



UFAL

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

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPOSTOS
A BASE DE ESTANHO(IV) EM REAÇÕES DE ALCOÓLISE
DE ÁCIDOS GRAXOS (AG), TRIACILGLICEROIS (TAG),
MISTURAS AG:TAG E NA HIDRÓLISE DE TAG**

YARIADNER COSTA BRITO SPINELLI

Universidade Federal de Alagoas

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

YARIADNER COSTA BRITO SPINELLI

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPOSTOS A BASE DE ESTANHO(IV) EM REAÇÕES DE ALCOÓLISE DE ÁCIDOS GRAXOS (AG), TRIACILGLICEROIS (TAG), MISTURAS AG:TAG E NA HIDRÓLISE DE TAG

Maceió – AL

2012

YARIADNER COSTA BRITO SPINELLI

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPOSTOS A BASE DE
ESTANHO(IV) EM REAÇÕES DE ALCOÓLISE DE ÁCIDOS GRAXOS (AG),
TRIACILGLICEROIS (TAG) , MISTURAS AG:TAG E NA HIDRÓLISE DE TAG**

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. P. Meneghetti
Coorientador: Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti

Maceió – AL

2012

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Maria Helena Mendes Lessa

S757a Spinelli, Yariadner Costa Brito.
Avaliação da atividade catalítica de compostos a base de estanho (IV)
Em reações de alcoólise de ácidos graxos (AG), triacilglicerois (TAG),
misturas AG:TAG e na hidrólise de TAG / Yariadner Costa Brito Spinelli.
– 2012.
105 f. : il. tabs., grafs.

Orientadora: Simoni M. P. Meneghetti
Co-Orientador: Mario Roberto Meneghetti
Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade
Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2012.

Bibliografia: f. 93-99.
Anexo: f. 100-105.

1. Estanho(IV). 2. Esterificação. 3. Reações de misturas de
Triacilglicerídeo - Ácido graxo. 4. Biodiesel. I. Título.

CDU: 544.47



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

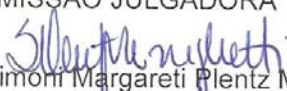



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1384
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

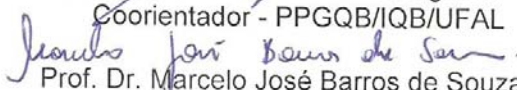
FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese da Doutoranda Yariadner Costa Brito, intitulada: "AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPOSTOS A BASE DE ESTANHO (IV) EM REAÇÕES DE ALCOÓLISE DE ÁCIDOS GRAXOS (AG), TRIACILGLICEROIS (TAG), MISTURAS AG:TAG E NA HIDRÓLISE DE TAG", apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 30 de novembro de 2012, às 14 horas, na Sala de Aulas do PPGQB.

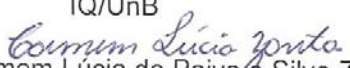
COMISSÃO JULGADORA


Profª. Drª. Simone Margareti Plentz Meneghetti
Orientadora/Presidenta - PPGQB/IQB/UFAL


Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti
Coorientador - PPGQB/IQB/UFAL


Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza
Depto. EQ/UFS


Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
IQ/UnB


Profª. Drª. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta
PPGQB/IQB/UFAL


Profª. Drª. Rusiene Monteiro de Almeida
PPGQB/IQB/UFAL

A minha MãE, Terezinha Costa Brito (in memoriam)... “A vida me ensinou a dizer adeus às pessoas que amo, sem tirá-las do meu coração.”

Charles Chaplin

Ao meu esposo, Miguel L. Spinelli Rabelo Neto...
“Sem palavras para descrever o quanto te amo”

Yariadner Spinelli

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, pelo privilegio de viver.

A minha orientadora, Prof^a. Dr^a. **Simoni M. P. Meneghetti**, pela paciência e compreensão, um exemplo de amiga e uma profissional digna de muito respeito, a qual me espelho.

Ao Prof. Dr. **Mario R. Meneghetti** pela paciência e co-orientação, um profissional também digno de muito respeito.

A todos os meus colegas e amigos do Grupo de Catálise e Reatividade Química, pela rica troca de experiência.

