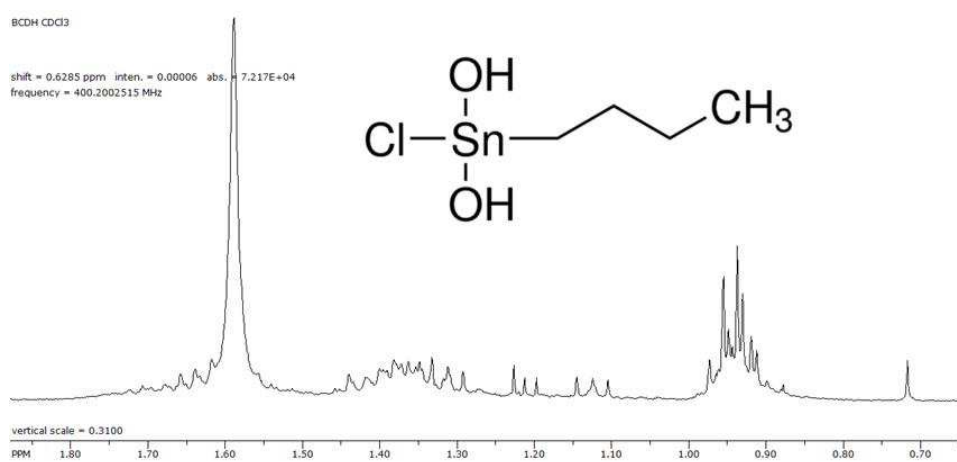
Figura 20. Espectro de RMN ^1H do DBDC-Sn obtido com clorofórmio deuterado



Fonte: Autor, 2015

No espectro de RMN ^1H do BCDH-Sn (Figura 21), não é possível fazer uma distinção clara entre os sinais, pois esse complexo foi insolúvel em clorofórmio. Por conta disso, não foi feita nesse espectro a integração dos sinais de RMN ^1H . Mesmo assim, consegue-se observar a presença de sinais típicos das metilas terminais ($\delta = 0,9$ ppm) e metilas no meio da cadeia (deslocamentos entre $\delta = 1,3$ e $1,8$ ppm).

Figura 21. Espectro de RMN ^1H do BCDH-Sn obtido com clorofórmio deuterado



Fonte: Autor, 2015

5.3. Testes catalíticos de metanólise do óleo de soja

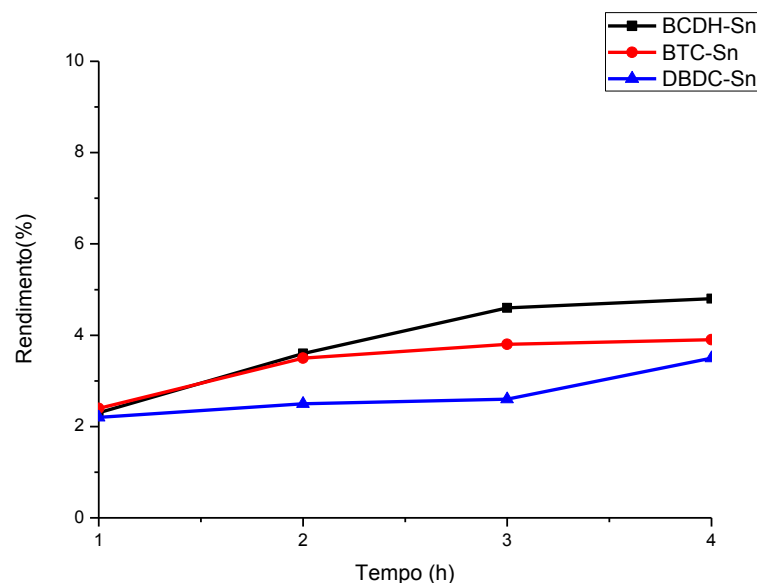
Buscando esclarecer o efeito da natureza química dos substituintes presentes nos catalisadores de estanho sobre a atividade catalítica dos mesmos, investigou-se o desempenho dos compostos BTC-Sn, BCDH-Sn e DBDC-Sn em reações de transesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oléico. Como apresentado na Tabela 5, essas espécies diferem entre si pelos diferentes ligantes coordenados ao centro metálico de estanho.

Inicialmente, foi usado reator de vidro operando em refluxo numa temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ no intuito de verificar se os catalisadores apresentavam conversão na metanólise do óleo de soja empregando a razão molar óleo:álcool:catalisador:

400:100:1. No caso da transesterificação sem o emprego de catalisador, praticamente não se observa conversão.

Os resultados apresentados na Figura 22 mostram os rendimentos das reações na temperatura de 70 °C (temperatura de refluxo do metanol) empregando os três catalisadores descritos anteriormente. O baixo rendimento em biodiesel ao se empregar tal condição reacional pode estar relacionado com o equilíbrio de fase estabelecido dentro do reator, afetando a concentração de álcool no meio reacional. É utilizado excesso de álcool na reação de transesterificação no intuito de deslocar o equilíbrio reacional no sentido dos produtos e aumentar a produção de ésteres alquílicos.

Figura 22. Testes catalíticos usando reator de vidro com condensador de refluxo. temperatura: 70 °C; razão molar óleo:álcool:catalisador: 400:100:1.



Fonte: Autor, 2015

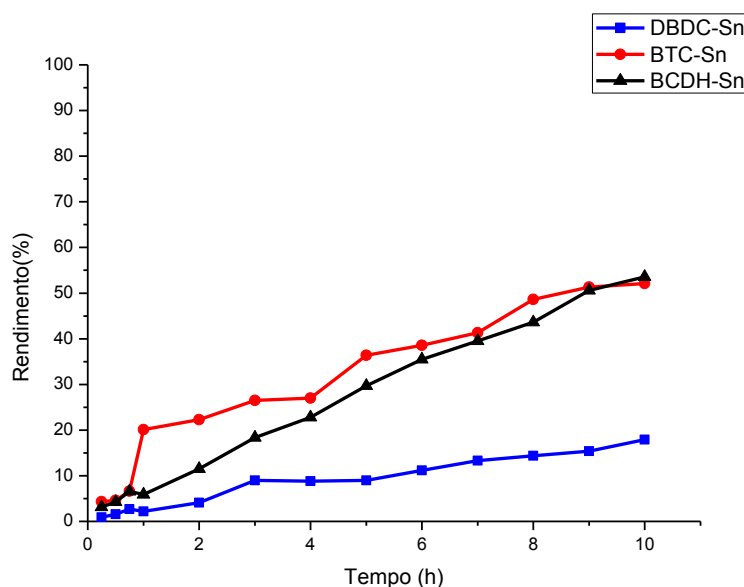
Dados de nosso grupo de pesquisa (MENDONÇA, 2009) mostraram que usando o reator operando em condição de refluxo, a concentração de metanol na fase líquida é, em média, 3 vezes mais baixa que os observados empregando reator fechado de inox. Assim, devido aos baixos rendimentos em FAMES (%) obtidos ao se empregar tal sistema, optou-se por investigar os catalisadores no reator fechado

utilizando temperaturas de 80, 120 e 150 °C, proporcionando condições mais energéticas de reação e maior concentração de metanol na fase líquida.

Para tanto, os catalisadores BTC-Sn, DBDC -Sn e BCDH-Sn foram testados na metanólise do óleo de soja, utilizando como razão molar 400:100:1 (Metanol:Óleo:Catalisador), em diferentes temperaturas em tempos reacionais que variaram de 15 min a 10 h, empregando o reator fechado.

A Figura 23 apresenta os resultados dos testes catalíticos na metanólise do óleo de soja empregando temperatura de 80 °C, mostrando os rendimentos obtidos em função do tempo reacional.

Figura 23. Rendimentos na metanólise do óleo de soja empregando a 80 °C, em função do tempo reacional.



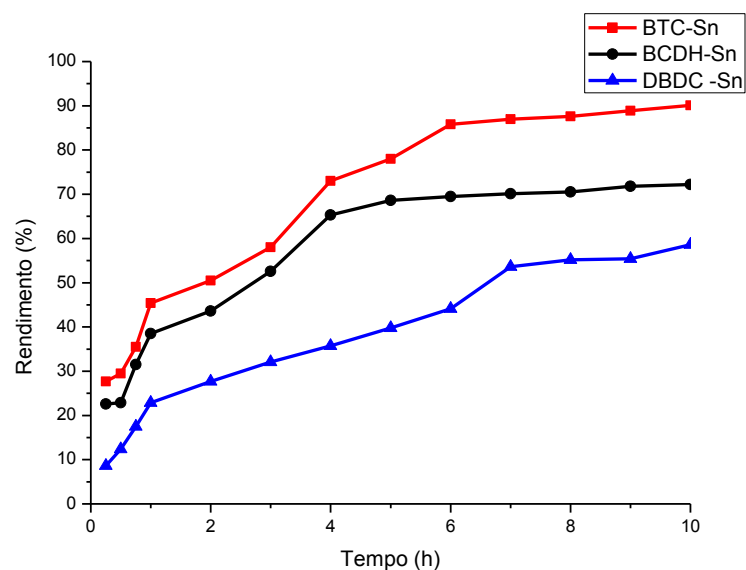
Fonte: Autor, 2015

Através dos resultados da Figura 23, fica claro que o catalisador DBDC -Sn apresentou rendimentos inferiores aos outros dois sistemas (BTC-Sn e BCDH-Sn), fato esse que pode ser atribuído ao efeito estérico provocado pelos dois grupos butil ligados aos estanho (da Silva, 2012). A conversão inicial foi baixa para os três catalisadores (inferior a 5%). O emprego do BTC-Sn teve um aumento considerável no rendimento reacional, chegando a 20% na primeira hora de reação. Os outros dois sistemas apresentaram uma baixa conversão até a primeira hora de reação.

Com o passar do tempo, os três catalisadores proporcionaram um aumento nos rendimentos em função do tempo reacional. A conversão máxima foi de 18 % para o DBDC -Sn, 54% para o BCDH-Sn e 52 % para o BTC-Sn.

A Figura 24 apresenta os resultados dos testes catalíticos na metanólise do óleo de soja empregando temperatura de 120 °C, mostrando os rendimentos em função do tempo reacional.

Figura 24. Rendimentos na metanólise do óleo de soja empregando a 120 °C, em função do tempo reacional.

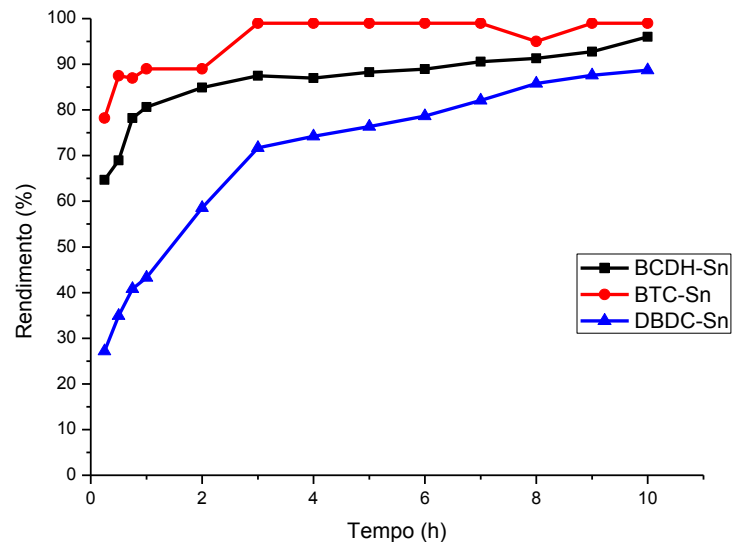


Fonte: Autor, 2015

A 120 °C, percebe-se uma tendência em termos de rendimentos reacionais (BTC-Sn>BCDH-Sn>DBDC-Sn). Na primeira hora de reação, os três catalisadores levaram a rendimentos significativos. Entre 1 e 6 h de reação, ocorre um aumento mais leve nos rendimentos. De 6 a 10 horas, observa-se uma tendência ao equilíbrio, com exceção do DBDC-Sn, que somente mostra essa tendência a partir de 7 h de reação. A conversão máxima foi de 64 % para o DBDC-Sn, 74 % para o BCDH-Sn e 87 % para o BTC-Sn.

A Figura 25 mostra os resultados dos testes catalíticos na metanólise do óleo de soja empregando temperatura de 150 °C, apresentando os rendimentos em função do tempo reacional.

Figura 25. Rendimentos na metanólise do óleo de soja empregando a 150 °C, em função do tempo reacional.



Fonte: Autor, 2015

De acordo com a Figura 25, observa-se a 150 °C a mesma tendência, em termos de rendimento reacional, verificada a 120 °C (BTC-Sn>BCDH-Sn>DBDC-Sn). O rendimento máximo foi de 89 % para o DBDC-Sn, 96% para o BCDH-Sn e 99 % para o BTC-Sn. Este último alcançou rendimento máximo já em 3 h de reação, mostrando-se o catalisador mais ativo para a reação de metanólise do óleo de soja nas condições reacionais aqui estudadas.

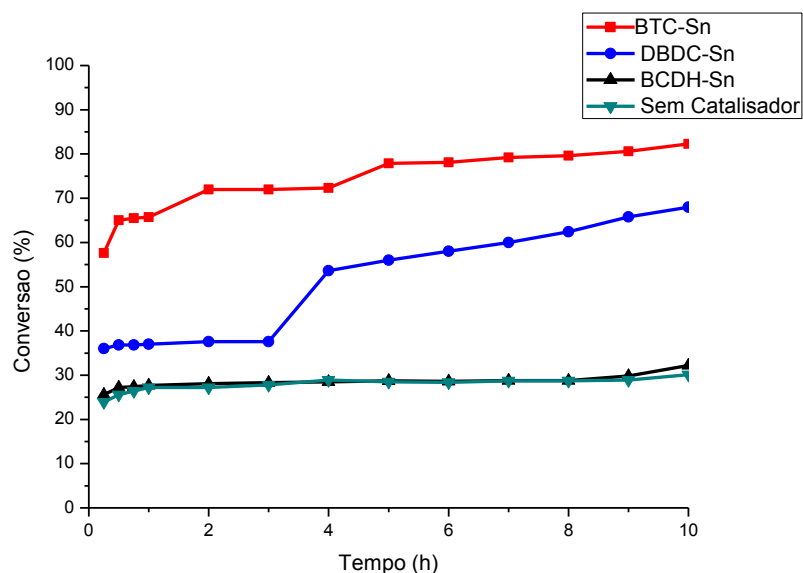
Os resultados mais elevados de conversão catalítica em reatores fechados corroboram com resultados anteriores. Segundo a literatura, a explicação para esse comportamento pode ser atribuída a (i) quantidade de metanol presente na fase líquida dentro de um reator de aço fechado (aproximadamente 90-96%), em comparação com apenas 35% utilizando um reator operando sob condições de refluxo, e (ii) o mais elevado grau de solubilidade e de ativação dos catalisadores que podem ser alcançadas a temperaturas mais elevadas no interior do reator de aço. (FERREIRA, 2007; SERRA, 2011; MENDONÇA, 2009; BRITO, 2008; BRITO, 2012; MENEGHETTI, 2014).

5.4. Testes catalíticos na esterificação do ácido oleico

Com a finalidade de aprofundar os estudos com os catalisadores em questão, os mesmos foram testados em reações de esterificação do ácido oléico e metanol, e os resultados apresentados a seguir correspondem aos dados obtidos experimentalmente empregando as temperaturas de 80, 120 e 150 °C, nas mesmas condições empregadas na transesterificação. É importante destacar que a esterificação é uma reação auto catalisada devido à presença de H^+ proveniente do próprio ácido graxo. Por isso, deve-se sempre comparar as reações empregando catalisadores com a reação sem adição de catalisador, nas mesmas condições reacionais. (Meneghetti, 2014).

A Figura 26 apresenta os resultados dos testes catalíticos na esterificação do ácido oléico empregando temperatura de 80 °C, mostrando a conversão em função do tempo reacional.

Figura 26. Conversão dos ácidos graxos de soja, por esterificação, empregando a temperatura de 80 °C, em função do tempo reacional.



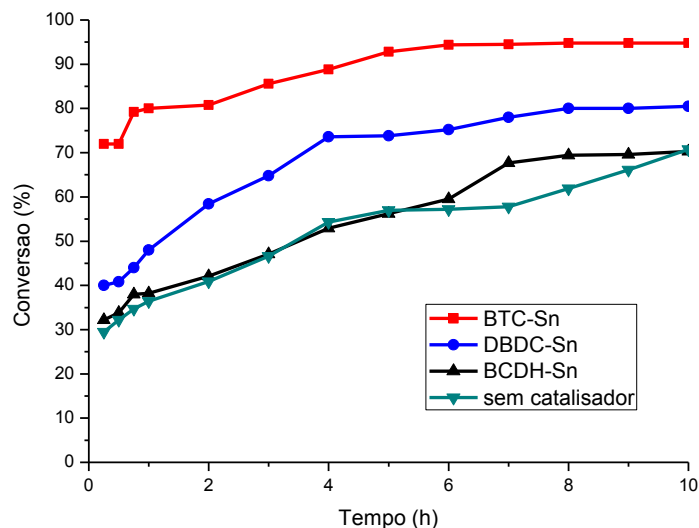
Fonte: Autor, 2015

Em 80°C, percebe-se que o catalisador BTC-Sn apresentou-se como mais ativo na esterificação do ácido oléico, tendo conversão inicial em 58% em 15 min de reação e 82% de conversão em 10 h de reação. Em segundo lugar, ficou o

catalisador DBDC-Sn com conversão inicial de 36% em 15 min e final de 68% em 10 h. Por último, tem-se o catalisador BCDH com conversão inicial em 26% (15 min) e conversão final em 32% em 10 h de reação. Considerando que a conversão final em 80 °C sem catalisador é de 30 %, pode-se afirmar que o catalisador BCDH-Sn não apresenta atividade a 80 °C.

A Figura 27 mostra os resultados dos testes catalíticos na esterificação do ácido oléico empregando temperatura de 120 °C, apresentando a conversão em função do tempo reacional.

Figura 27. Conversão dos ácidos graxos de soja, por esterificação, empregando a temperatura de 120 °C, em função do tempo reacional.

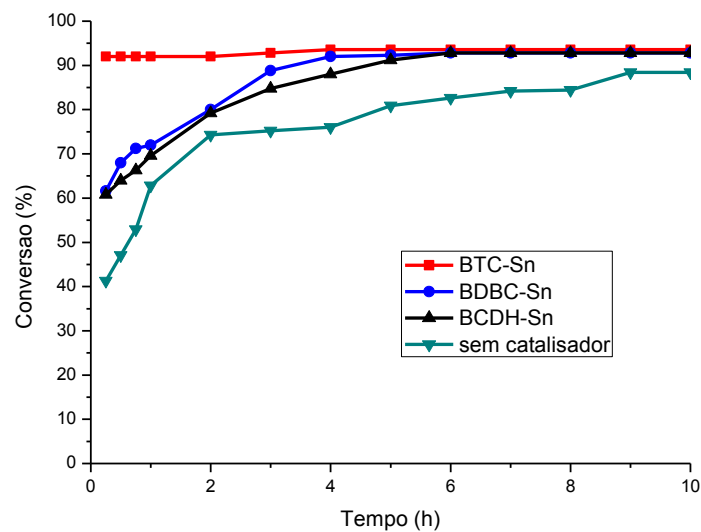


Fonte: Autor, 2015

Em 120°C, percebe-se que o catalisador BTC-Sn apresentou-se como mais ativo na esterificação do ácido oléico, tendo conversão inicial em 72% em 15 min de reação e 95% de conversão em 10 h de reação. Em segundo lugar, ficou o catalisador DBDC-Sn com conversão inicial de 40% em 15 min e final de 80 % em 10 h. Por último, tem-se o catalisador BCDH com conversão inicial em 32% (15 min) e conversão final em 70 % em 10 h de reação. Considerando que a conversão final em 120 °C sem catalisador é de 70%, pode-se afirmar que o catalisador BCDH-Sn não apresenta atividade também em 120 °C.

A Figura 28 apresenta os resultados dos testes catalíticos na esterificação do ácido oléico empregando temperatura de 150 °C, mostrando a conversão em função do tempo reacional.

Figura 28. Conversão dos ácidos graxos de soja, por esterificação, empregando a temperatura de 150 °C, em função do tempo reacional.



Fonte: Autor, 2015

De acordo com a Figura 28, percebe-se que os três catalisadores apresentaram conversão máxima semelhante (em torno de 93%), com a diferença que no caso do BTC-Sn, a conversão em 15 min de reação já é de 92% enquanto que no caso dos outros dois apresentam conversão em 15 min em torno de 62%. No teste sem catalisador, a conversão em 15 min fica em torno de 63% e atinge um máximo de 88% a 150 °C.

5.5. Avaliação de reações de esterificação e transesterificação por espectroscopia de RMN de ^1H e ^{119}Sn .

Para se avaliar possíveis mudanças nas estruturas dos catalisadores durante as reações e para se comprovar mecanismos reacionais, foram realizadas reações usando catalisador, metanol ou clorofórmio deuterado, tetrametil estanho (padrão de estanho para RMN- ^{119}Sn) e tricaprilina (transesterificação) ou ácido caprílico (esterificação). Para tanto, foi empregada a proporção molar 1:5 catalisador:tricaprilina ou ácido caprílico para posterior análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{119}Sn e ^1H dessas misturas, antes do aquecimento e após aquecimento a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h.