Em especial aos meus amigos e colaboradores, sem os quais este trabalho não teria sido tão bem elaborado: **César Oliveira, Danielle Fragoso, Davi Ferreira, Carmen Santana, Jhosianna Silva e Paula Mendes.**

A **Ana Soraya** pela colaboração.

Ao meu pai, **Nilson Brito**, sem ele hoje não estaria alcançando mais um dos meus objetivos de vida.

Ao meu esposo, **Miguel Spinelli**, que sempre está ao meu lado e me fortalece quando mais preciso.

A minha sogra **Sônia Rabelo** e a minha tia **Ana Paula Vasconcelos**, que na realidade hoje são minhas duas mães enviadas por Deus.

A minha irmã **Yara Brito** e a minha irmã do coração **Daniela Braz Costa**, amo vocês.

As minhas cunhadas (também irmãs) **Amanda Rabelo** e **Manuela Rabelo**.

A minha amiga **Daniela Barbosa**, pelas palavras certas nos momentos certos.

A todos que de alguma forma contribuíram para esta construção.

“...Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena acreditar no sonho que se tem, ou que seus planos nunca vão dar certo ou que você nunca vai ser alguém...”

...Se você quiser alguém em quem confiar, Confie em si mesmo.

Quem acredita sempre alcança!”

Renato Russo

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi testar e desenvolver catalisadores que sejam ativos tanto em reações de esterificação quanto transesterificação. Compostos de Sn(IV), denominados *n*-butil hidroxioxi de estanho (BTA), óxido de dibutil estanho (DBTO) e dibutildilaurato de estanho (DBTDL), foram inicialmente testados como catalisadores para a reação de esterificação de ácidos graxos (AG) na presença de metanol como agente de alcoólise. Parâmetros como o tempo de reação, temperatura e quantidade de catalisador, foram sistematicamente avaliadas. Todos os complexos foram ativos a temperaturas de reação entre 80 e 160 °C, sendo que o BTA apresentou maior atividade com conversões de aproximadamente 96 % em ésteres metílicos de ácidos graxos (% EMAGs). Estudos anteriores já demonstraram que estes mesmos complexos exibem boa atividade catalítica na metanólise de triacilglicerídeos (TAG). Esse conjunto de resultados nos levou a testar o catalisador BTA também em reações simultâneas de esterificação/transesterificação de uma mistura de AG e TAG, na presença de metanol. O BTA foi capaz de converter as misturas em ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) com excelentes rendimentos, de até 96% durante 4 horas, com processos de purificação simples. O BTA também foi testado na hidrólise de TAG e as conversões em AG foram bastante satisfatórias, chegando aproximadamente 100 % a 160 °C durante 10 horas. A partir dos resultados obtidos pôde-se determinar que, comparativamente à hidroesterificação, a reação de esterificação/transesterificação simultânea é a melhor rota a ser empregada na obtenção de EMAGs em presença de matérias primas de baixo custo, utilizando este tipo de catalisador. Foram sintetizados e testados novos complexos, a fim de avaliar a influência da natureza de diferentes ligantes em torno do centro metálico sobre a conversão em reações de esterificação. Com os resultados obtidos neste estudo pode-se sugerir uma ordem de atividade catalítica: **dimetil diundecenoato de estanho > dibutildiundecenoato de estanho >tributilundecenoato de estanho**, evidenciando uma influência significativa de efeitos estéreo na reação de esterificação.

Palavras Chave: Estanho(IV). Esterificação. Reações simultâneas
Triacilglicerídeo/Ácido Graxo. Biodiesel.