Para se avaliar a evolução das reações em estudo, foram analisados os espectros de RMN's de ^1H , através da integração dos sinais característicos das espécies envolvidas. Os espectros de RMN dos complexos estudados em metanol são apresentados no apêndice B, e os das reações de transesterificação e esterificação são apresentados nos apêndices C e D, respectivamente. Os espectros e as integrações dos sinais de RMN ^1H são apresentados no apêndice E.

Na Tabela 7, são apresentados os principais deslocamentos químicos de hidrogênio, com suas respectivas atribuições usando como solvente o metanol deuterado.

Tabela 7. Deslocamentos químicos dos sinais de RMN-¹H nos espectros.

Deslocamento químico (PPM)	H	Atribuição
2,30	CH ₂ -COOR	Todos alfa à carbonila dos ésteres metílicos (biodiesel)
2,29	CH ₂ -COOR	Todos Hs ligados ao C-alfa à carbonila do ácido graxo
1,62	-CH ₂ -CH ₂ -COOR	Todos os Hs beta à carbonila
1,28	-(CH ₂) _n -	Todos os CH ₂ no meio de cadeia
0,95	CH ₃ -(CH ₂) _n -COO-	CH ₃ carboxilato
0,98	-CH=CH-CH ₂ -CH ₃	Hs do CH ₃ terminal a 2 ligações da dupla ligação (linoléico)
0,9	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Todos os Hs dos CH ₃ terminais exceto o 11 (linolênico)
Entre 4 e 4,5 ppm	-CH ₂ -CH-CH ₂ -	Hidrogênios referentes ao glicerol (triacilglicerol)
3,6	-CH ₂ -COO-CH ₃	Hidrogênio dos ésteres metílicos (biodiesel)

Fonte: KNOTHE et al. 2000; GIN et al. 2006; ANDRADE et. Al 2012; MORGENSTERN, et al, 2006.

Analisando-se os espectros apresentados no apêndice C deste trabalho, no caso da transesterificação, observa-se o aparecimento de sinais característicos de monoéster por volta de 3,6 ppm, que é indicativo de que está ocorrendo a formação dos monoésteres, quando se usa os catalisadores em estudo.

No caso da esterificação, analisando os espectros apresentados no apêndice D deste trabalho, pode-se destacar que já antes do aquecimento e após 4 h de reação a 70 °C, observa-se o aparecimento de sinais característicos de formação de monoésteres (2,30 ppm), indicando a ocorrência de reação de esterificação.

Através das integrações de RMN-¹H referentes às reações de transesterificação mostradas no apêndice E e aplicando a equação 1 mostrada na metodologia do trabalho, chegou-se nos rendimentos em monoésteres de 89% (BTC-Sn), 30% (BCDH-Sn) e 6% (DBDC-Sn). Por conta das diferentes condições de temperatura, tipo de reator e proporções molares de reagentes empregadas, estes resultados são diferentes daqueles apresentados nos testes catalíticos em função das condições reacionais aqui empregadas, mas corroboram com a ordem de reatividade determinada: BTC-Sn>BCDH-Sn>DBDC-Sn.

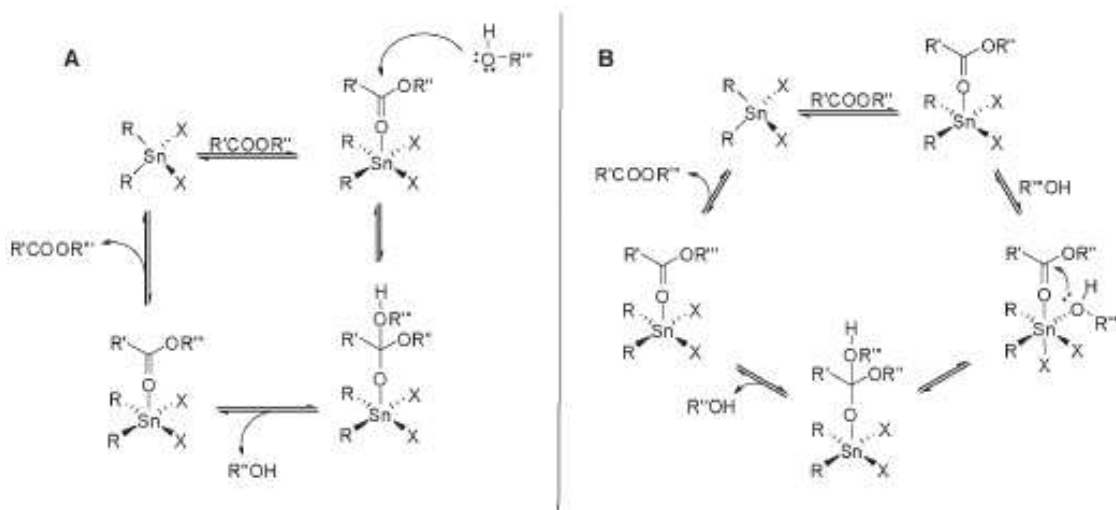
Através das integrações de RMN-¹H referentes às reações de esterificação também mostradas no apêndice E e aplicando a equação 2, observa-se que mesmo sem aquecimento, são observados rendimentos em monoésteres de 76% para o BTC-Sn e 13 % para o BCDH. O complexo BCDH-Sn não apresentou rendimento em monoéster antes da reação. Após o aquecimento, os rendimentos observados são de 100% para o BTC-Sn, 5 % para o BCDH-Sn e 82% para o DBDC-Sn. Estes resultados de esterificação também são diferentes dos resultados apresentados nos testes catalíticos devido às diferentes condições reacionais empregadas, mas também corroboram com os testes catalíticos levando em consideração a seqüência de reatividade observada: BTC-Sn >DBDC-Sn>BCDH-Sn

5.6. Considerações sobre mecanismos de reações de (trans) esterificação.

Como já foi dito, os três catalisadores apresentaram comportamentos distintos quando se analisa transesterificação e esterificação. Na transesterificação, a seqüência em termos de eficiência catalítica foi: BTC-Sn>BCDH-Sn>DBDC-Sn. Já na esterificação, a seqüência foi: BTC-Sn>DBDC-Sn>BCDH-Sn. O catalisador BCDH-Sn, que conduziu a rendimentos satisfatórios na transesterificação (96% a 150 °C em 10 h de reação), não teve o mesmo resultado na esterificação, pois

praticamente não se observa conversão em 80 e 120 °C. Para analisar esses comportamentos distintos nas reações estudadas, é necessário discutir os mecanismos envolvidos em cada processo. Meneghetti (2015) relata que complexos organometálicos de estanho (IV) se comportam como ácidos de Lewis devido aos orbitais 5d vazios e sua capacidade de se coordenar com ligantes doadores de pares de elétrons (bases de Lewis). Nesse contexto, dois mecanismos para reações de (trans) esterificação são propostos. O primeiro é o mecanismo ácido base de Lewis, mostrado na Figura 29.

Figura 29. (Trans) esterificação envolvendo complexos de estanho via mecanismo de ácidos de Lewis: A) Ataque nucleofílico intermolecular B) Ataque nucleofílico intramolecular do álcool previamente coordenado ao metal.

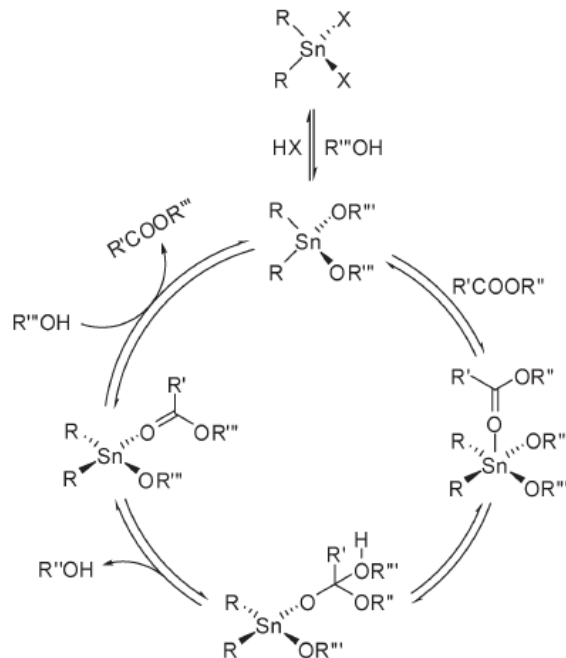


Fonte: ROMAN-LESHKOV, 2011; MENEGHETTI, 2015.

Neste mecanismo, ocorre a coordenação do oxigênio da carbonila proveniente do ácido graxo/triacilglicerol no estanho. Com isso, ocorre o aumento do caráter eletrofílico do carbono da carbonila, favorecendo o ataque intermolecular (A) ou intramolecular (B) do álcool.

Outro mecanismo possível para reações de (trans) esterificação com complexos de estanho é o de troca-inserção mostrado na Figura 30, em que a etapa inicial do processo é a troca dos ligantes X por ligantes metóxi seguida da coordenação do ácido graxo/triacilglicerol.

Figura 30. (Trans) esterificação envolvendo complexos de estanho via mecanismo de troca/inserção



Fonte: DESHAYES, 2003, JOUSSEAUME, 2003, MENEGHETTI, 2015.

Nesse contexto, a literatura relata que os principais fatores associados à conversão catalítica são o acesso dos reagentes (triacilglicerídeo ou ácidos graxos) ao centro metálico (ácido de Lewis), força ácida de Lewis e solubilidade do catalisador no meio reacional (FERREIRA *et.al*, 2007; SILVA, 2013). Nesse caso, de acordo com os dois possíveis mecanismos apresentados, a baixa conversão com o emprego do DBDC-Sn em transesterificação está relacionado ao efeito estérico causado pela presença dos dois grupos butil ligados ao estanho, que impedem a aproximação do triacilglicerídeo, que é uma molécula volumosa, à esfera de coordenação do metal. Quando se analisa a reação de esterificação, percebe-se que a molécula do ácido graxo (ácido oléico), que é uma molécula bem menos volumosa, é capaz de entrar na esfera de coordenação do estanho no complexo DBDC-Sn, pois este apresentou bons resultados em reações de esterificação, ou seja, neste caso, o efeito estérico provocado pelos ligantes butil não foram impeditivos para a obtenção de maiores resultados de conversão.

Em relação aos rendimentos em (trans) esterificação quando do emprego dos dois outros catalisadores (BTC-Sn e BCDH-Sn), pode-se sugerir que o comportamento observado nas reações de (trans)esterificação pode ser justificado por dois fatores que são (i) solubilidade no meio reacional, em que observa-se que o BTC-Sn foi bem mais solúvel e (ii) força ácida do catalisador, em que pode-se afirmar que BTC-Sn é mais ácido devido a presença de três grupos cloretos, que são grupos retiradores de elétrons para o estanho, aumentando sua acidez de Lewis (DAVIES, 1974). Diante do que foi dito, percebe-se a importância de um estudo mais aprofundado no intuito de se comprovar o mecanismo reacional de reações de (trans) esterificação. Neste sentido, foi realizado em estudo de RMN ^{119}Sn em reações de transesterificação e esterificação, segundo apresentado na metodologia.

5.7. Estudo de reações de esterificação e transesterificação empregando a espectroscopia de RMN ^{119}Sn .

O estanho possui 3 isótopos com spins não nulos e momentos magnéticos que são os isótopos ^{115}Sn , ^{117}Sn e ^{119}Sn . Desses três, o único apto para se estudar o RMN é o ^{119}Sn pelo fato ser o mais abundante e de poder ser analisado com grande sensibilidade. (PETROSYAN 1976; SMITH, 1973)

Nesse estudo, foram obtidos espectros de RMN ^{119}Sn no intuito de se entender melhor o mecanismo de reação de metanólise e esterificação, na presença dos catalisadores em estudo. Para isso, foi feita uma avaliação dos valores de deslocamento químico (δ) do ^{119}Sn , relacionando-os com a blindagem eletrônica exercida pelos ligantes e/ou solvente nos núcleos dos átomos de estanho. Segundo Hewitson (1980), os principais fatores que influenciam o deslocamento químico são o número de coordenação do átomo de estanho e efeitos dos substituintes na esfera de coordenação do estanho. Ainda segundo Hewitson, um aumento na blindagem nos núcleos de estanho ocasiona numa diminuição do deslocamento químico. (HEWITSON,1980)

Os deslocamentos químicos do ^{119}Sn observados durante os processos reacionais de transesterificação e esterificação, para os três catalisadores foram verificados e comparados com os de outros três complexos (dibutil dilaurato de

estanho (DBTDL), dibutil diacetato de estanho (DBTDA) e dibutil dimetoxi estanho (DBDM) no intuito de se comprovar mecanismos reacionais nas reações em estudo. As estruturas desses três complexos são mostrados no apêndice F. Os resultados dos deslocamentos químicos nos RMN de ^{119}Sn obtidos nas reações são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Deslocamentos químicos (δ) do ^{119}Sn (ppm)

Condição	Complexo de estanho					
	BTC-Sn	BCDH-Sn	DBDC-Sn	DBTDL	DBTDA	DBDM
Clorofórmio	47,69 e 3,43	a	126,96	-	-	-
Metanol	35,95 e -82,47	a	-64,01	-225	-223,14	70 e -160
Antes metanólise (metanol + tricaprilina)	37,034 e -72,93	a	-52,58	-	-	-
Após metanólise (metanol + tricaprilina)	39,59 e -64,69	a	-52,29	-	-	-
Antes esterificação (metanol + ácido caprílico)	32,62 e -76,80	-225,22	-58,32	-	-	-
Após esterificação (metanol + ácido caprílico)	34,82 e -80,41	-224,40	-67,24	-	-	-

a= não detectado

Fonte: Autor, 2015

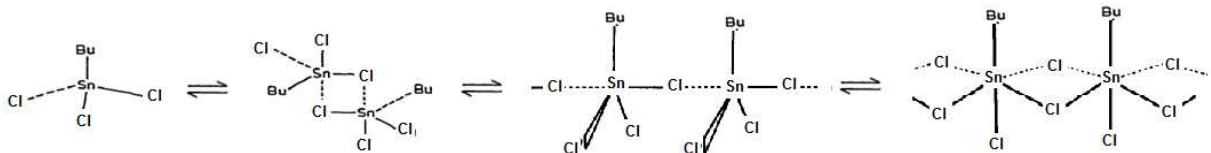
De acordo com a Tabela 8, pode-se observar que os sinais, empregando clorofórmio deuterado como solvente, observados para o catalisador BTC-Sn foram detectados nos deslocamentos químicos de 47,99 ppm e 3,43 ppm e para o DBDC-Sn de 126,96 ppm. O catalisador BCDH-Sn não foi solúvel em clorofórmio, não sendo possível observar sinais de RMN ^{119}Sn .

A detecção de dois sinais, no caso do catalisador BTC-Sn, pode ser atribuída aos diferentes números de coordenação do Sn(IV). O maior valor é correspondente

ao complexo no qual o Sn é tetracoordenado e o de menor valor ao penta e hexacoordenado (DAVIES, 1974; SMITH, 1973; HOLECEK,1986). Essa diferença nos deslocamentos químicos ocorre devido ao aumento na densidade eletrônica sobre o metal, nas formas com maior número de coordenação, o que ocasiona uma maior blindagem eletrônica (SMITH, 1973). Segundo Davies (1974), a presença de três cloretos ligados ao estanho no BTC-Sn promove a diminuição da densidade eletrônica no metal, facilitando o aumento do número de coordenação por associação intermolecular. As estruturas poliméricas do BTC-Sn são mostradas na Figura 31.

Para efeito de estudos das variações dos deslocamentos químicos de estanho, foi considerado o menor valor (relativo à presença de estruturas penta e hexacoordenadas), pois foi nesse caso que se observou a maior alteração, quando o solvente, reagentes ou produtos formados estão presentes. É importante considerar que o sistema é dinâmico e que as espécies poliméricas (Figura 31) estão em constante associação ou dissociação. O deslocamento do sinal relativo à presença das estruturas de maior número de coordenação tem, sem dúvida, a contribuição das espécies resultantes da interação do complexo com os compostos metanol, tricaprilina ou ácido caprílico, dependendo da situação avaliada.

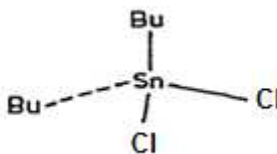
Figura 31. Estruturas poliméricas do BTC-Sn.



Fonte: DAVIES, 1974; SMITH, 1973 (ADAPTADO).

No caso do DBDC-Sn, observa-se apenas o aparecimento de um sinal para o estanho, o que corrobora com Holecek (1986), que diz que o complexo Bu_2SnCl_2 possui número de coordenação 4 (geometria tetraédrica) com baixa tendência de dimerização (HOLECEK,1986). A Figura 32 mostra a estrutura do complexo DBDC-Sn com sua forma tetraédrica.

Figura 32. Estrutura do complexo DBDC-Sn.



Fonte: HOLECEK, 1986.

Quando se usa metanol deuterado como solvente, os sinais são deslocados para -82,47 (BTC-Sn) e -64,01 (DBDC-Sn). Essa diminuição nos valores dos deslocamentos químicos na presença de metanol ocorre devido à coordenação do mesmo ao átomo de estanho, que por seu efeito doador de elétrons, promove um aumento na blindagem dos núcleos de estanho (diminuição do deslocamento químico). Isso corrobora com Smith (1973), que diz que solventes orgânicos se coordenam em complexos de estanho, formando espécies solvatadas e assim modificando o deslocamento químico por conta da coordenação estabelecida (SMITH, 1973).

O catalisador BCDH-Sn não apresentou sinal no RMN quando se usou metanol, pois também não foi solúvel neste solvente.

Quando se analisa os valores de deslocamento químico de ^{119}Sn (Tabela 8) dos complexos DBTDL ($\delta = -225$ ppm), DBDM ($\delta = 70$ ppm e -160 ppm) e DBTDA ($\delta = -223,14$ ppm) usando metanol deuterado em comparação aos valores de deslocamento químico observado para os catalisadores BTC-Sn e DBDC-Sn antes ou após as reações de transesterificação e esterificação, pode-se concluir que não ocorre troca dos ligantes cloro por ligantes metóxi ou carboxilato através de ligação covalente no estanho (provenientes do metanol, triacilglicerol ou ácido graxo, respectivamente). Citando como exemplo o complexo DBDC-Sn, caso ocorresse a troca dos ligantes cloro por ligantes metóxi provenientes do metanol de acordo com o mecanismo de troca-inserção (Figura 30), valores de deslocamentos químicos próximos aos observados para o DBDM seriam detectados.

Neste caso, o que ocorre é a interação ácido-base de Lewis dos reagentes metanol, triacilglicerol e ácido graxo nos complexos BTC-Sn e DBDC-Sn, levando ao mecanismo ácido-base de Lewis mostrado na Figura 29 para as reações de esterificação e transesterificação.

Os baixos valores de variação de deslocamentos químicos observados em metanol ou antes e depois da reação de transesterificação e esterificação se devem às alterações da composição do meio, em termos de solvente, reagentes e produtos formados.

Quando se analisa o catalisador BCDH-Sn, a ausência de sinal em metanol ou antes e depois da transesterificação deve estar relacionada à insolubilidade do mesmo no meio reacional, porém, de acordo com as integrações dos sinais de RMN ^1H mostrados no apêndice E, o complexo BCDH-Sn apresentou conversões de 30 % na transesterificação e 5,2 % na esterificação. Então, por analogia com os complexos BTC-Sn e DBDC-Sn, pode-se sugerir que o mesmo esteja atuando na transesterificação pelo mecanismo ácido-base de Lewis (Figura 29).

No caso da esterificação, em presença do BCDH, apesar do baixo rendimento em monoésteres (5,2 %), observa-se sinais com deslocamentos químicos de -225,22 e -224,40, antes e após a reação, respectivamente. Pode-se sugerir, devido à proximidade dos valores de deslocamento químicos aqui observados com àqueles exibidos pelos complexos DBTDL e DBTA, que após coordenação do ácido graxo na esfera de coordenação do estanho, ocorra a protonólise do substituinte OH, com formação de carboxilato e saída de água (PARSHAL, 1982).

Essa coordenação do ácido graxo ao complexo de estanho, seguida de protonólise, pode ter originado um novo complexo com maior solubilidade, promovendo o aparecimento de sinais de RMN- ^{119}Sn com deslocamentos químicos próximos aos complexos DBTDL e DBTA (MENEGETTI, 2015).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os três catalisadores estudados apresentaram comportamentos distintos em reações de esterificação e transesterificação. Essas diferenças foram atribuídas a fatores como impedimento estérico, solubilidade do catalisador no meio reacional, interações entre o catalisador e o substrato na reação e força ácida dos catalisadores. Na transesterificação, a seqüência em termos de eficiência catalítica foi: BTC-Sn>BCDH-Sn>DBDC-Sn. Já na esterificação, a seqüência foi: BTC-Sn>DBDC-Sn>BCDH-Sn. O catalisador BCDH-Sn, que conduziu a rendimentos satisfatórios na transesterificação (96% a 150 °C em 10 h de reação), não teve o mesmo resultado na esterificação, pois praticamente não se observa conversão em 80 e 120 °C.

Com base nos estudos de RMN ^{119}Sn , pode-se afirmar que o mecanismo das reações de esterificação e transesterificação usando os complexos em estudo (BTC-Sn, DBDC-Sn e BCDH-Sn) é baseado em interações do tipo ácido-base de Lewis e que no caso desses catalisadores não ocorre a protonólise do substituinte Cl com consequente liberação de HCl no meio reacional.