ABSTRACT

The objective of this work is to develop catalysts that are active in simultaneous conversion of triacylglycerides and fatty acids into fatty acid methyl esters. Three Sn(IV) complexes, named butyl stannic acid (BTA), di-n-butyl-oxo-stannane (DBTO) and dibutyltin dilaurate (DBTDL), were initially tested as catalysts for esterification reaction of fatty acids in the presence of methanol as alcoholysis agent. Parameters like reaction time, temperature, and catalyst amount were systematically evaluated in this work. All complexes were active at relative high reaction temperatures, but BTA displayed the highest activity. Former studies have already demonstrated that these same complexes display good catalytic activity in methanolysis of triacylglycerides (TAGs). These results prompted us to test BTA catalyst also in simultaneous esterification/transesterification reactions from a mixture of free fatty acids (FFAs) and TAGs in the presence of methanol. The BTA was able to convert mixtures of fatty acid methyl esters (FAMEs) with excellent yields of up to 96% during 4 hours with simple isolation procedures. The BTA was also tested in the hydrolysis of TAG and conversions were quite satisfactory, reaching approximately 98% at 160 ° C. From the results obtained it was possible to determine that, in comparison to hydroesterification reactions, the simultaneous esterification/transesterification is the best route to obtain FAMEs using this type of catalyst. The complexes exhibiting general formula $R_{4-x}Sn(C_{11}H_{20}O_2)_x$, wherein R = C₄H₉ or CH₃ and x= 1 ou 2, were tested in order to evaluate the influence of the nature of different ligands bearing the metal center, on the esterification conversion. The results obtained in this study may suggest the following catalytic activity order: dimetildiundecenoate tin > dibutildiundec-10-enoate tin > tributildiundecenoate tin, supporting a significant influence of the stereo effect in esterification reaction.

Keywords: Tin (IV). Esterification. Simultaneous reactions triglyceride/fatty acid.
Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Materias primas Utilizadas Na Produção de Biodiesel.	29
Figura 2:	Estrutura geral de um triacilglicerol ($R_1, R_2, R_3 =$ grupo alquil).	30
Figura 3:	a) Soja e seu derivado; b). isoflavona.	30
Figura 4:	Reações envolvidas na transesterificação de TAG.	30
Figura 5:	Mecanismo para transesterificação alcalina de TAG (B é uma base de Bronsted).	31
Figura 6:	Mecanismo da reação de transesterificação de TAG em meio ácido	31
Figura 7:	Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa)	32
Figura 8:	Reação de esterificação de ácidos graxos	33
Figura 9:	Mecanismo de esterificação com emprego de catalisador ácido de Brønsted	34
Figura 10:	Mecanismo da hidrólise de ésteres em meio ácido	35
Figura 11:	Mecanismo proposto para transesterificação de triacilgliceróis, diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos e esterificação de ácidos graxos.	38
Figura 12:	(i) Esquema da reação de esterificação. (ii) Reator de aço inox acoplado a uma chapa aquecedora e um termopar	45
Figura 13:	Espectro na região do infravermelho do BTA, obtidos na fase sólida pelo método ATR.	57
Figura 14:	Espectro na região do infravermelho do DBTO, obtidos na fase sólida pelo método ATR.	58
Figura 15:	Espectro na região do infravermelho do DBTDL obtidos por transmissão.	59
Figura 16:	Conversão em EMAGs em função da temperatura. *Condições: Tempo: 1 hora; Razão molar: AG/MeOH/Cat. (100/400/1).	60
Figura 17:	Conversão em EMAGs em função do tempo reacional. *Condições: 140°C; Razão molar: AG/MeOH/Cat. (100/400/1).	62
Figura 18:	Conversão em EMAGs em função do tempo reacional. *Condições: 160°C; Razão molar: AG/MeOH/Cat. (100/400/1).	62
Figura 19:	Conversão em EMAGs em função da quantidade de catalisador: BTA, DBTO e DBTDL. *Condições: Temperatura: 140 °C; Tempo: 1 hora; Razão Molar: AG/MeOH (100/400).	63
Figura 20:	Rendimento (%) de TAG, AG, DAG, MAG e EMAGs para a mistura AG:TAG de 30:70 (BTA a 160 ° C).	67
Figura 21:	Rendimento (%) de TAG, AG, DAG, MAG e EMAGs para a mistura AG:TAG de 70:30 (BTA a 160 ° C).	67

Figura 22:	Dois diferentes níveis relativos a interações ácido-base de Lewis. Interação do tipo A é mais eficaz, devido à diferença de menor energia dos orbitais envolvidos.	68
Figura 23:	Conversão em % de AG da hidrólise de TAG. Condições reacionais: Temperatura 160°C, Razão molar de TAG:H₂O:Cat = 1:24:0,01.	71
Figura 24:	Conversão em % de AG da hidrólise do TAG de soja em função da quantidade de água, sem catalisador e em presença do n-butil hidróxio de estanho(IV) (BTA). *Condições: Razão Molar TAG: H₂O: BTA = 1: X: 0,01 (onde X = 5, 12 ou 24) ; Tempo: 2 h, Temperatura: 160°C.	71
Figura 25:	Conversão em % de AG da hidrólise do TAG de soja, sem catalisador e em presença do butil hidróxio de estanho(IV) (BTA). (a) Variação da Temperatura (Condições reacionais: Razão molar TAG:H₂O:BTA = 1:24:0,01; Tempo: 2 h); (b) Variação da quantidade de catalisador (Temperatura: 160 °C; Tempo: 2 h).	72
Figura 26:	Conversão (% de AG) em função do tempo, utilizando um RP com agitação magnética, a 160 °C e razão molar de TAG:H₂O:BTA = 1:24:0,01.	73
Figura 27:	Conversão (% de AG) em função do tempo, utilizando um RP com agitação magnética, a 160 °C e uma proporção de AG:TAG de 50:50. Razão molar: Mistura:H₂O:BTA = 1:24:0,01.	74
Figura 28:	Comparação de diferentes rotas para obtenção de EMAGs.	77
Figura 29:	Espectro no infravermelho do ácido undecilênico.	79
Figura 30:	Espectro no infravermelho do undecilenato de sódio.	79
Figura 31:	Espectro no infravermelho do Dimetildiundec-10-enoato de estanho	81
Figura 32:	Espectro de RMN ¹H do Dimetildiundec-10-enoato de estanho obtido em clorofórmio deuterado.	81
Figura 33:	Espectro no infravermelho do Dibutildiundec-10-enoato de estanho.	83
Figura 34:	Espectro de RMN ¹H do Dibutildiundec-10-enoato de estanho obtido em clorofórmio deuterado.	83
Figura 35:	Espectro no infravermelho do tributilundec-10-enoato de estanho	84
Figura 36:	Espectro de RMN ¹H do tributilundec-10-enoato de estanho obtido em clorofórmio deuterado.	85
Figura 37:	Conversão (% EMAGs) em função da Temperatura, utilizando o DMTDU, DBTDU, TBTU, DBTDL e sem catalisador. Condições: Tempo 1 h e Razão molar AG:MeOH:Cat (100:400:1)	86

- Figura 38:** Conversão (% EMAGs) em função do Tempo, utilizando o DMTDU, DBTDU, TBTU, DBTDL e sem catalisador. Condições: Temperatura 160 °C e Razão molar AG:MeOH:Cat (100:400:1). 87
- Figura 39:** Conversão (% EMAGs) em função da quantidade de catalisador, utilizando o DMTDU, DBTDU, TBTU, DBTDL e sem catalisador. Condições: Temperatura 140 °C e Razão molar AG:MeOH:Cat (100:400:X), em que X = 1, 2 ou 3. 88