Os estudo de RMN ^{119}Sn para o complexo BCDH-Sn mostrou comportamento distinto dos outros dois catalisadores devido à baixa solubilidade dele no meio reacional e a coordenação seguida de protonólise do substituinte OH, no caso da esterificação, gerando uma espécie solúvel, porém pouco ativa.

Juntando todos esses fatores envolvidos, o melhor catalisador frente a reações de esterificação e transesterificação foi o *n*-butil tricloro estanho (BTC-Sn), pois apresentou a melhor conversão catalítica nas duas reações estudadas.

7. REFERÊNCIAS

ABREU, F.R.; LIMA, D.G. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vl. 209, pp.29-33, 2004.

ANVISA- AGÊNCIA NACIONAL DA VIGILÂNCIA SANITÁRIA, RDC N°482, de 23/09/1999, Disponível em: <www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 25 /06/2014.

ANP- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, BIOCOMBUSTÍVEIS E GÁS NATURAL. **Resolução nº 07, de 19 de março de 2008. Dispõe sobre a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.** Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 25 /06/2014.

ANDRADE, D.F.; MAZZEI, J.L.; KAISER, C.R. Assessment of Different Measurement Methods Using ¹H NMR Data for the Analysis of the Transesterification of Vegetable Oils. **J. Am. Oil.Chem. Soc.** vl. 89, pp 619-630, 2012.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos.** 1a ed. Viçosa: Editora UFV, 2007.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos.** São Paulo, Livraria Varela, 2001.

BONDIOLI, P.; BELLA, L. D.; EUR. J. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. **Lipid Sci. Technol**, vl. 107,153p., 2005.

BRASIL. Presidência da República. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis**

n° 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências, 2005.

BRITO, Y.C; MELLO, V.M; MACEDO, C.C.S; MENEGHETTI, M.R; SUAREZ, P.A.Z; MENEGHETTI, S.M.P. Fatty acid methyl esters preparation in the presence of maltolate and n-butoxide Ti(IV) and Zr(IV) complexes. **Appl. Catal. A.**, vl 351, pp 24–28, 2008.

BRITO, Y.C; FERREIRA, D.A.C; FRAGOSO, D.M.A; MENDES, P.R; OLIVEIRA, C.M.J. DE; MENEGHETTI, M.R; SUAREZ, P.A.Z; MENEGHETTI, S.M.P. Simultaneous conversion of triacylglycerides and fatty acids into fatty acid methyl esters using organometallic tin(IV) compounds as catalysts. **Appl. Catal.A**, vl. 443–444, pp 202–206, 2012.

CHEN, T.; HAN, H.; YAO, J.; WANG, G. The transesterification of dimethyl carbonate and phenol catalyzed by 12- molybdophosphoric salts. **Catalysis Communications**, vl. 8, pp 1361-1365, 2007.

COSTA, Y. B. **Esterificação e Transesterificação em Presença de Complexo de Titânio e Zircônio**. Maceió: 2008. 10-11p. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas.

DANIELS, R. L.; KIM, H. J.; MIN, D. B. Hydrogenation and interesterification effects on the oxidative stability and melting point of soybean oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 16, vl 54, pp 6011-6015, 2006.

DAVIES, A.G.; SMITH, L.; SMITH, P.J. The structure and reactions of some mono-organotin(IV) compounds. **J. Organometal. Chem**, vl. 39, pp 279-288, 1972.

DA SILVA, J.P.V. **Avaliação do efeito de diferentes ligantes, presentes na estrutura de complexos de estanho (IV), na reação de metanólise de óleo de soja.** Maceió: 2012. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Alagoas.

DESHAYES, G.; MERCIER, F. A. G.; DEGEE, P.; VERBRUGGEN, I.; BIESEMANS, M.; WILLEM R. Mechanistic Study of Bu_2SnCl_2 -Mediated Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone by Multinuclear NMR Spectroscopy, **P. Chem. – Eur. J**, vl. 9, pp 4346, 2003.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; DIMICCOLI, M.; CAMMAROTA, F.; NASTASI, M.; ELSCHENBROICH, C. **Organometallics**. 3^a ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2006.

DU, Z.; KANG, W.; CHENG, T.; YAO, J.; WANG, G. Novel catalytic systems containing *n*-BuSn(O)OH for the transesterification of dimethyl carbonate and phenol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vl. 246, pp 200-205, 2006.

FAEP. FEDERAÇÃO DA AGRICULTURA DO ESTADO DO PARANÁ. **Boletim eletrônico 2013**. Disponível em: <www.faep.com.br>. Acesso em 12 nov.2013.

FENASOJA. **Feira Nacional da Soja**. Disponível em: <www.fenasoja.com.br>. Acesso em 12 nov.2014.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, n. 1, vl. 28, pp 19-23, 2005.

FERREIRA, D.A.C.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, S.M.P. Methanolysis of soybean oil in the presence of tin(IV) complexes. **Applied Catalysis A: General**, vl. 317, pp 58-61, 2007.

FERREIRA, S. L.; SANTOS, A. M.; SOUZA, G. R.; POLITO, W. L.; MÓDOLO, D. L. Análise por cromatografia gasosa de btex nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). **Química Nova**, n. 3, vl. 31, pp 539-545, 2008.

FILGUEIRAS, C. A. L. A nova química do estanho. **Química Nova**, n. 2, vl. 21, pp 176-192, 1998.

FORNARO, A. Águas de chuva: conceitos e breve histórico. Há chuva ácida no Brasil? **Revista USP versão impressa**. Rev. USP, São Paulo. n. 70, 2006.

GERIS, R.; SANTOS, N.A.C.; AMARAL, B.A.; MAIA, I.S.; CASTRO, V.D.; CARVALHO, J.R.M. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química. **Química Nova**, n. 5, vl. 30, pp1369-1373, 2007.

GIN, F.; KAWASAKI, K.; KISHIDA, H.; TOHJI, T.M.; ENOMOTO, H. NMR Spectroscopic study on methanolysis reaction of vegetable oil. **Elsevier. Fuel**, vl. 86, pp 1201-1207, 1996.

HAN, Q.; URBAN, M. W. Kinetics and mechanisms of catalyzed and noncatalyzed reactions of OH and NCO in acrylic polyol-1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI) polyurethanes. VI. **Journal of Applied Polymer Science**, vl. 86, pp 2322–2329, 2002.

HEWITSON, G.F. **(119)Sn N.M.R. Studies of the reactions of some organotin(IV) compounds**. Durham:1980. tese. Durham University.

HOLECEK, J.; NADVORNIK, M.; HANDLIR, K.; LYCKA, A. ^{13}C and ^{119}Sn NMR spectra of di-n-butyltin(IV) compounds. **Journal of Organometalic Chemistry**, vl. 315, pp 299-308, 1986.

JOUSSEAUME, B.; LAPORTE, C.; RASCLE, M.C.; TOUPANCE, T. Dichlorodistannoxane transesterification catalysts, pure Lewis acids. **Chem. Commun**, pp 1428-1429, 2003.

KENNEDY, J.D.; MCFARLANE, W.; SMITH, P.J.; WHITE, R.F.M.; SMITH, L. Auto-association in Organotin Compounds : Butyltin Trialkoxides. **J. Chem. Soc**, pp 1785-1788, 1973.

KNOTHE, G. Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic nearinfrared spectroscopy with correlation to ¹H Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists Society**, vl. 77, pp 489-493, 2000.

LEE, H.; KIM, S. J.; AHN, B. S.; LEE, W. K.; KIM, H. S. Role of sulfonic acids in the Sn-catalyzed transesterification of dimethyl carbonate with phenol. **Catalysis Today**, vl. 87, pp 139-144, 2003.

LIMA, J.R.O.; SILVA, R.B.; SILVA, C.C.M.; SANTOS, L.S.S; SANTOS, J.J.R.; MOURA, E.M.; MOURA, C.V.R. Biodiesel de babaçu (orbignya sp.) obtido por via etanólica. **Química Nova**, n. 3, vl. 30, pp 600-603, 2007.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J.G.J.; Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**, vl. 245, pp 132-140, 2006.

MAGALHÃES, T.O.; FERNANDES, J.A.; CORSO, T. EINLOFT, S; DULLIUS, J.;LIGABUE.R. **Complexos de Estanho Como Catalisadores na Produção de Biodiesel Obtido a Partir do Óleo do Farelo de Arroz**. Trabalho apresentado no

17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

MATTEI, L.M. **Programa nacional para produção e uso do biodiesel no Brasil (PNPB): trajetória, situação atual e desafios.** Florianópolis, SC, Brasil, 2010.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N.; RENEW. S. **Energy Rev.**, vl.248, pp 10, 2004.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: A Review.**Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vl. 10, pp 248-268, 2006.

MELO, M. A. M. F. **Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel.** João Pessoa: 2011. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba.

MENDONÇA, D. R. **Emprego de catalisadores de estanho (IV) em reações transesterificação: obtenção de biodiesel.** Maceió: 2008. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Alagoas.

MENDONÇA, D. R.; SILVA, J. P. V.; ALMEIDA, 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**, vl.365, pp 105-109, 2009.

MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Sn(IV)-based organometallics as catalysts for the production of fatty acid alkyl esters. **Catalysis Science & Technology**. Review, vl.5, pp 765-771, 2015.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras vegetais na Indústria de Alimentos**. 1ª ed. São Paulo: Editora e Livraria Varela, 1998.

MORGENSTERN, M.; JESSICA, C.; MEYER, S.; CATALDO, S. Determination of the Kinetics of Biodiesel Production using Proton Nuclear magnetic resonance Spectroscopy (^1H NMR). **Energy & Fuels**. n. 20, pp 1350-1353, 2006.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Organic Chemistry**, 6ª edição, New York University, 1990.

NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination Compounds**. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. 5ª ed, 1997.

NBB - NATIONAL BIODIESEL BOARD. Disponível em: <<http://www.nbb.org>>
Acesso em: 11 de jan. de 2015.

OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P. A. Z. ; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química Nova na Escola**, n. 28, pp 1-6, 2008.

PAPALEO, Vanessa Terra. **As propriedades da proteína de soja na alimentação humana**. Brasília: 2004. Monografia. (Especialização em Qualidade em Alimentos)- Universidade de Brasília.

PARSHAL, G. W.; ITTEL, S. D.; **Homogeneous Catalysis**, 2th ed., John Wiley & Sons, 1982.

PETROSYAN, V. S. NMR spectra and structures of organotin compounds. **Progress in NMR spectroscopy**, vl. 11, pp 115-148, 1977.

PORTAL DA ANP, 2014. disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 04 dez. 2014.

PORTAL DO BIODIESEL. BR, 2014. disponível em: <www.biodieselbr.com>. Acesso em: 04 dez. 2014.

PORTAL DO BIODIESEL. Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. 2014. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/>>. Acesso em: 04 dez. 2014.

RAMOS, L. P., ZAGONEL, G. F., Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através de transesterificação de óleos vegetais. **Revista de Química Industrial**, vl. 717, pp 17-23, 2001.

RAMOS, M.J.; FERNANDÉZ, C. M.; CASAS, A.; RODRIGUES, L.; PÉREZ. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Á Bioresource Technology**, vl. 261, 100p., 2009.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. A química dos lipídeos: fundamentos para a produção de biodiesel. In: CÂMARA, G. M. S. & HEIFFIG, L. S. (coord.): **Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel**. Piracicaba: ESALQ., pp 181-191, 2006.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.L.; ROSSI, V.A.; SCHUCHARDT U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, n. 5, vl. 30, pp 1374-1380, 2007.

ROCHA, D. Q.; BARROS, D. K.; COSTA, E. J. C.; SOUZA, K. S.; PASSOS, R. R.; VEIGA JÚNIOR, V. F.; CHAAR, J. S. Determinação da matéria – prima utilizada na produção do biodiesel adicionado ao diesel mineral através de monitoramento seletivo de íons. **Química Nova**, n. 5, vl. 31, pp 1062-1066, 2009.

ROMAN-LESHKOV, Y; DAVIS, M. E. Activation of Carbonyl-Containing Molecules with Solid Lewis Acids in Aqueous Media. **ACS Catal**, vl.1, 1566p., 2011.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc.**, vl.9, pp 199-210, 1998.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. Transesterification of vegetable oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, pp. 199- 210, 2004.

SERRA, T. M.; MENDONÇA, D. R.; SILVA, J. P. V.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Comparison of soybean oil and castor oil methanolysis in the presence of tin(IV) complexes. **Fuel**, vl. 90, pp 2203-2206, 2011.

SIDDARAMAIAH, M. B. Synthesis and characterization of polyurethane/ polybutyl methacrylate interpenetrating polymer networks. **Journal of Materials Science**, vl. 39, pp 4615-4623, 2004.

SIDDARAMAIAH, T. J. Synthesis and characterization of polyaniline filled PU/PMMA interpenetrating polymer networks. **European Polymer Journal**, vl. 39, pp 569-578, 2003.

SILVA, M.A. **Avaliação da obtenção de biodiesel a partir do óleo de soja e de seus ácidos graxos, empregando sistemas catalíticos alternativos a base de estanho (IV) e estudo da espécie pinhão-mansão para geração de energia (obtenção de biodiesel e avaliação de folhas e caule para aplicação em queima direta)**. Maceio: 2013. Dissertação de mestrado- Universidade Federal De Alagoas.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 6 ed., JC, Rio de Janeiro, 2000.

SMITH, P.J.; SMITH, L. Applications of ^{119}Sn Chemical Shifts to Structural Tin Chemistry. **Inorganica Chimica Acta Reviews**, vl.7, pp 11-33. 1973.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B., **Química Orgânica**, 8ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SOUZA, R. A. F. Monitoramento do monóxido de carbono (CO) na atmosfera a partir de informações do sistema de sondagem AQUA: perfis verticais do CO. IN: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, Florianópolis, Brasil. **Anais**. INPE. pp 4289-4291, 2007.

SUAREZ, P.A.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, S.M.P.; WOLF,C.R.; Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. Revisão **Quim. Nova**. n. 3, vl. 30, pp 667-676, 2007a.

SUAREZ, P.A.Z.; NETO, B.A.S.; ALVES,M.B.; LAPIS,A.A.M.; NACHTIGALL, F.M.; ERBELIN,M.M.; DUPONT,J. 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium tetrachloro indate ($\text{BMI}.\text{InCl}_4$) as a media for the synthesis of biodiesel from vegetable oils; **Journal of Catalysis**, vl. 249, pp 154-161, 2007b.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C.R. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v.30, 667p., 2007c.

SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, A.L.F.; RODRIGUES, J.P.; ALVES, M.B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, n. 6, vl. 32, pp 768-775, 2009.

VASCONCELOS, T. B.; LIMA R. M. Biodiesel: uma possibilidade de interdisciplinaridade na Química e as concepções dos professores de Ensino Médio

de Campos dos Goytacazes/RJ, Brasil. **VÉRTICES**, Campos dos Goytacazes/RJ, n. 2, vl. 12, pp 113-133, 2010.

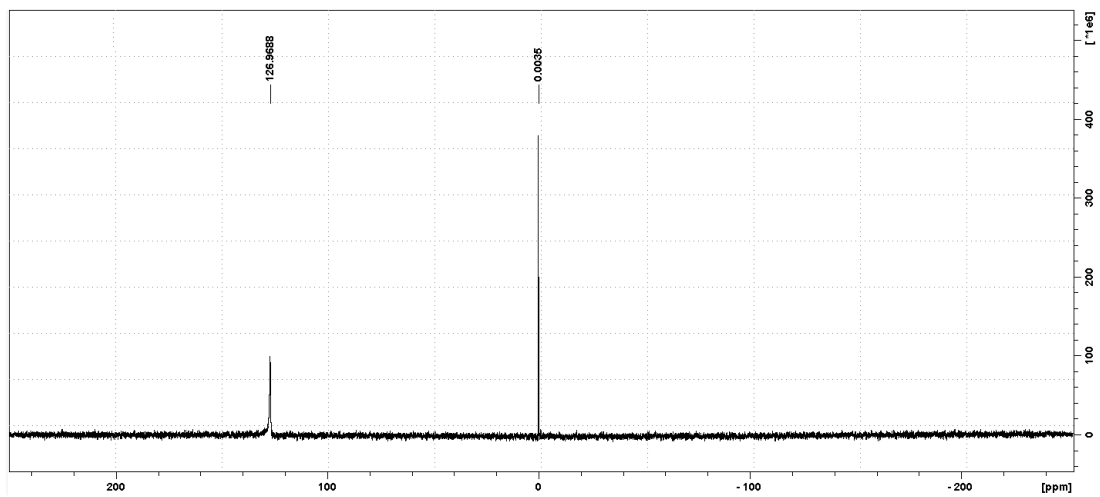
VEIGA, P.M, **Produção de biodiesel pela rota heterogênea empregando catalisadores a base de Zn e AL**. Dissertação de mestrado-Universidade Federal Do Rio De Janeiro. Rio De Janeiro, 2009.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J.; Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems.**Bioresource Technology**, n. 3, vl. 92, pp 297-305. 2004.

8. APENDICES

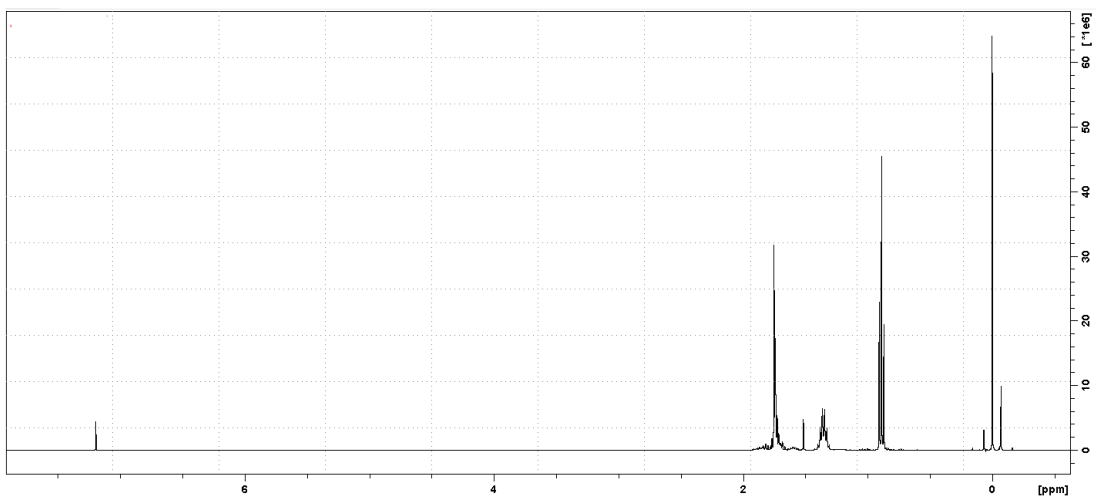
Apêndice A: RMN's dos Catalisadores em Clorofórmio Deuterado

Figura 1. Espectro de RMN-Sn obtido com a mistura clorofórmio deuterado e DBDC-Sn.



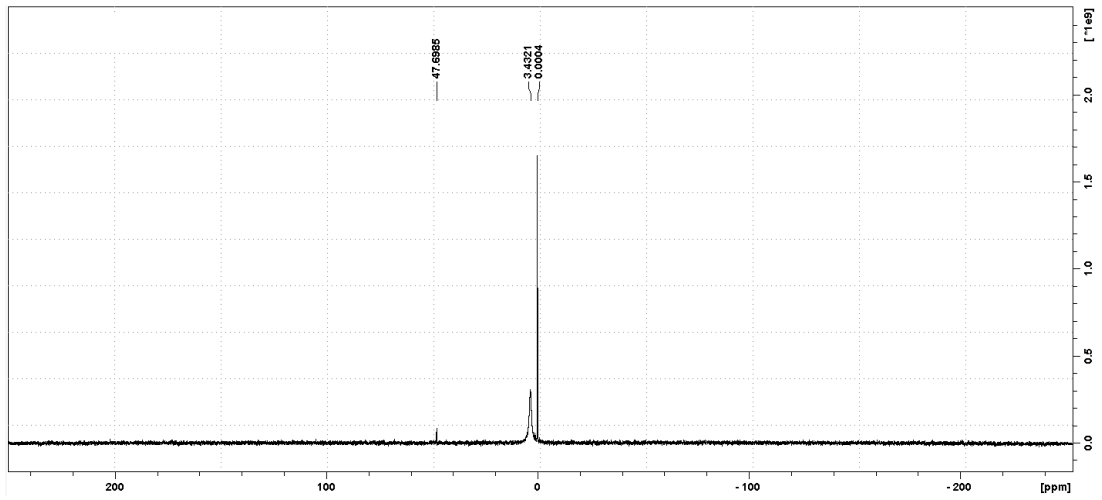
Fonte: Autor, 2015

Figura 2. Espectro de RMN-¹H obtido com a mistura clorofórmio deuterado e DBDC-Sn.



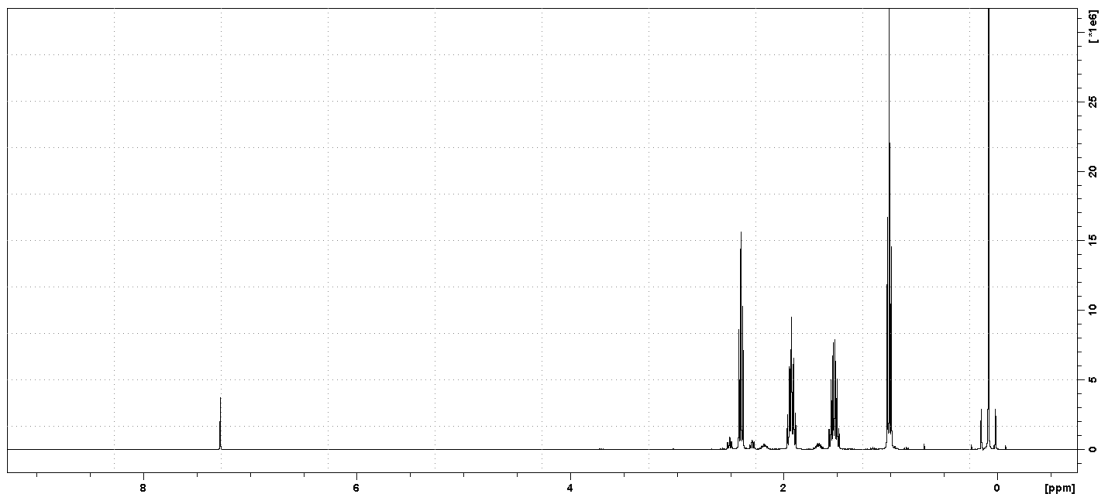
Fonte: Autor, 2015

Figura 3. Espectro de RMN-Sn obtido com a mistura clorofórmio deuterado e BTC-Sn.



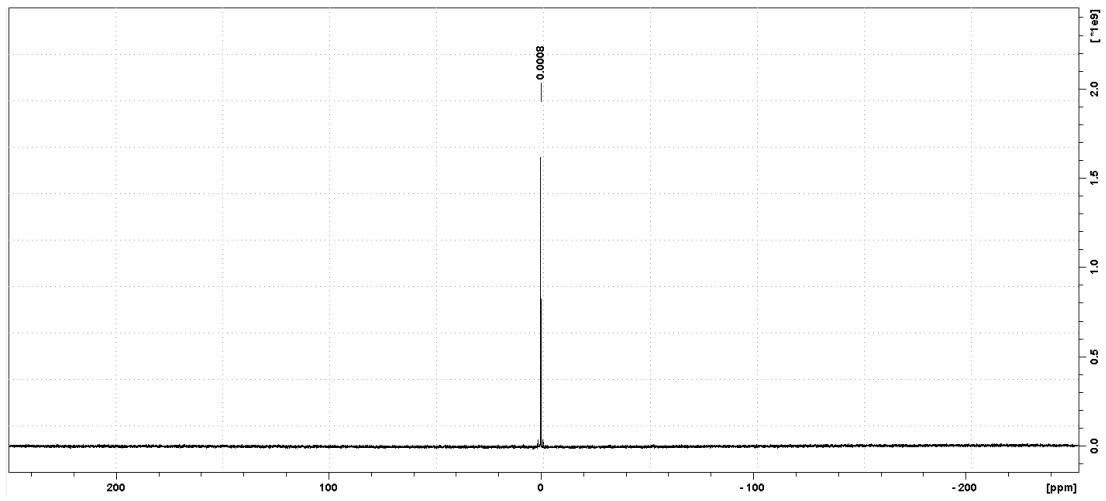
Fonte: Autor, 2015

Figura 4. Espectro de RMN-H obtido com a mistura clorofórmio deuterado e BTC-Sn.



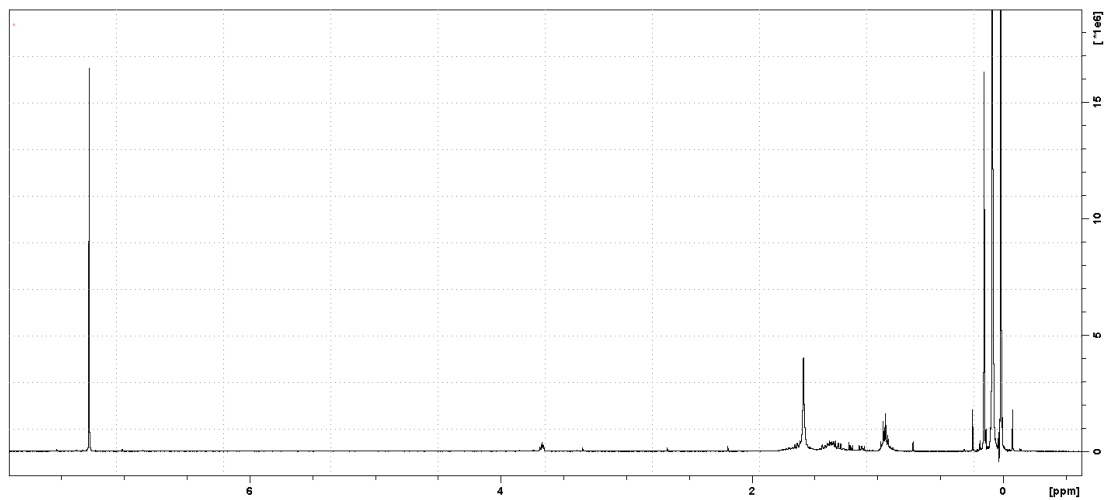
Fonte: Autor, 2015

Figura 5. Espectro de RMN-Sn obtido com a mistura clorofórmio deuterado e BCDH-Sn.



Fonte: Autor, 2015

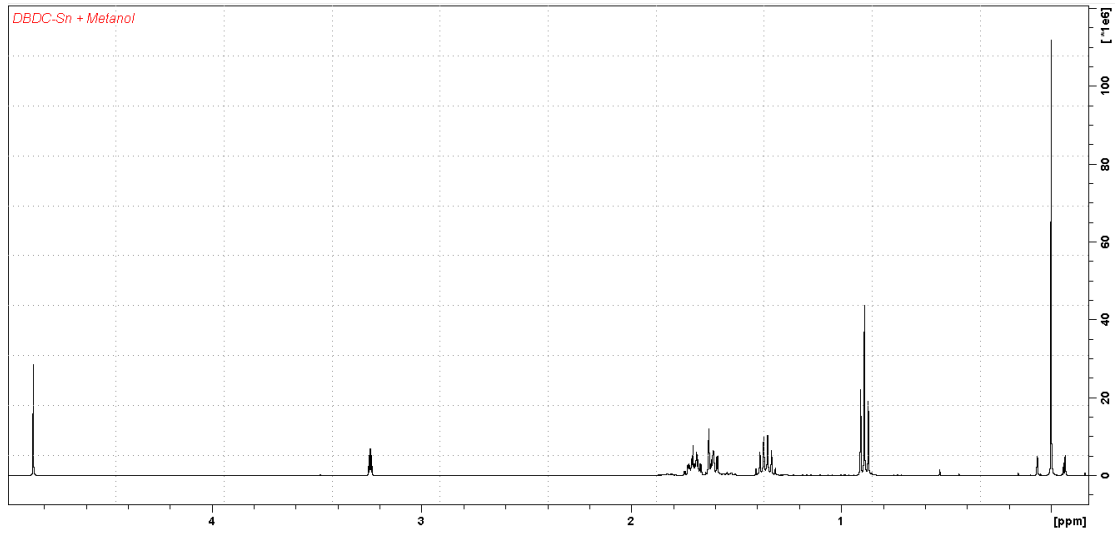
Figura 6. Espectro de RMN-H obtido com a mistura clorofórmio deuterado e BCDH-Sn.



Fonte: Autor, 2015

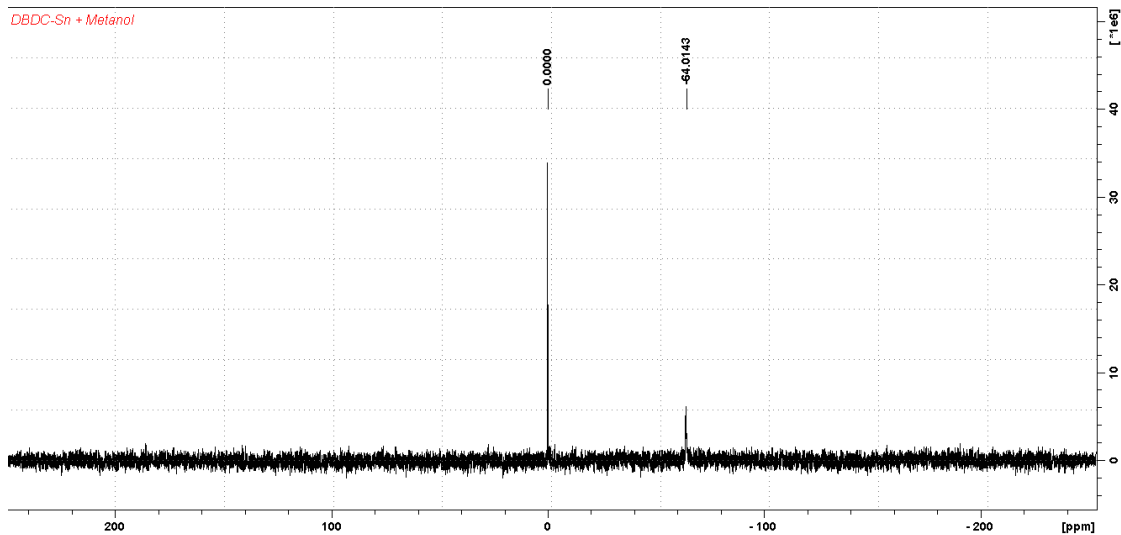
Apêndice B: RMN's dos catalisadores em metanol deuterado

Figura 1. Espectro de RMN-H obtido com a mistura metanol deuterado e DBDC-Sn.



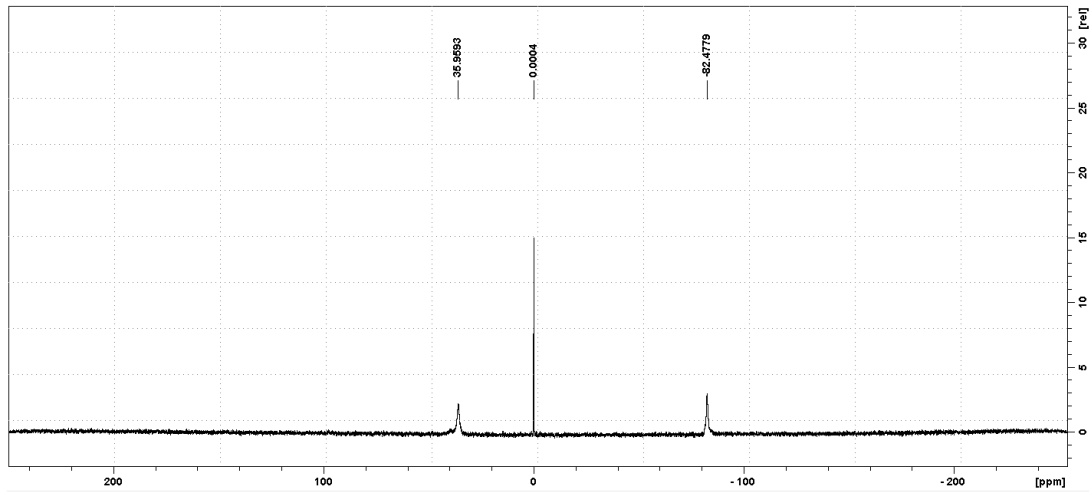
Fonte: Autor, 2015

Figura 2. Espectro de RMN-Sn obtido com a mistura metanol deuterado e DBDC-Sn.



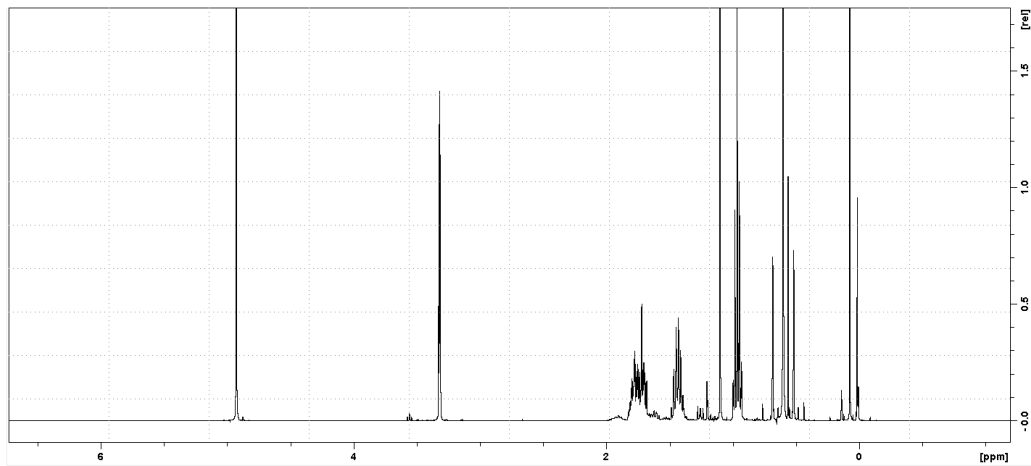
Fonte: Autor, 2015

Figura 3. Espectro de RMN-Sn obtido com a mistura metanol deuterado e BTC-Sn.



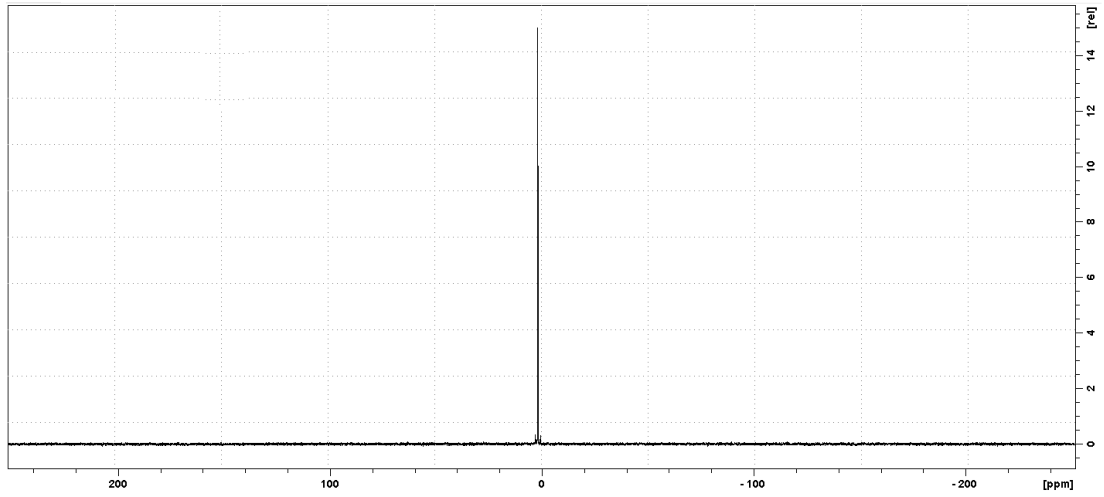
Fonte: Autor, 2015

Figura 4. Espectro de RMN-H obtido com a mistura metanol deuterado e BTC-Sn.



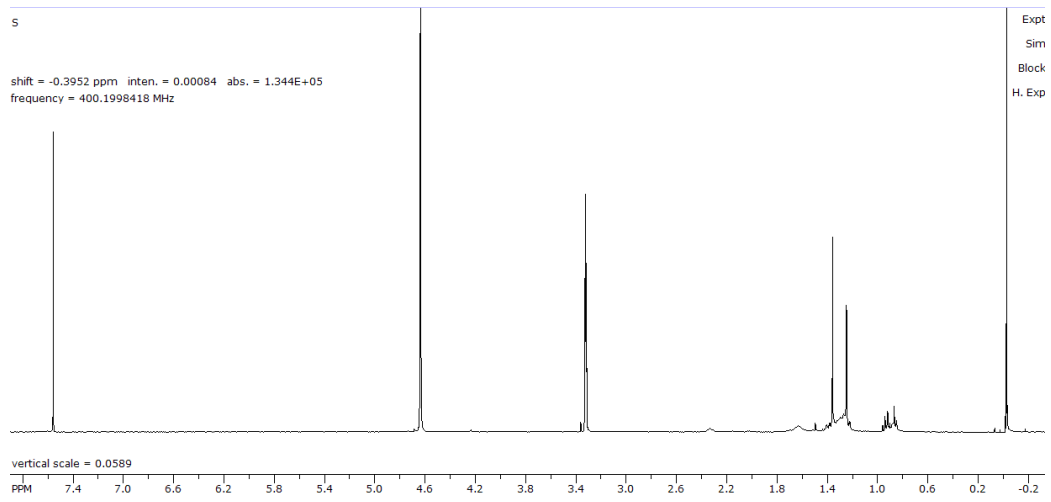
Fonte: Autor, 2015

Figura 5. Espectro de RMN-Sn obtido com a mistura metanol deuterado e BCDH-Sn.



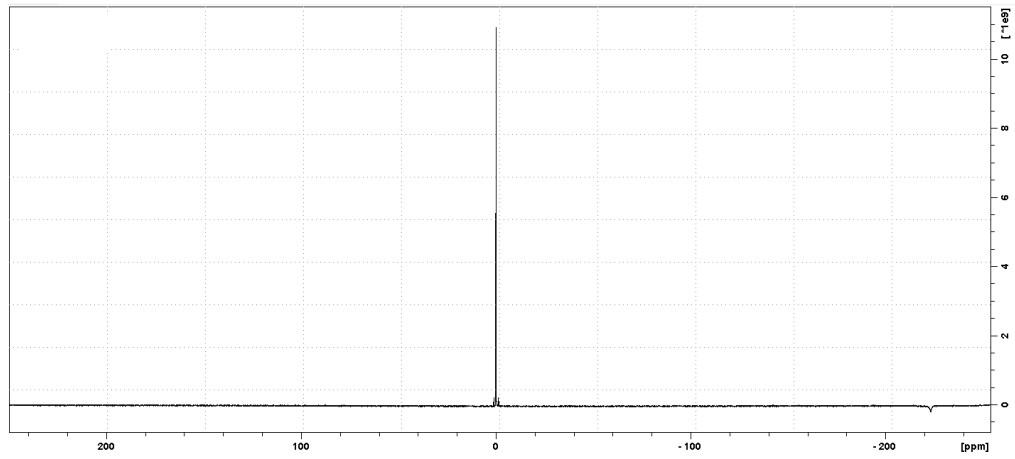
Fonte: Autor, 2015

Figura 6. Espectro de RMN-H obtido com a mistura metanol deuterado e BCDH-Sn.



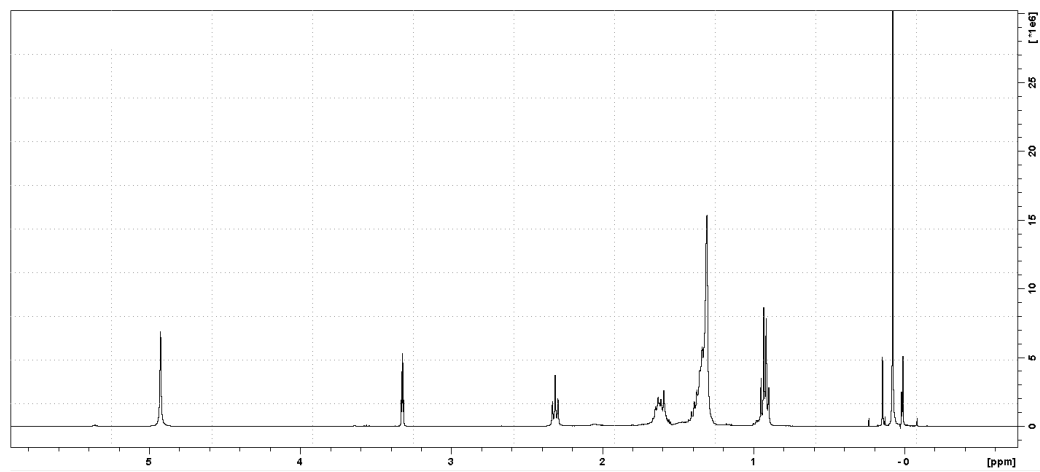
Fonte: Autor, 2015

Figura 7. Espectro de RMN-Sn obtido com a mistura metanol deuterado e dibutil dilaurato de estanho



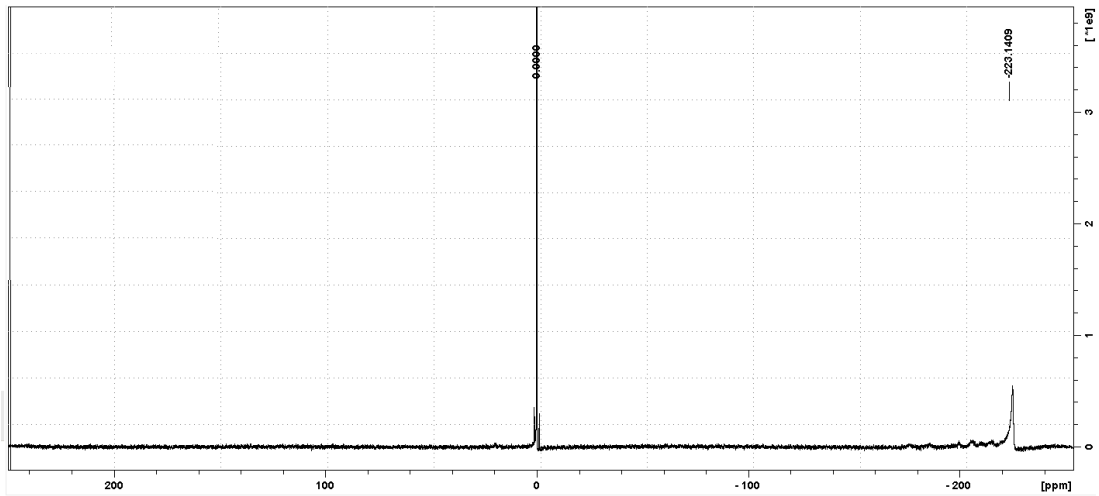
Fonte: Autor, 2015

Figura 8. Espectro de RMN-H obtido com a mistura metanol deuterado e dibutil dilaurato de estanho