LISTA DE TABELA

Tabela 1:	Oferta Interna de Energia (2010 e 2011), em Mtep.	
Tabela 2:	Principais Exemplos de Biocombustíveis.	
Tabela 3:	Percentual de ácidos dos óleos de soja.	
Tabela 4:	Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.	43
Tabela 5:	Composição química, nomenclatura e estrutura molecular dos catalisadores a base de estanho (IV), empregados nesse trabalho.	56
Tabela 6:	Conversão em EMAGs em presença de EtOH, utilizando BTA como catalisador. *Condições: Tempo: 1 hora; Razão molar: AG:Álcool:BTA (100:400:1).	64
Tabela 7:	Rendimentos em EMAGs empregando BTA na metanólise da mistura de AG e TAG. *Condições: Temperatura: 160 °C; Razão molar: AG:MeOH:BTA (100:400:1).	66
Tabela 8:	Orbitais moleculares de fronteira dos catalisadores e do ácido hexanóico.	69
Tabela 9:	Hidrólise da Mistura de AG:TAG em diferentes proporções. Condições: Tempo 4 horas, Temperatura: 160 °C e Razão Molar 1:24:0,01 (TAG ou AG+TAG:H ₂ O:BTA).	75
Tabela 10:	Principais bandas de vibrações observadas para o UndH, UndNa, DMTDU, DBTDU e TBTDU	80
Tabela 11:	Conversão em EMAGs em função da temperatura de reação utilizando os complexos DMTDU, DBTDU, TBTU, DBTDL e sem a utilização de catalisador. *condições: Tempo: 1 h; Razão molar: AG:MeOH:Cat. (100:400:1)	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP:	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BEN:	Balço Energético Nacional
MME:	Ministério de Minas e Energia
AG:	Ácido Graxo
TAG:	Triacilglicerol
DAG:	Diacilglicerídeo
MAG	Monoacilglicerídeo
EMAG:	Ester Metílico de Ácido Graxo
EEAG:	Ester Etilico de Ácidos Graxo
EAAG:	Ester Alquílico de Ácido Graxo
HPLC:	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CG:	Cromatografia Gasosa
FTIR:	Fourier transform infrared spectroscopy – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
MeOH:	Metanol
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RP	Reator Pressurizado de aço inoxidável
BTA	n-butil hidroxioxi de estanho
DBTO	Oxido de dibutilestanho
DBTDL	Dibutildilaurato de estanho
DMTDU	Dimetildiundec-10-enoato de estanho(IV)
DBTDU	Dibutildiundec-10-enoato de estanho(IV)
TBTU	Tributylundec-10-enoato de estanhom I(V)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Considerações iniciais	17
1.2 Objetivos	20
1.2.1 Objetivos Gerais	20
1.2.2 Objetivos Específicos	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 Biocombustíveis	22
2.2 Biodiesel	26
2.2.1 Matérias Primas Utilizadas para Produção de Biodiesel	28
2.3 Processos Para Obtenção De Biodiesel	29
2.3.1 Transesterificação	29
2.3.2 Esterificação	32
2.3.3 Transesterificação/Esterificação Simultâneas e Hidroesterificação	34
2.4 Hidrolise de TAG	35
2.5 Catalisadores Contendo Centros Ácidos de Lewis (Metálicos) para Processos de Obtenção de Ésteres Metílicos de Ácidos graxos	35
3 METODOLOGIA	42
3.1 Considerações Gerais	42
3.2 Estudo, Caracterização e Avaliação Catalítica dos Compostos: n-Butil hidroxioxi de estanho (C_4H_9)SnO(OH) (BTA), Óxido de Dibutilestanho (C_4H_9)₂SnO (DBTO) e Dibutildilaurato de Estanho (C_4H_9)₂SnO($C_{12}H_{23}O_2$)₂ (DBTDL).	44
3.2.1 Caracterização dos Compostos BTA, DBTO E DBTDL, por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio.	44
3.2.2 Estudo da Atividade dos Catalisadores a Base de Estanho IV – BTA, DBTO e DBTDL - em Reações de Esterificação dos AG.	44
3.2.3 Estudo da Atividade do BTA - em Reações Simultâneas de Transesterificação e Esterificação.	46
3.2.4 Conversões das reações de esterificação de AG, Transesterificação de TAG e Reações Simultâneas de Transesterificação/Esterificação.	46
3.2.5 Estudo Químico Computacional.	47
3.2.6 Reações de Hidroesterificação	48
3.2.7 Hidrólise do óleo de soja	48
3.3 Síntese e Avaliação Catalítica em Reações de Esterificação de Complexos Organoestânicos	50
3.3.1 Síntese do Sal de Sódio do Ácido Undecilênico	50
3.3.2 Síntese do Complexo Dimetildiundec-10-enoato de estanho (CH_3) ₂ Sn($C_{11}H_{19}O_2$) ₂ (DMTDU)	51
3.3.3 Síntese do Complexo Dibutildiundec-10-enoato de estanho (C_4H_9) ₂ Sn($C_{11}H_{20}O_2$) ₂ (DBTDU)	52