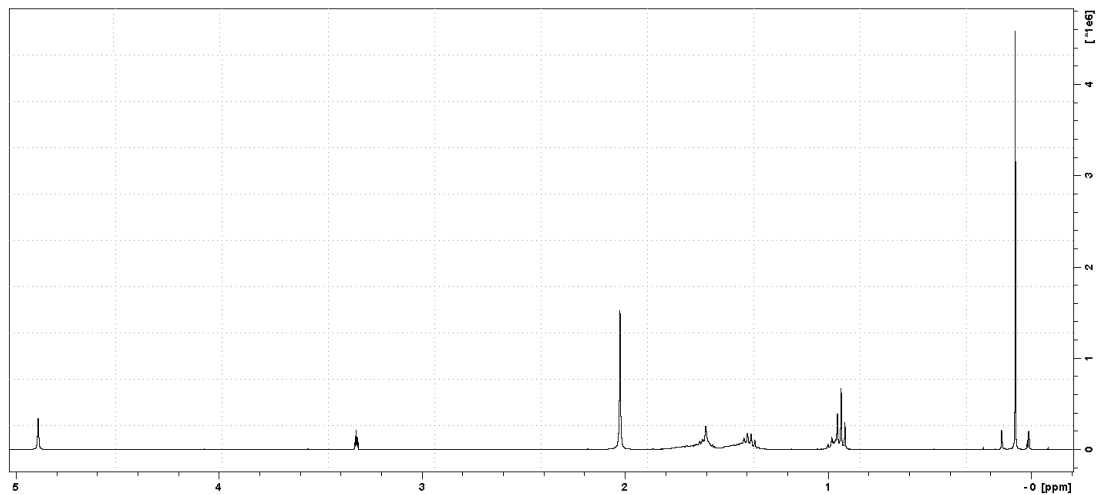
Fonte: Autor, 2015

Figura 9. Espectro de RMN-Sn obtido com a mistura metanol deuterado e dibutil diacetato de estanho



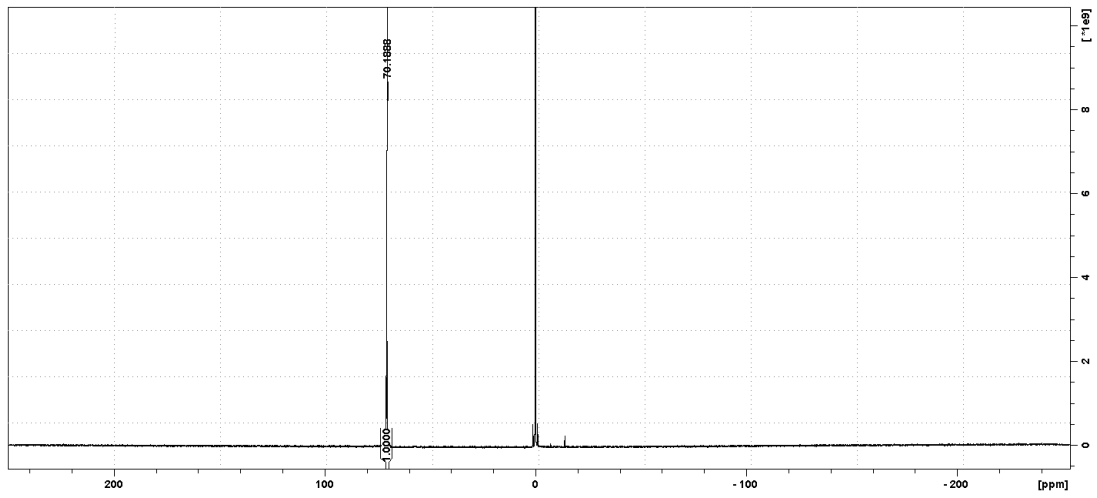
Fonte: Autor, 2015

Figura 10. Espectro de RMN-H obtido com a mistura metanol deuterado e dibutil diacetato de estanho



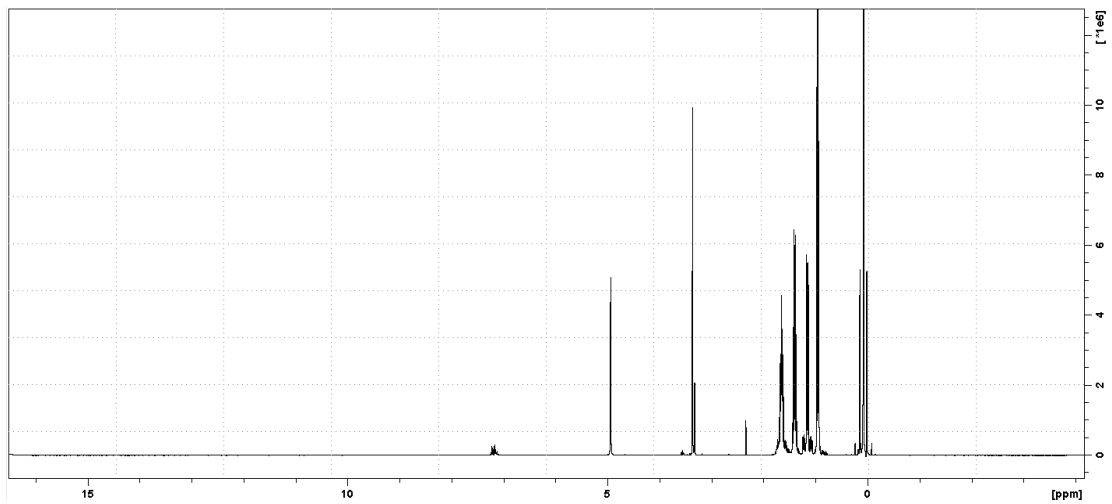
Fonte: Autor, 2015

Figura 11. Espectro de RMN-Sn obtido com a mistura metanol deuterado e tributil metoxi estanho



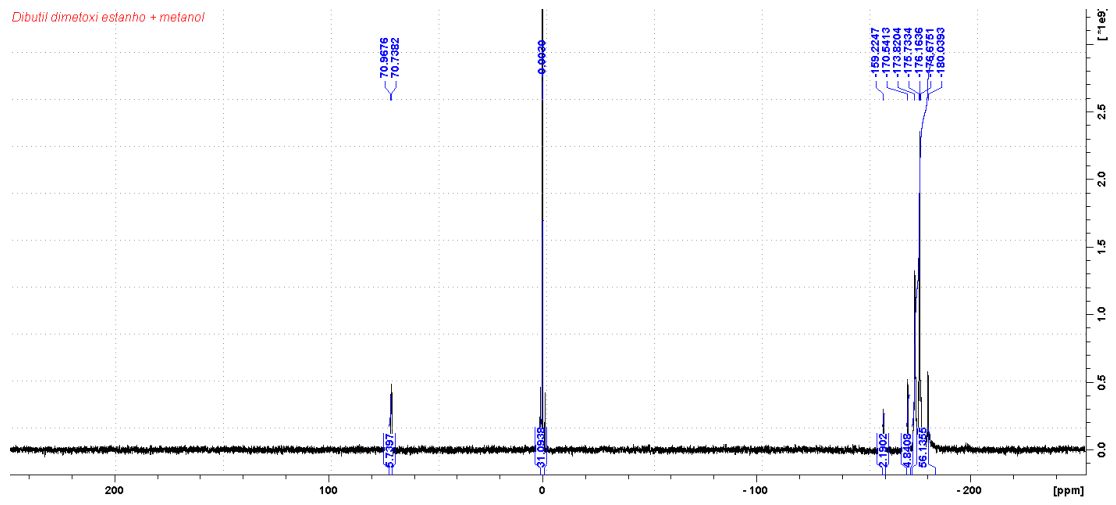
Fonte: Autor, 2015

Figura 12. Espectro de RMN-H obtido com a mistura metanol deuterado e tributil metoxi estanho



Fonte: Autor, 2015

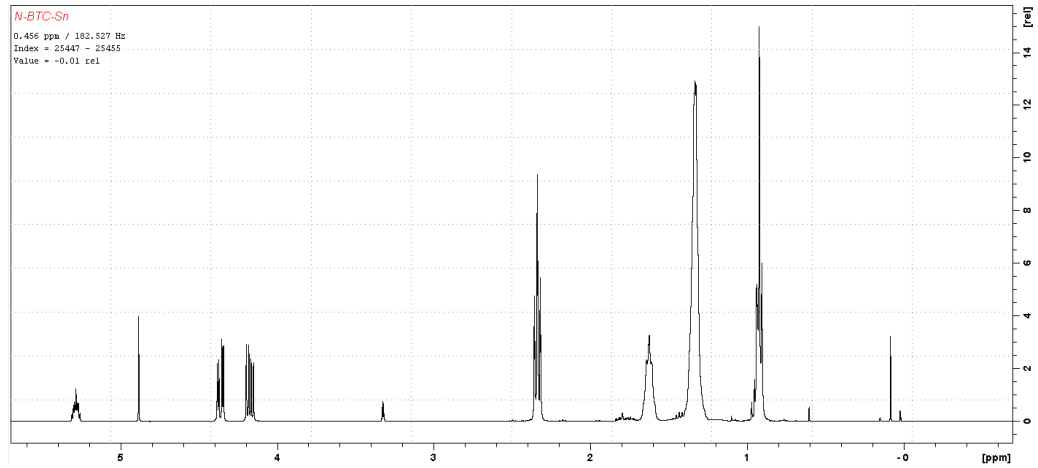
Figura 13. Espectro de RMN-Sn obtido com a mistura metanol deuterado e dibutil metoxi estanho



Fonte: Autor, 2015

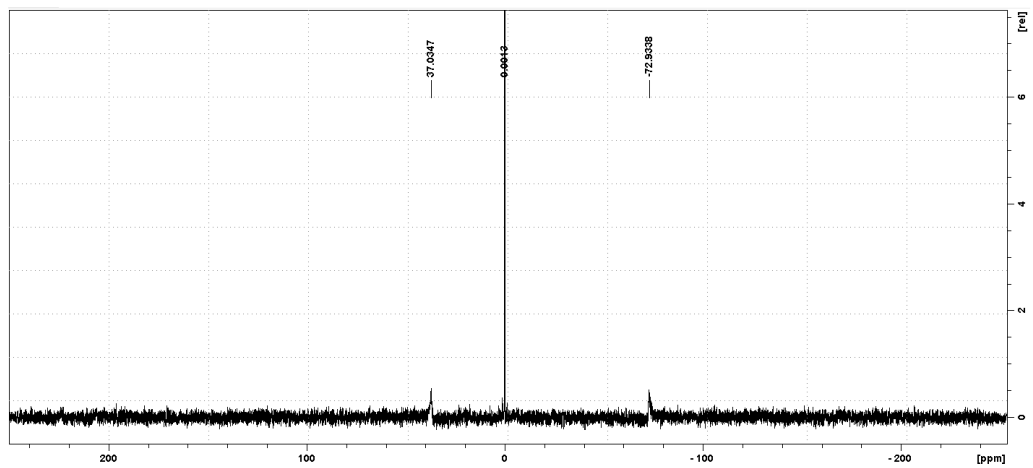
Apêndice C: RMN's das reações de transesterificação.

Figura 1. Espectro De RMN-¹H obtidos com a mistura tricaprilina, metanol deuterado e BTC-Sn antes do aquecimento.



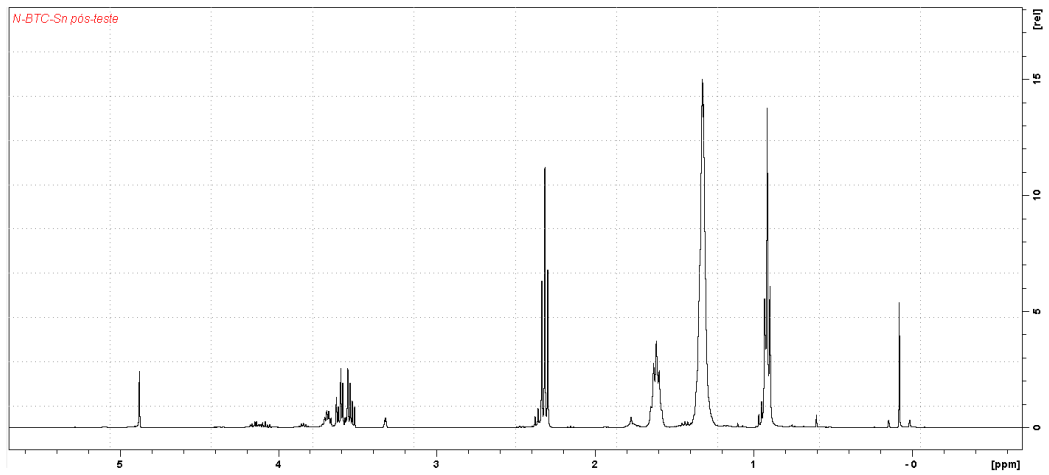
Fonte: Autor, 2015

Figura 2. Espectro de RMN-Sn obtidos com a mistura tricaprilina, metanol deuterado BTC-Sn antes do aquecimento.



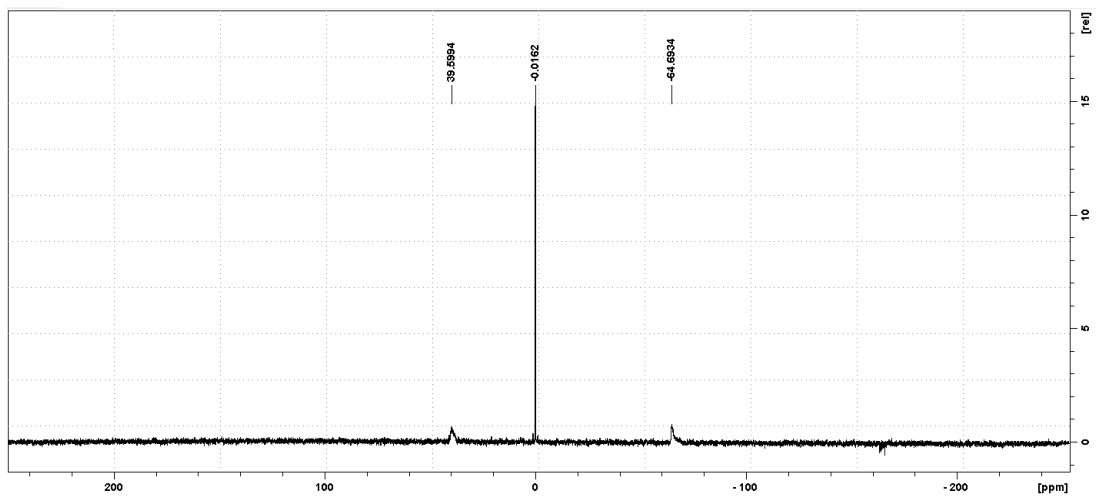
Fonte: Autor, 2015

Figura 3. Espectro de RMN-¹H obtidos com a mistura tricaprilina, metanol deuterado e BTC-Sn após o aquecimento.



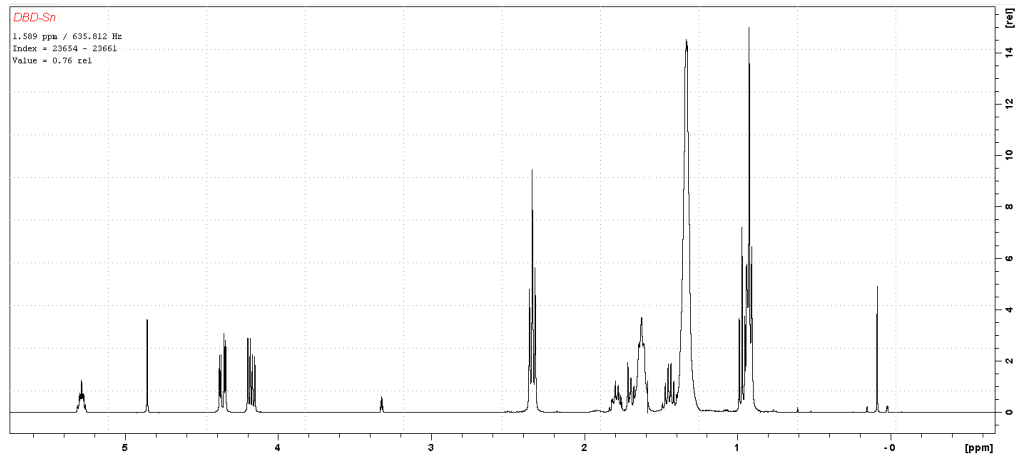
Fonte: Autor, 2015

Figura 4. Espectro de RMN-Sn obtidos com a mistura tricaprilina, metanol deuterado e BTC-Sn após o aquecimento.



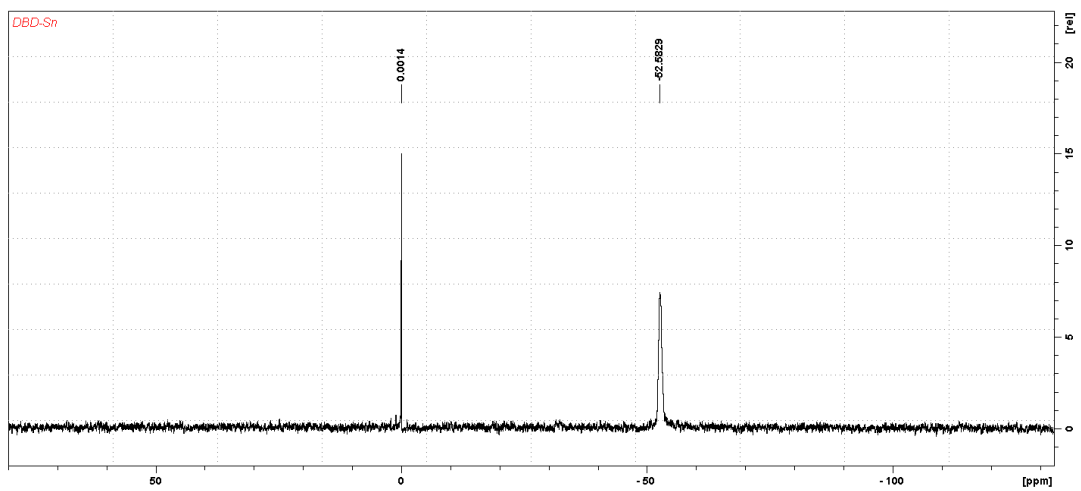
Fonte: Autor, 2015

Figura 5. Espectro de RMN-¹H obtidos com a mistura tricaprilina, metanol deuterado e DBDC-Sn antes do aquecimento.



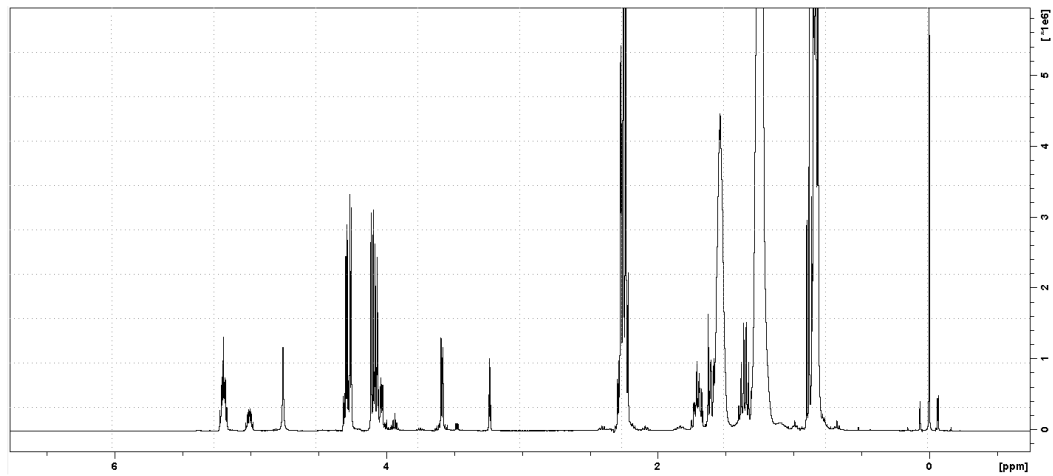
Fonte: Autor, 2015

Figura 6. Espectro de RMN-Sn obtidos com a mistura tricaprilina, metanol deuterado e DBDC-Sn antes do aquecimento.



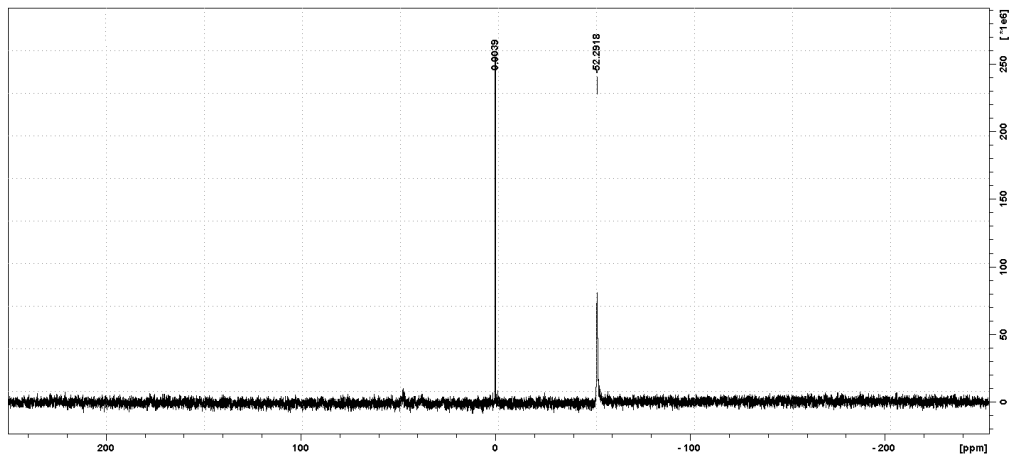
Fonte: Autor, 2015

Figura 7. Espectro de RMN- ^1H obtidos com a mistura tricaprilina, metanol deuterado e DBDC-Sn após o aquecimento.