3.3.4 Síntese do Complexo Tributíundec-10-enoato de estanho (C ₄ H ₉) ₃ Sn(C ₁₁ H ₁₉ O ₂) (TBTU)	52
3.3.5 Avaliação Catalítica dos Complexos Sintetizados DMTDU, DBTDU e TBTU em reações de esterificação de AG para produção de EMAGs	53
4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	55
4.1 Considerações Gerais	55
4.2 Caracterização dos Compostos: <i>n</i>-Butil Hidróxioxi de Estanho(IV) (C₄H₉)SnO(OH) (BTA), Óxido de Dibutíestanho (C₄H₉)₂SnO (DBTO) e Dibutíldilaurato de Estanho (C₄H₉)₂SnO(C₁₂H₂₃O₂)₂ (DBTDL), por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio.	57
4.2.1 Avaliação Catalítica em Esterificação dos Catalisadores BTA, DBTO e DBTDL em Função da Temperatura.	59
4.2.2 Avaliação da Atividade Catalítica em Função do Tempo Reacional	61
4.2.3 Avaliação da Atividade Catalítica em Função da Quantidade de Catalisador	63
4.2.4 Estudo Comparativo entre Metanol e Etanol Empregados em Reações de Esterificação Utilizando o BTA como Catalisador.	64
4.3 Avaliação Catalítica do BTA em Reações de Transesterificação / Esterificação Simultâneas	65
4.3.1 Estudo Químico computacional	68
4.4 Reações de Hidroesterificação	70
4.4.1 Hidrólise dos TAG de soja	70
4.5 Comparação de Rotas para Obtenção de EMAGs a Partir de Matérias Primas com Elevados Índices de AGL	75
4.6 Estudo de Novos Compostos a Base de Estanho(IV) em Reações de Esterificação	78
4.6.1 Síntese e Caracterização do Sal de Sódio (C ₁₁ H ₁₉ O ₂ Na) e dos Complexos: DMTDU, DBTDU e TBTU por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio, Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹ H) e Análise Elementar.	78
4.6.2 Estudo da Atividade dos Complexos a Base de Estanho(IV) Sintetizados – DMTDU, DBTDU e TBTU – Em Reações de Esterificação de AG	85
4.6.3 Influência da Temperatura Tempo e Quantidade de Catalisador Sobre as Conversões em EMAGs das Reações de Esterificação.	85
5 CONCLUSÕES	90
6 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	92
REFERÊNCIAS	93
ANEXO	100

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

Neste estudo, no qual serão apresentados resultados e discussões sobre o desenvolvimento de catalisadores para reações de produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos (EAAGs), é de fundamental importância discutir os principais fatores que nos levam a pesquisas sobre fontes alternativas e renováveis de energia.

A concentração de dióxido de carbono, gás metano e óxido nitroso na atmosfera têm aumentado marcadamente como resultado de atividades humanas desde 1750, e agora já ultrapassou em muito os valores da pré-industrialização, que eram de aproximadamente 280,0 ppm (BEN 2012). Esse aumento global da concentração de dióxido de carbono ocorre, principalmente, devido ao uso de combustível fóssil e a mudança no uso do solo (essa uma razão secundária), enquanto o aumento da concentração de gás metano e de óxido nitroso ocorre principalmente devido à agricultura (IPCC/ONU, 2007).

Segundo o Ministério de Minas e Energia (BEN 2012), as emissões de CO₂ vêm diminuindo com o aumento da utilização de energias renováveis. Em 2011, a participação de fontes renováveis na Matriz Energética Brasileira manteve-se entre as mais elevadas do mundo, com pequena redução devido à menor oferta de etanol (BEN 2012).

Como se sabe, a maior parte de toda energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural, e os gases emitidos por essas fontes não influenciam apenas no aquecimento global, mas também na poluição atmosférica, além de serem fontes limitadas e com previsão de aumento da dificuldade de exploração no futuro. Daí a busca por fontes alternativas e renováveis de energia é de extrema importância.

Desde o início do século XX, com o desenvolvimento tecnológico e industrial, o mundo vem sofrendo várias mudanças devido à exploração de seus recursos naturais, à poluição atmosférica e à degradação do solo. O petróleo, por exemplo, considerado uma fonte tradicional de energia, foi tão continuamente extraído que seus poços já começam a se esgotar, pouco menos de 100 anos após o início de

sua utilização efetiva. O carvão, um recurso ainda mais antigo, também é considerado esgotável. A energia nuclear, da mesma forma, nos alerta para o perigo dos resíduos radioativos. O uso das fontes tradicionais traça sua trajetória ao declínio, não só pela sua característica efêmera, mas porque é uma ameaça ao meio ambiente. Na esteira da questão ecológica, as chamadas – fontes alternativas de energia – ganham um espaço cada vez maior. Essas fontes alternativas, além de não prejudicar a natureza, são renováveis, e por isso perene. Exemplos de fontes renováveis incluem a energia solar (painel solar, célula fotovoltaica), a energia eólica (turbina eólica, cata-vento), a energia hídrica (roda d'água, turbina aquática), a biomassa (matéria de origem vegetal ou animal) e as células a combustível (SANTOS, 2008).

Por exemplo, a biomassa, oriunda dos resíduos sólidos urbanos (animais, vegetais, industriais e florestais), pode ser direcionada para geração de fontes alternativas de energia. Segundo o MME, até 2011, o total de energia consumida no mundo, proveniente de fontes renováveis cresceu significativamente, com o aumento do consumo de biomassa e pela introdução do biodiesel neste setor (BEN 2012).

Os combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) dominaram a produção de energia no século XX e representavam ainda, no início do século XXI, aproximadamente 80% de toda a energia produzida no mundo (GOLDEMBERG, 2009).

Com a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, em 2005, o percentual de energia renovável no País aumentou consideravelmente. Os resultados preliminares do BEN 2012 (Tabela 1) mostram que a matriz energética brasileira apresentou em 2011 uma proporção de energia renovável um pouco menor que 2010, porém ainda bastante elevada, atingindo um percentual de 120,1 Mtep (BEN 2012).

Em 2011, o total de energia consumida no país atingiu 228,7 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep), que corresponde a um crescimento de 2,6%, mais do que a oferta interna. Isto significa que se usou menos energia para oferecer ao consumidor final o mesmo serviço energético. (BEN 2011 e 2012).

Tabela 1 – Oferta Interna de Energia (2010 e 2011), em Mtep.

	2011	2010
Energia Não Renovável	152,2	147,6%
Petróleo	105,2	101,7
Gás natural	27,6	27,5
Carvão Mineral e Derivados	15,2	14,5
Urânio (U₃O₈) e Derivados	4,1	3,9
Energia Renovável	120,1	121,2
Energia Hidráulica e Eletricidade	39,9	37,7
Biomassa da cana	42,8	47,1
Biomassa tradicional	26,3	26,0
Outras renováveis	11,1	10,4

Fonte: BEN 2012, ano base 2011.

A busca por soluções alternativas para o consumo do petróleo, as preocupações com a poluição ambiental e a emissão de gases de efeito estufa na atmosfera reforçam cada vez mais a importância da produção comercial do biodiesel.

Um dos aspectos mais importantes neste trabalho está relacionado à obtenção de biodiesel a partir de matérias primas de baixo custo, empregando catalisadores alternativos a base de estanho(IV), uma vez este tipo de composto exibe um grande potencial em catalisar reações de policondensação, poliesterificação e transesterificação para a obtenção de polímeros e intermediários (LEE et. al., 2003; SIDDARAMAIAH, 2004). Nosso grupo de pesquisa vem estudando a aplicação de compostos contendo sítios ácidos de Lewis em outras reações de interesse comercial e estratégico como a reação de esterificação de ácidos graxos e transesterificação de triacilglicerídeos para a obtenção de biodiesel (FERREIRA, 2007; BRITO, 2008; MENDONÇA, 2009; SERRA, 2011).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos Gerais

Desenvolver e avaliar compostos a base de estanho(IV) que sejam ativos tanto em reações de esterificação de AG quanto em transesterificação de TAG, separadas ou simultaneamente, bem como em reações de hidrólise de TAG.

1.2.2 Objetivos Específicos

PARTE 1:

- ✓ Avaliar os compostos *n*-butil hidróxioxi de estanho(IV), óxido de dibutil estanho e dibutildilaurato de estanho em reações de esterificação para obtenção de EMAGs, bem como testar e comparar a eficiência do etanol frente ao metanol, sob diversas condições.
- ✓ Estudar a atividade catalítica destes compostos em reações de esterificação e transesterificação simultâneas;
- ✓ Realizar reações de hidrólise de TAG seguida de esterificação (hidroesterificação) utilizando catalisador selecionado;

PARTE 2:

- ✓ Sintetizar novos compostos contendo estanho(IV) como centro metálico, e avaliar a atividade catalítica dos mesmos em reações de esterificação;

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biocombustíveis

O sistema de transporte é um dos setores responsáveis atualmente pela maior emissão de gás carbônico na atmosfera, sendo que tal sistema depende de combustíveis derivados de origem fóssil.