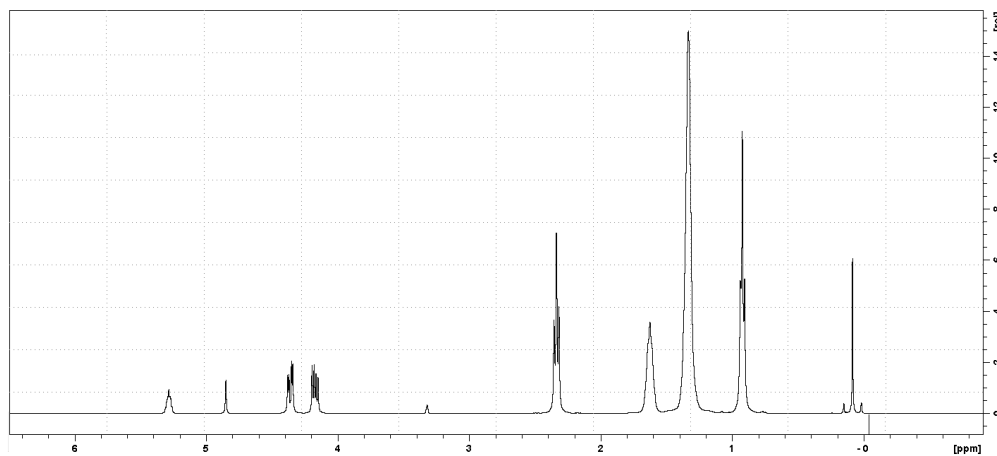
Fonte: Autor, 2015

Figura 8. Espectro de RMN-Sn obtidos com a mistura tricaprilina, metanol deuterado e DBDC-Sn após o aquecimento.



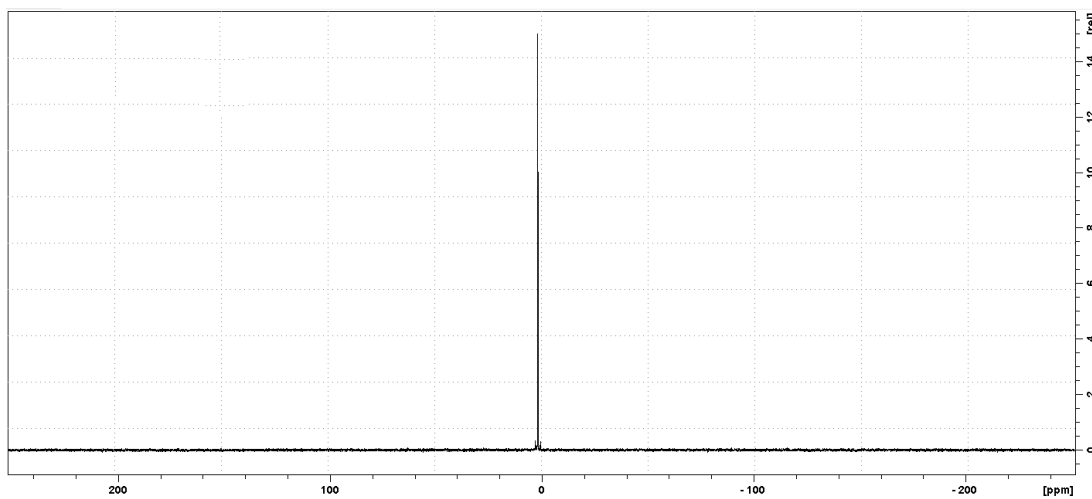
Fonte: Autor, 2015

Figura 9. Espectro de RMN-H obtidos com a mistura tricaprilina, metanol deuterado e BCDH-Sn antes do aquecimento.



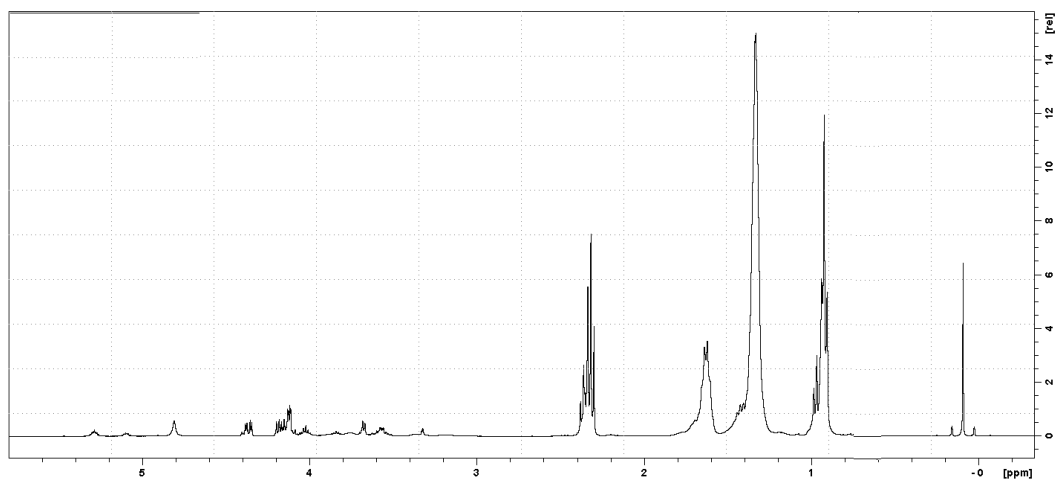
Fonte: Autor, 2015

Figura 10. Espectro de RMN-Sn Obtidos com a mistura tricaprilina, metanol deuterado e BCDH-Sn antes do aquecimento.



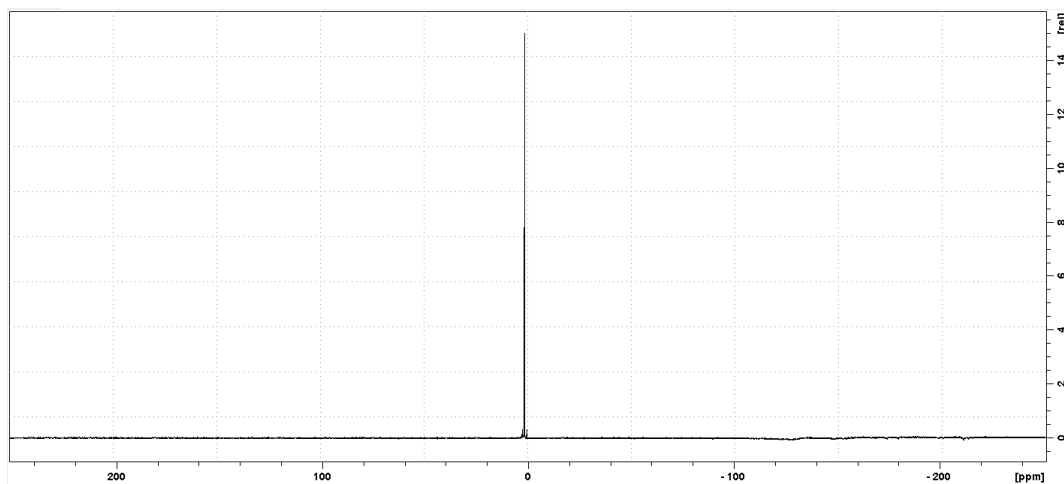
Fonte: Autor, 2015

Figura 11. Espectro de RMN-H obtidos com a mistura tricaprilina, metanol deuterado e BCDH-Sn após o aquecimento.



Fonte: Autor, 2015

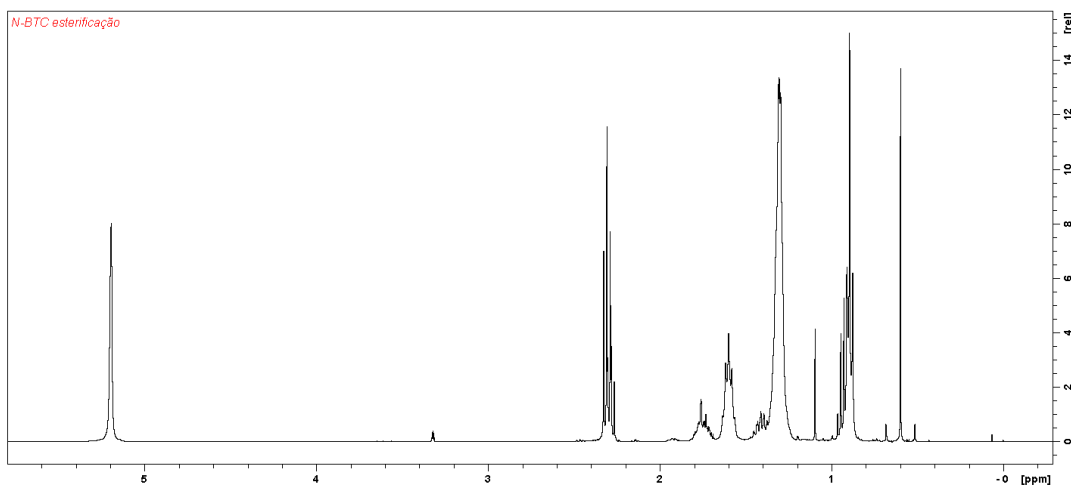
Figura 12. Espectro de RMN-Sn obtidos com a mistura tricaprilina, metanol deuterado e BCDH-Sn após o aquecimento.



Fonte: Autor, 2015

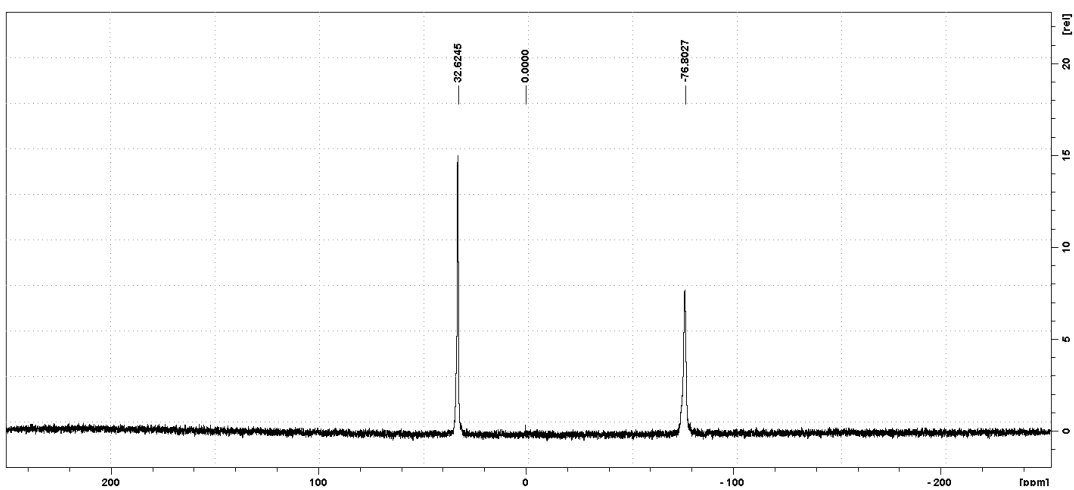
Apêndice D: RMN's das reações de esterificação.

Figura 1. Espectro de RMN-¹H obtidos com a mistura ácido graxo, metanol deuterado e BTC-Sn antes do aquecimento.



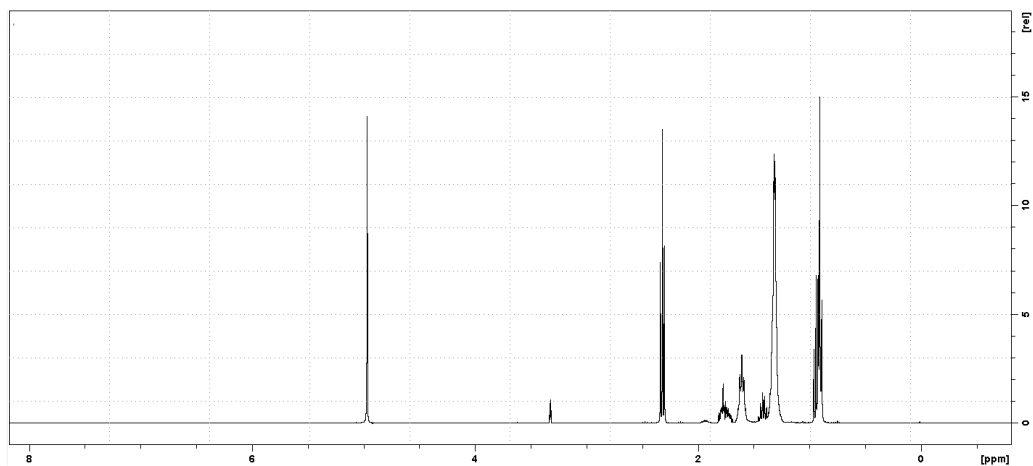
Fonte: Autor, 2015

Figura 2. Espectro de RMN-¹³C obtidos com a mistura ácido graxo, metanol deuterado e BTC-Sn antes do aquecimento.



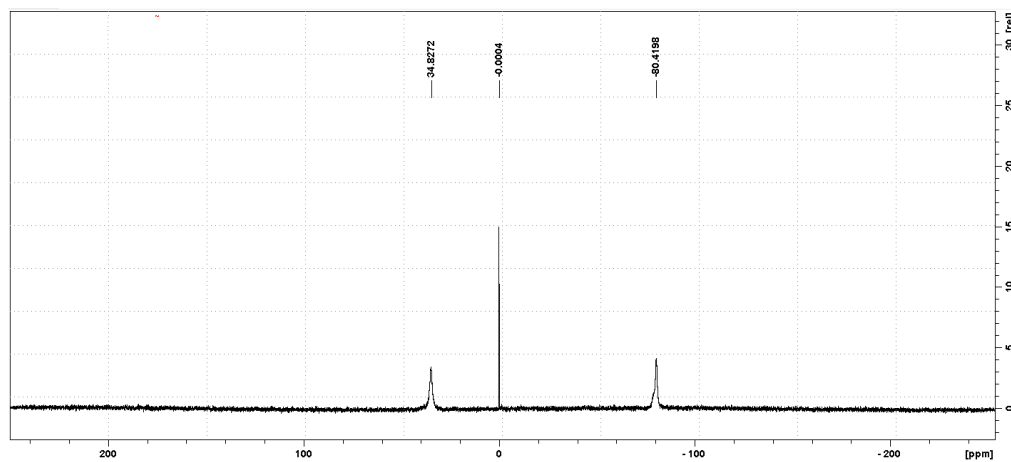
Fonte: Autor, 2015

Figura 3. Espectro de RMN-H obtidos com a mistura ácido graxo, metanol deuterado e BTC-Sn após o aquecimento.



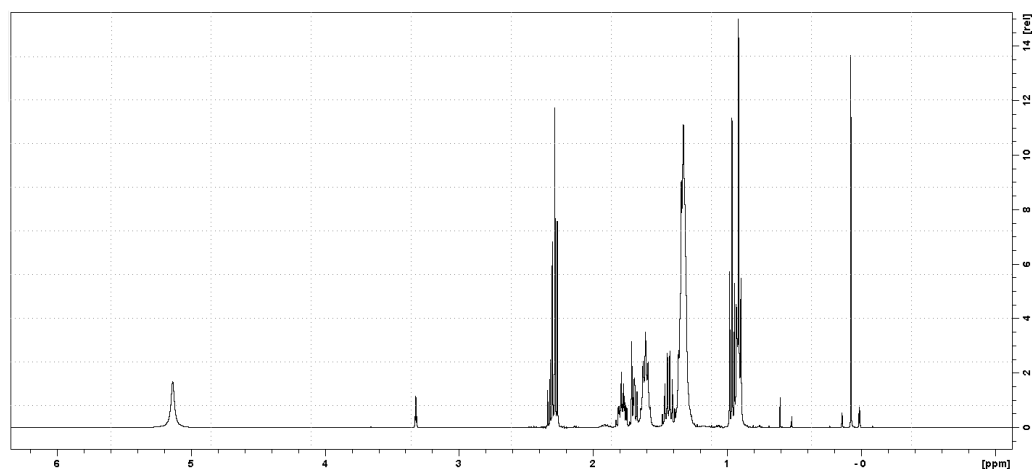
Fonte: Autor, 2015

Figura 4. Espectro de RMN-Sn obtidos com a mistura ácido graxo, metanol deuterado e BTC-Sn após o aquecimento.



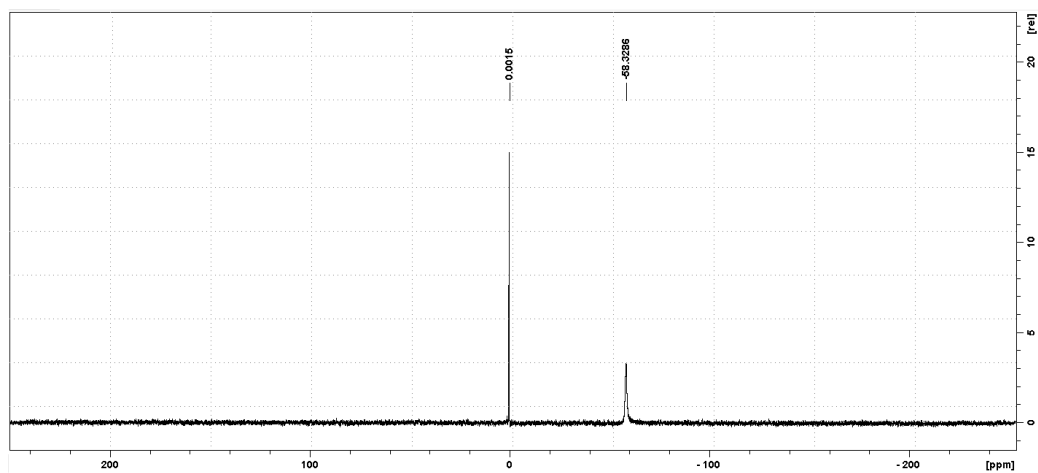
Fonte: Autor, 2015

Figura 5. Espectro de RMN-H obtidos com a mistura ácido graxo, metanol deuterado e DBDC-Sn antes do aquecimento.



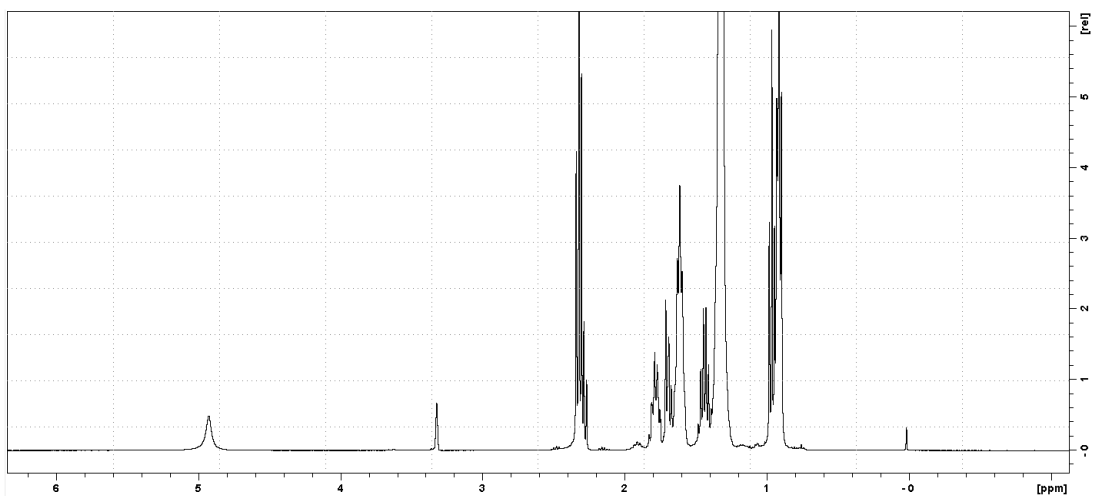
Fonte: Autor, 2015

Espectro de RMN-Sn obtidos com a mistura ácido graxo, metanol deuterado e DBDC-Sn antes do aquecimento.



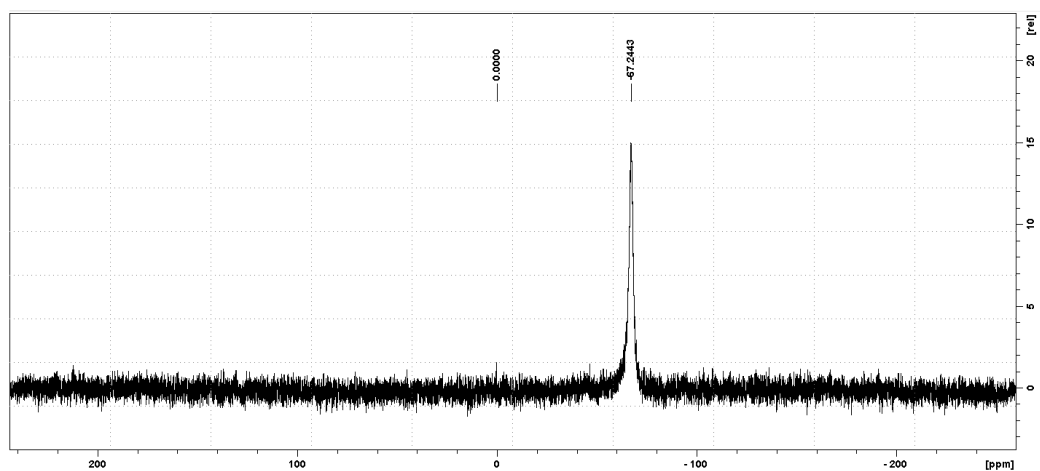
Fonte: Autor, 2015

Figura 6. Espectro de RMN-H obtidos com a mistura ácido graxo, metanol deuterado e DBDC-Sn após o aquecimento.



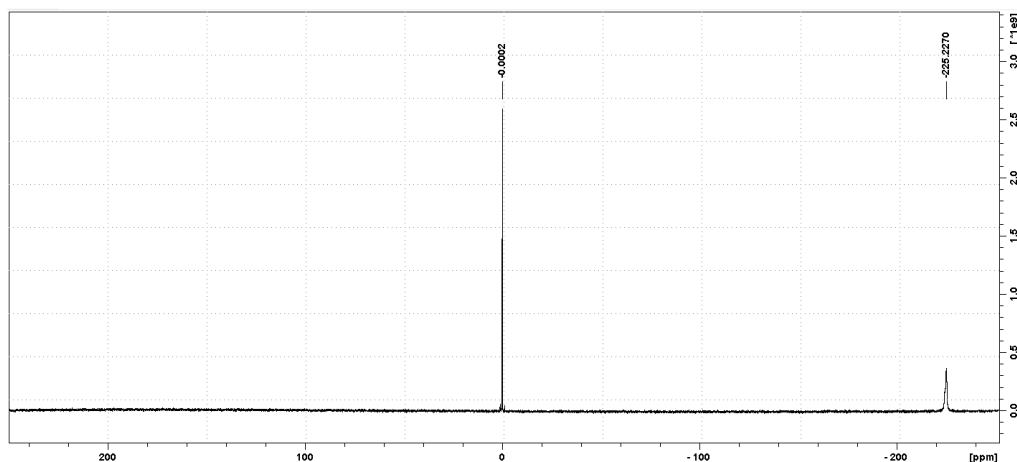
Fonte: Autor, 2015

Figura 7. Espectro de RMN-Sn obtidos com a mistura ácido graxo, metanol deuterado e DBDC após o aquecimento.



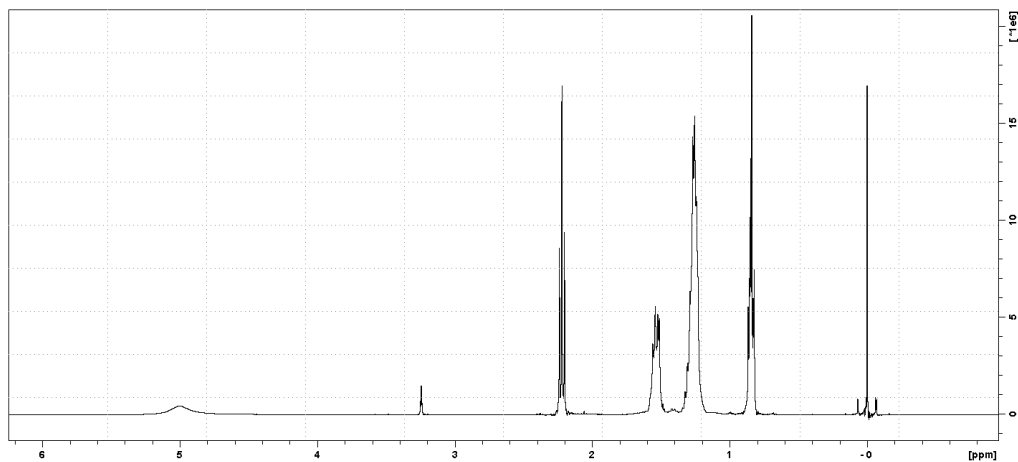
Fonte: Autor, 2015

Figura 8. Espectro de RMN-Sn obtidos com a mistura ácido graxo, metanol deuterado e BCDH-Sn antes do aquecimento.



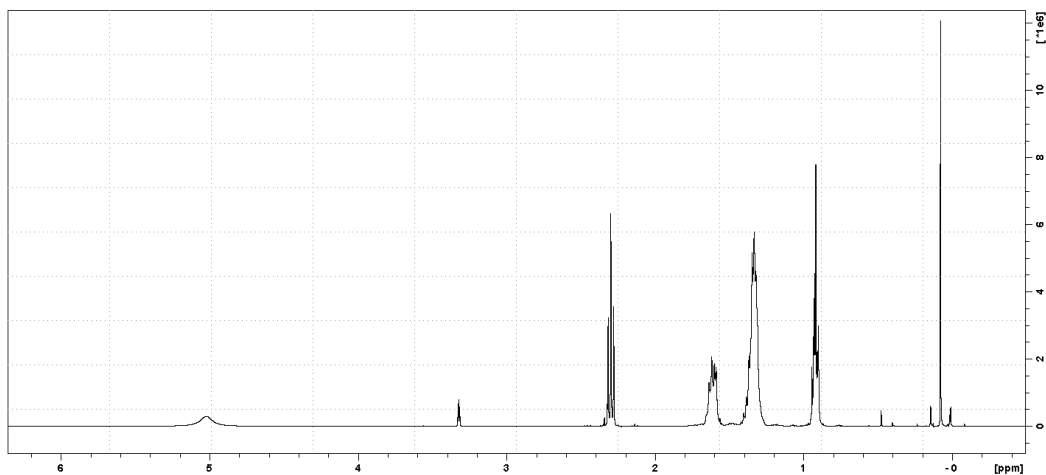
Fonte: Autor, 2015

Figura 9. Espectro de RMN-H obtidos com a mistura ácido graxo, metanol deuterado e BCDH-Sn antes do aquecimento.



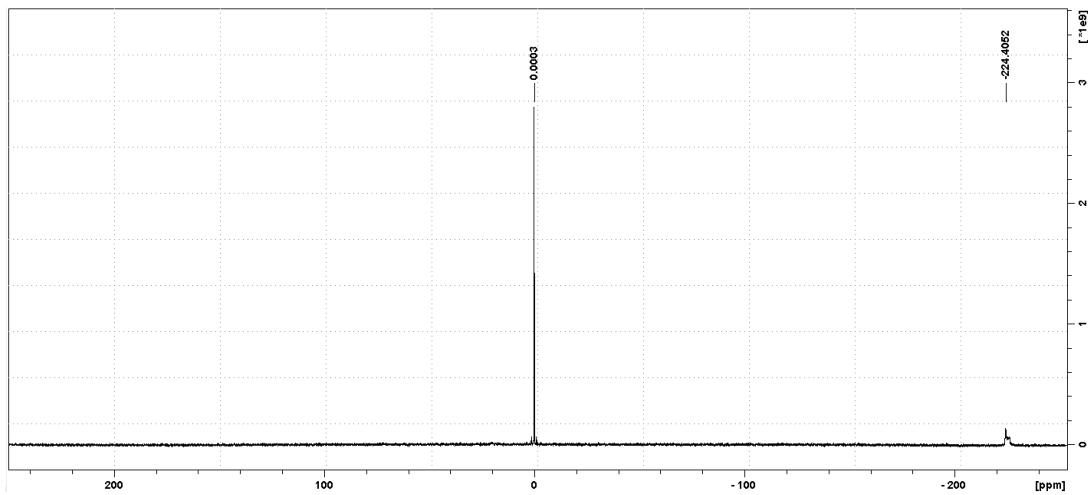
Fonte: Autor, 2015

Figura 10. Espectro de RMN-H obtidos com a mistura ácido graxo, metanol deuterado e BCDH-Sn após o aquecimento.



Fonte: Autor, 2015

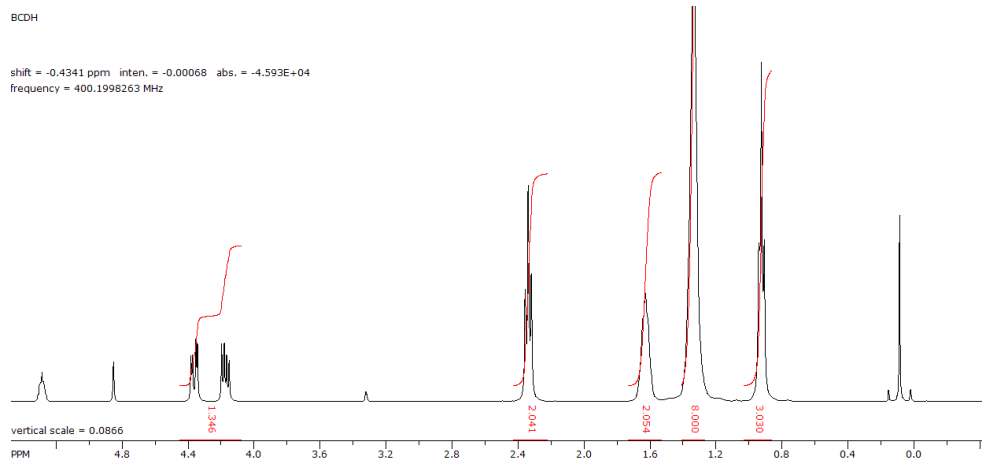
Figura 11. Espectro de RMN-Sn obtidos com a mistura ácido graxo, metanol deuterado e BCDH-Sn após o aquecimento.



Fonte: Autor, 2015

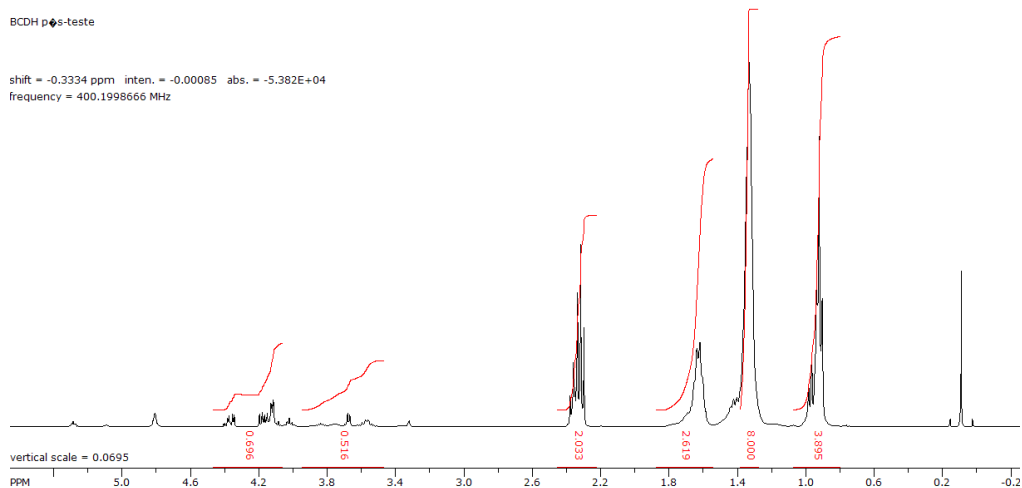
Apêndice E: Integrações dos RMN ^1H

Figura 1. Integração do espectro de RMN- ^1H obtidos com a mistura tricaprilina, metanol deuterado e BCDH-Sn antes do aquecimento.



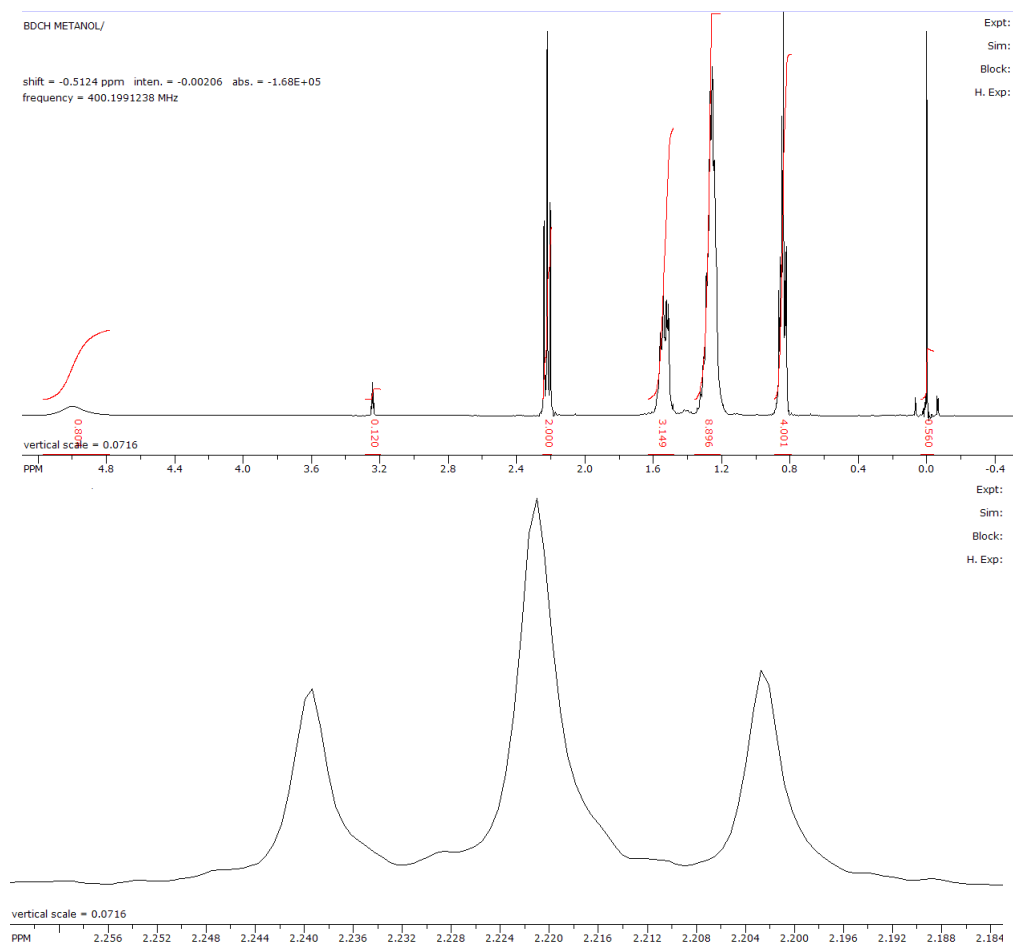
Fonte: Autor, 2015

Figura 2. Integração do espectro de RMN- ^1H obtidos com a mistura tricaprilina, metanol deuterado e BCDH-Sn após o aquecimento.



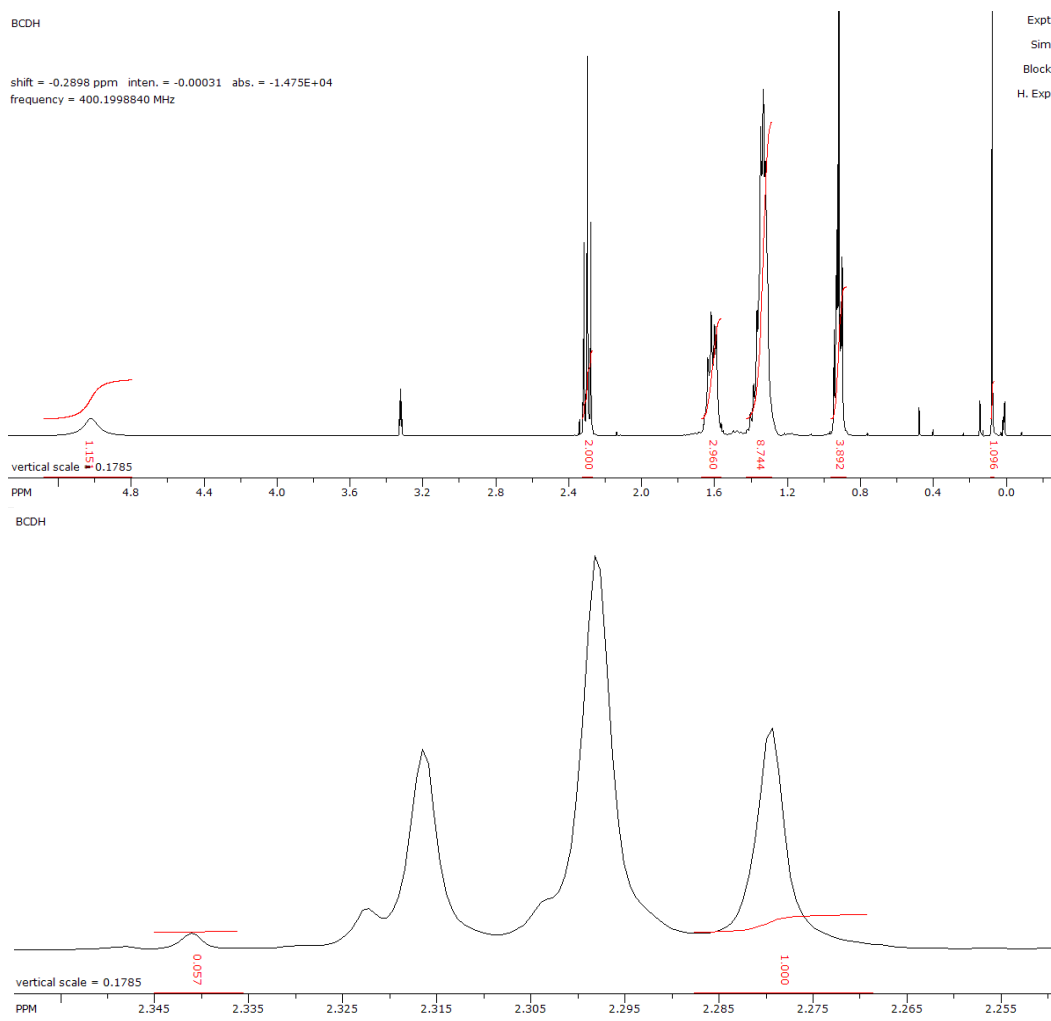
Fonte: Autor, 2015

Figura 3. Integração do espectro de RMN-¹H (completo e ampliado) obtidos com a mistura ácido graxo, metanol deuterado e BCDH-Sn antes do aquecimento.



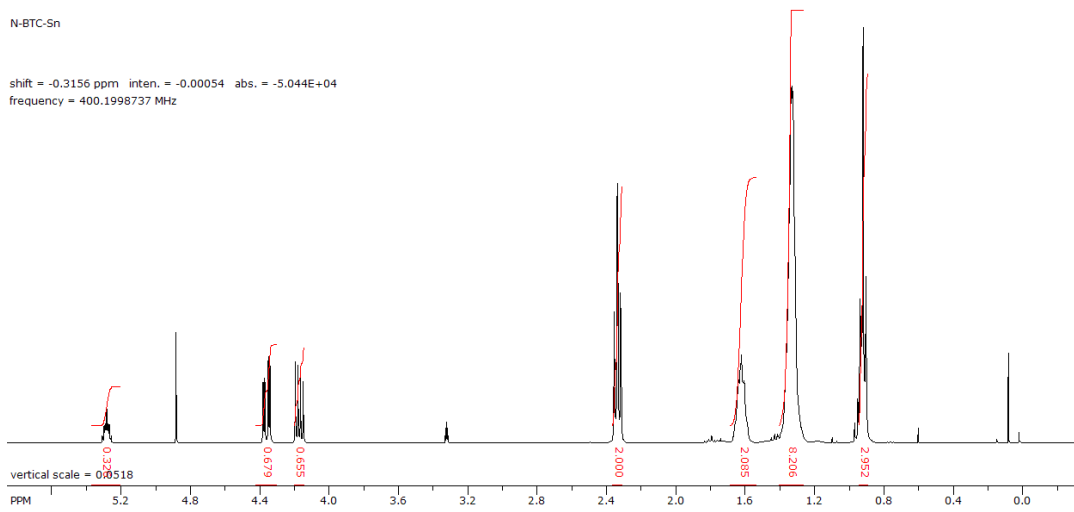
Fonte: Autor, 2015

Figura 4. Integração do espectro de RMN-¹H (completo e ampliado) obtidos com a mistura ácido graxo, metanol deuterado e BCDH-Sn após o aquecimento.



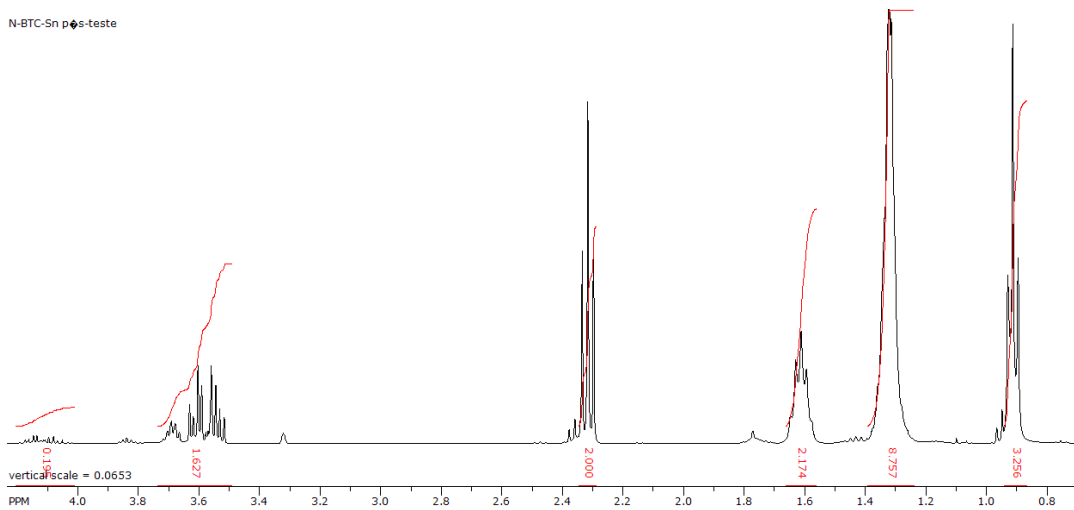
Fonte: Autor, 2015

Figura 5. Integração do espectro de RMN-¹H obtidos com a mistura tricaprilina, metanol deuterado e BTC-Sn antes do aquecimento.



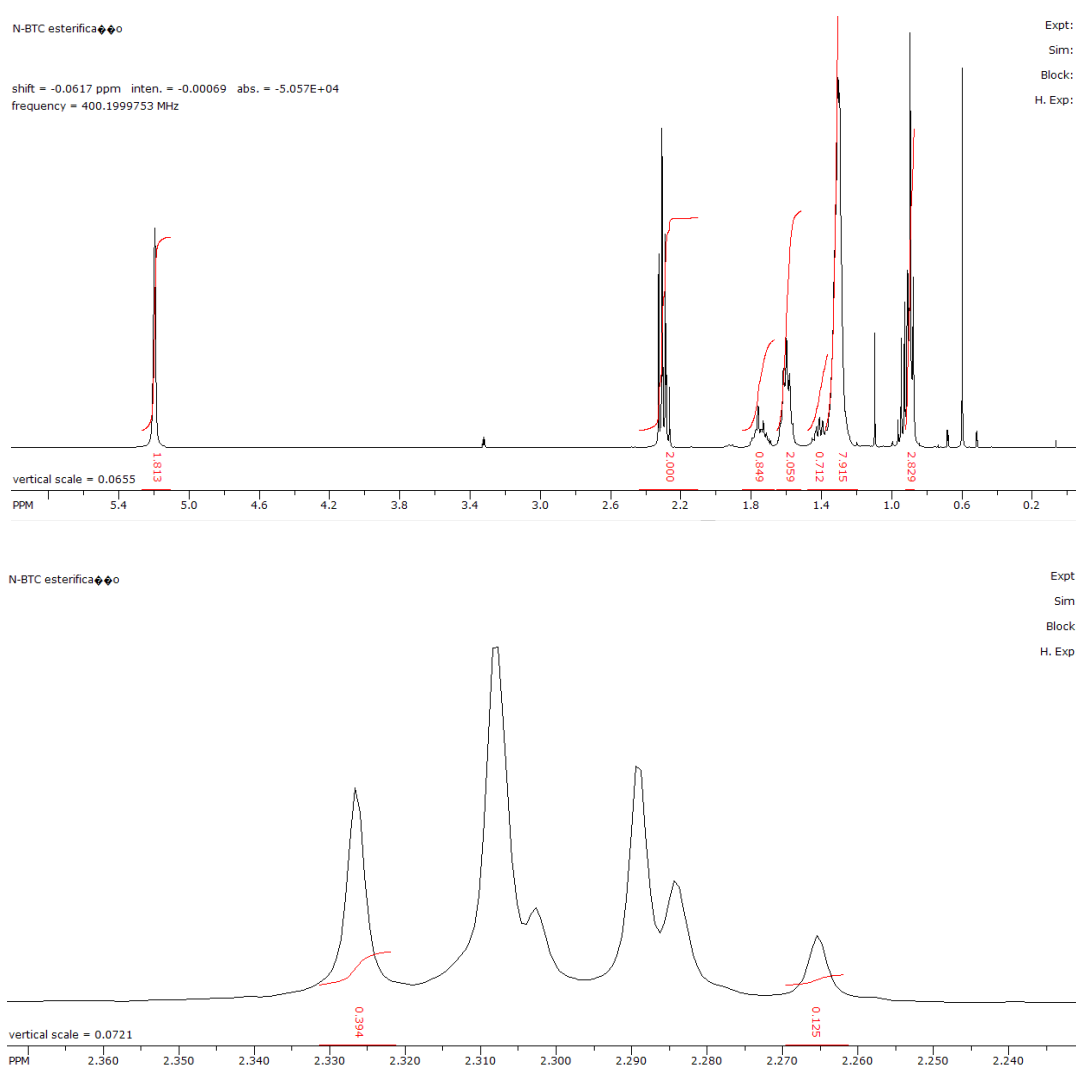
Fonte: Autor, 2015

Figura 6. Integração do espectro de RMN-¹H obtidos com a mistura tricaprilina, metanol deuterado e BTC-Sn após o aquecimento.



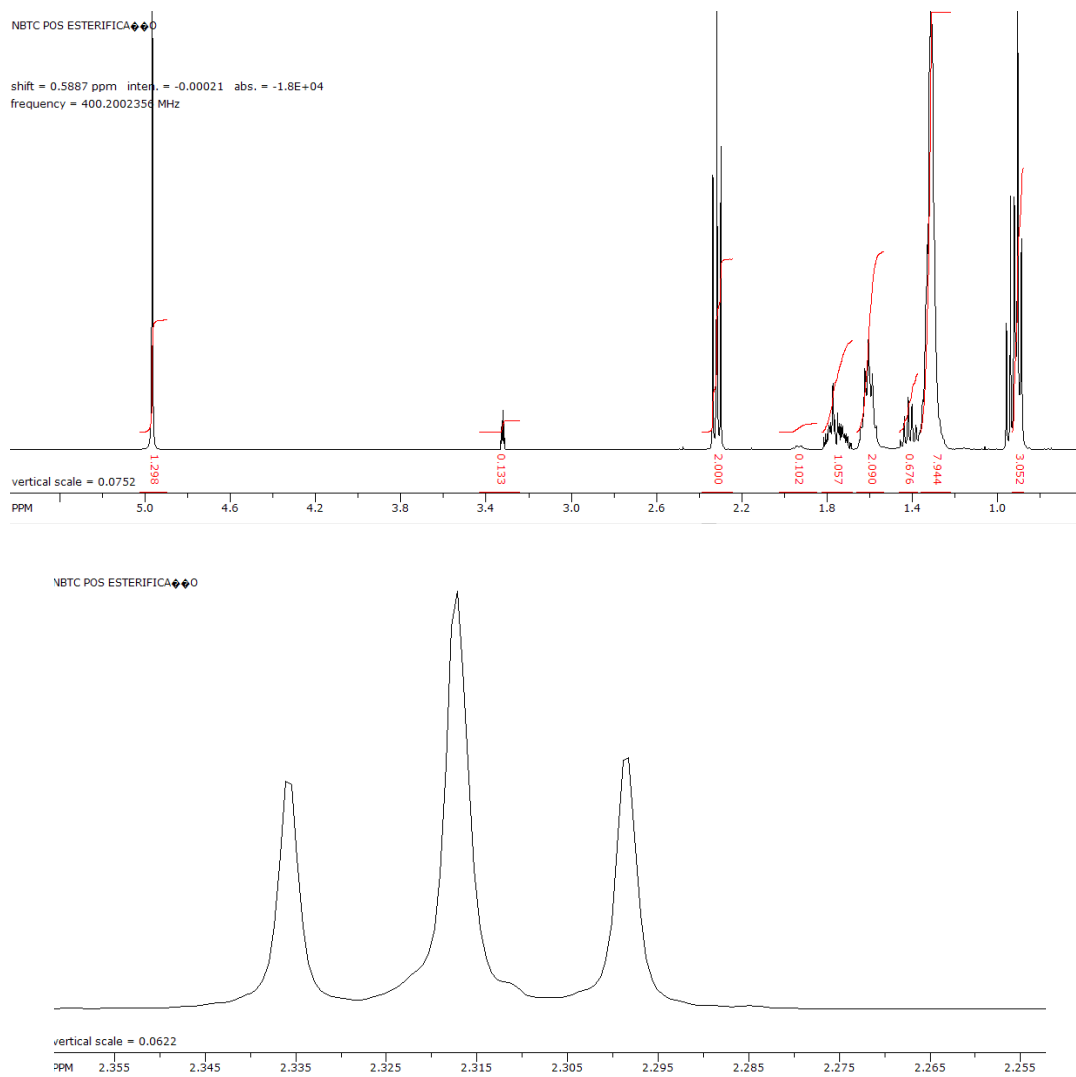
Fonte: Autor, 2015

Figura 7. Integração do espectro de RMN-¹H (completo e ampliado) obtidos com a mistura ácido graxo, metanol deuterado e BTC-Sn antes do aquecimento.



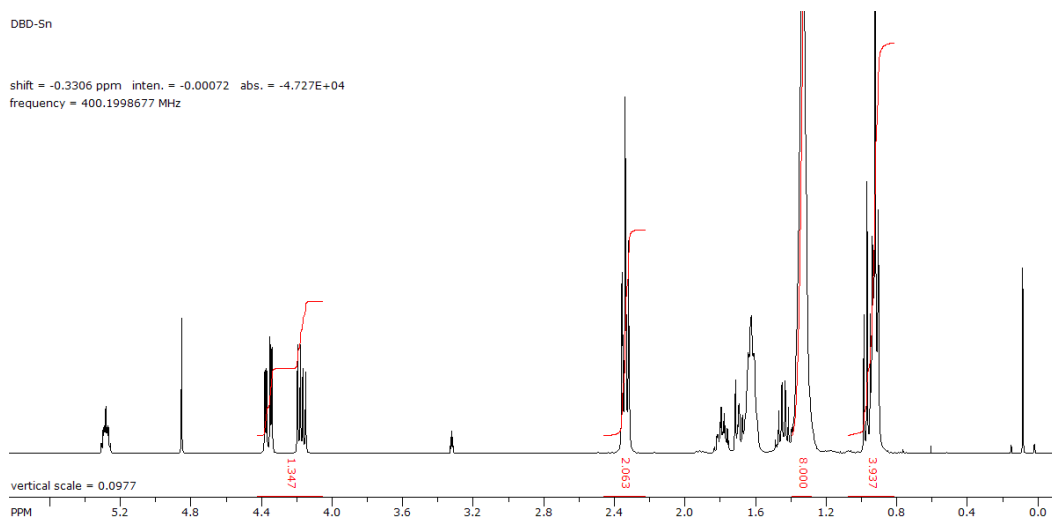
Fonte: Autor, 2015

Figura 8. Integração do espectro de RMN-¹H (completo e ampliado) obtidos com a mistura ácido graxo, metanol deuterado e BTC-Sn após o aquecimento.



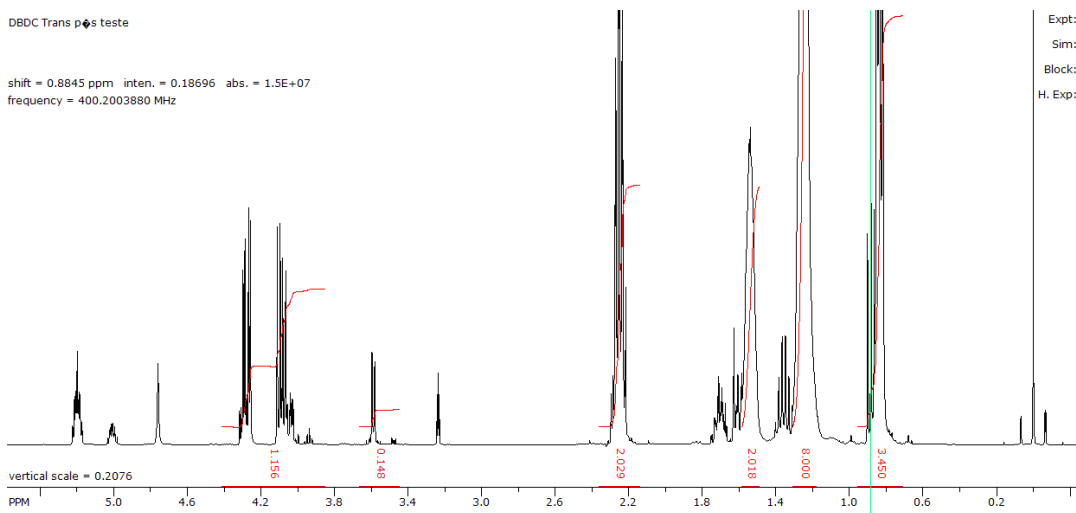
Fonte: Autor, 2015

Figura 9. Integração do espectro de RMN-¹H obtidos com a mistura tricaprilina, metanol deuterado e DBDC-Sn antes do aquecimento.



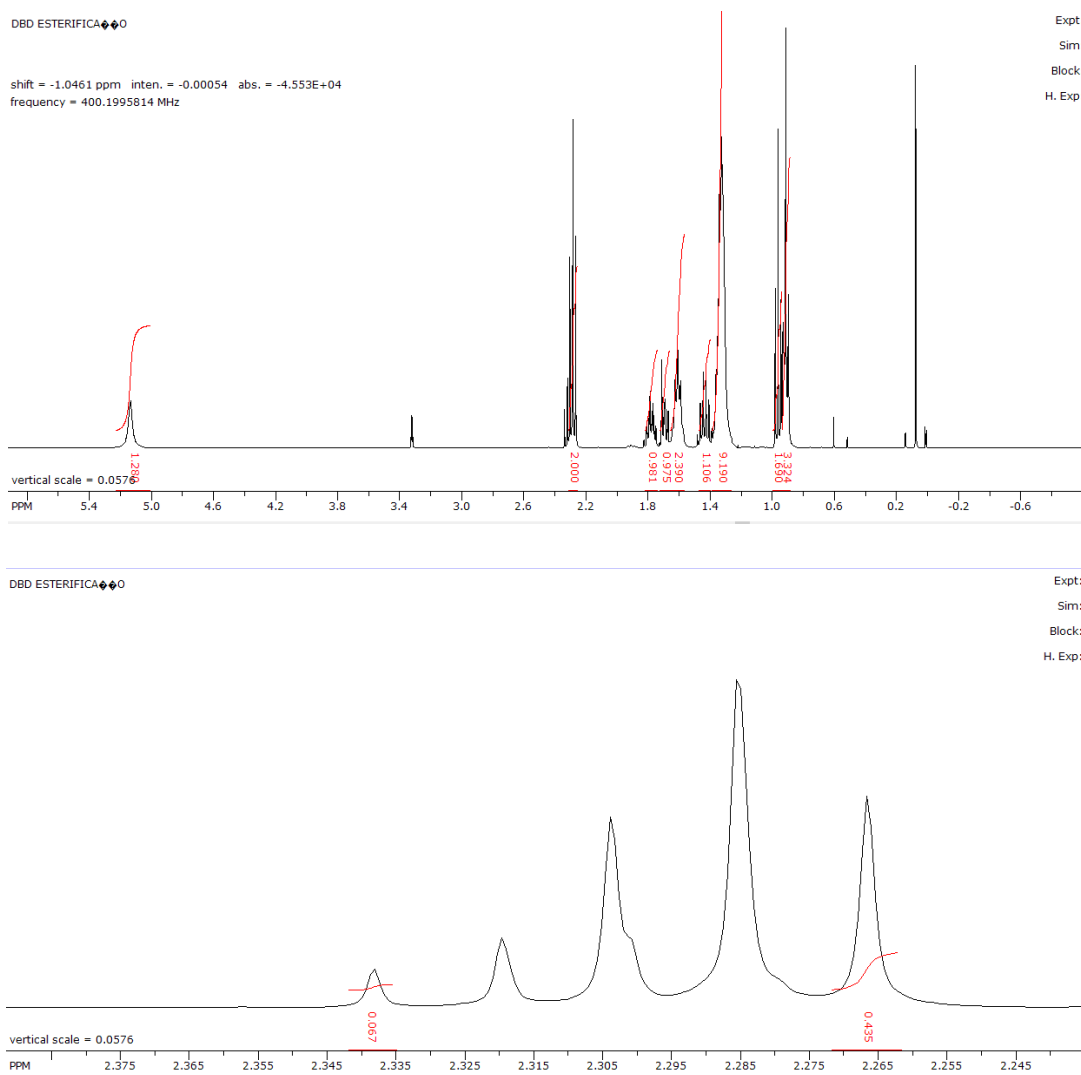
Fonte: Autor, 2015

Figura 10. Integração do espectro de RMN-¹H obtidos com a mistura tricaprilina, metanol deuterado e DBDC-Sn após o aquecimento.



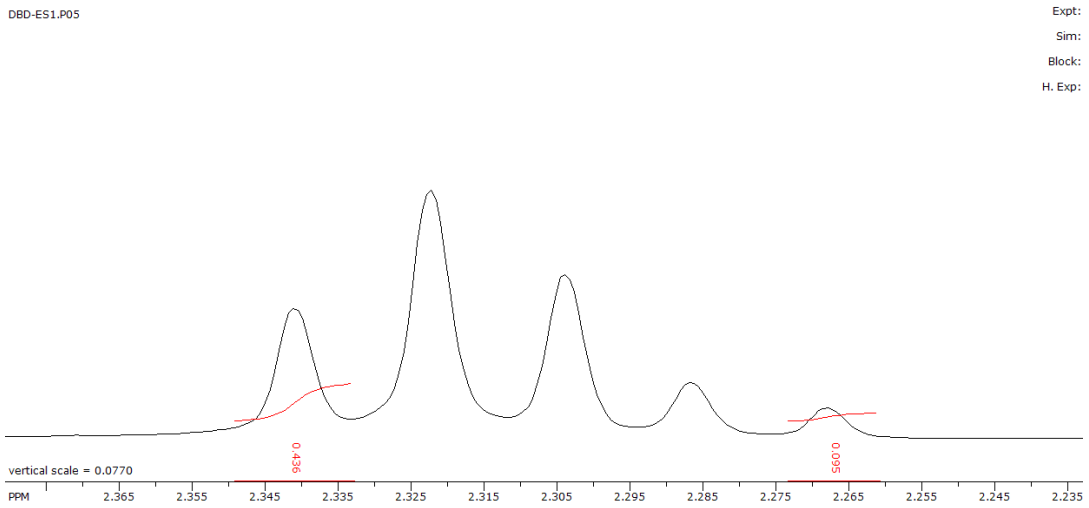
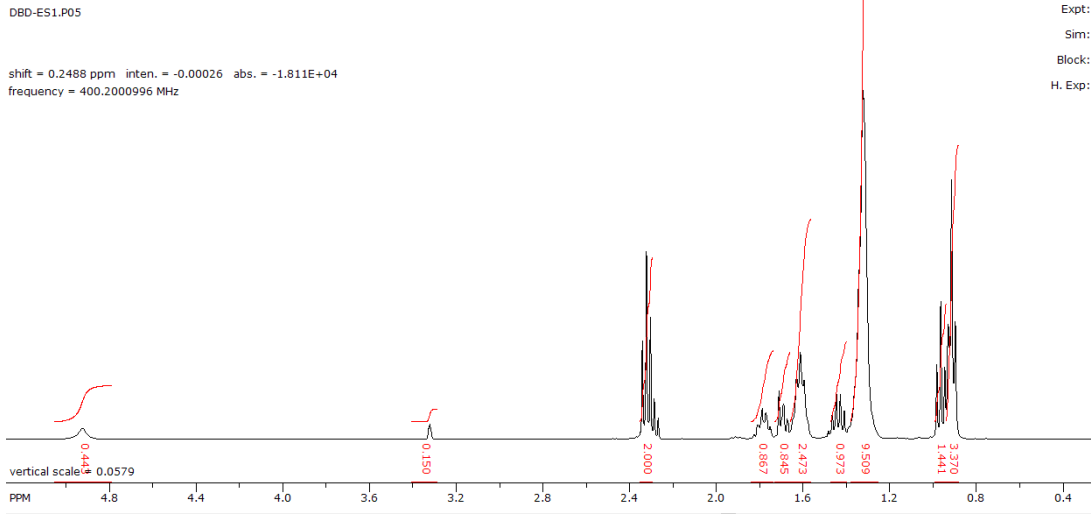
Fonte: Autor, 2015

Figura 11. Integração do espectro de RMN-¹H (completo e ampliado) obtidos com a mistura ácido graxo, metanol deuterado e DBDC-Sn antes do aquecimento.



Fonte: Autor, 2015

Figura 12. Integração do espectro de RMN-¹H (completo e ampliado) obtidos com a mistura ácido graxo, metanol deuterado e DBDC-Sn após o aquecimento.



Fonte: Autor, 2015

Apêndice F: Estruturas químicas dos complexos dibutil dilaurato de estanho, dibutil diacetato de estanho e dibutil metoxi estanho

Figura 1. Estrutura química do complexo Dibutil diacetato de estanho

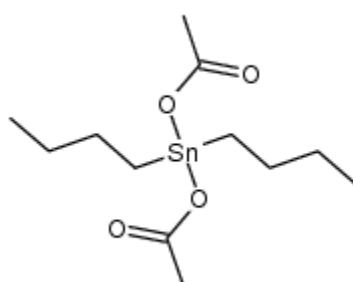


Figura 2. Estrutura química do complexo Dibutil dilaurato de estanho

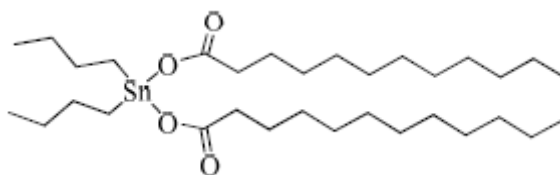


Figura 3. Estrutura química do complexo Dibutil dimetoxi estanho