Uma importante alternativa para compor a matriz energética mundial é a produção e uso de biocombustíveis, termo que está relacionado ao consumo de produtos energéticos limpos, sustentáveis e de origem renovável.

De acordo com a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 (Art. 4º inciso XXIV), biocombustível é definido como: “combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”, e sua participação é incrementada em bases econômicas, sociais e ambientais (PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA, Lei Nº 11.097, 2005). A Tabela 2 apresenta os principais exemplos de biocombustíveis.

Tabela 2 – Principais Exemplos de Biocombustíveis.

Biocombustível	Matéria Prima	Processos de Obtenção	Composição Química
Carvão Vegetal	Madeira	Pirólise	Carbono
Álcool	Açúcares, (glicose, amido, celulose etc).	Fermentação anaeróbica	Etanol (CH ₃ CH ₂ OH)
Biogás	Todo o tipo de Biomassa	Fermentação anaeróbica	Hidrocarbonetos leves
Biogás de síntese	Biomassa em geral	Gaseificação	Mistura de vários gases, (CO e H ₂)
Biodiesel	Óleos e gorduras	Esterificação ou Transesterificação	Mono-ésteres de ácidos graxos
Bio-óleo	Óleos e gorduras	Craqueamento ou hidrocrackeamento	hidrocarbonetos e compostos oxigenados

Fonte: OLIVEIRA, 2008.

Ao fim do século XIX o primeiro motor à combustão interna (motor do ciclo diesel), desenvolvido por Rudolf Diesel, funcionou com petróleo cru e óleo de amendoim, porém devido ao baixo custo e alta disponibilidade do petróleo na época, este foi o combustível usado durante muito tempo.

O uso de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal podem apresentar algumas vantagens como combustíveis, nesse tipo de motor, tais como, elevado poder calorífico, ausência de enxofre em sua composição, além de ser de origem renovável. Porém a utilização direta dos mesmos em motores do ciclo diesel é limitada por propriedades físico-químicas (como alta viscosidade, maior densidade, baixa volatilidade e caráter poliinsaturado) que podem causar vários danos aos motores como, por exemplo, combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometimento da durabilidade do motor e emissão de acroleína (substância altamente tóxica e cancerígena) formada pela decomposição térmica do glicerol. Atualmente, com os ajustes dos motores e do combustível não é mais possível utilizar petróleo ou óleos vegetais *in natura* diretamente (SUAREZ, 2007; RINALDI, 2007).

Para solucionar esses problemas, alguns processos transformam óleos e gorduras, de origem vegetal ou animal, em monoésteres alquílicos (biodiesel), o qual possuem características físico-químicas semelhantes ao óleo diesel mineral (RINALDI, 2007).

2.2 Biodiesel

A primeira patente relativa aos combustíveis provenientes de óleos e gorduras vegetais ou animais foi concedida ao pesquisador G. Chavanne (Bruxelas – Bélgica) em 1937 (Utilizando óleo de dendê) (CHAVANE, 1937). Um pouco mais tarde, em 1938 foi realizado o primeiro registro de uso de combustíveis de óleos vegetais em um ônibus de passageiros da linha Bruxelas-Louvain/BEL. Além destes existem outros registros, ainda durante o período da Segunda Guerra Mundial (1939-1945), do abastecimento de carros de guerra com combustível de origem vegetal (RATHMANN, 2007).

Somente após as crises internacionais do petróleo (na década de 1970) é que ocorre a expansão efetiva da produção de biodiesel, quando vários países buscam novas alternativas energéticas. No Brasil, o lançamento do PRÓ-ÁLCOOL (em 1975) buscou reduzir a dependência do país em combustíveis fósseis, buscando construir uma alternativa a matriz energética (MATTEL, 2008). Em 1980 o Governo Federal lançou o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (PRÓ-ÓLEO), que contava com o Prodiesel, como um de seus subprogramas. No entanto, com a minimização da crise do petróleo nos anos seguintes, este programa foi abandonado e só a partir de 2000, o governo retomou os estudos e pesquisas relacionadas à utilização de óleos vegetais como combustíveis. Em 2002, o Governo Federal criou o Programa Brasileiro de Biocombustíveis (PRÓ-BIODIESEL), coordenado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia. Esse programa tinha como objetivos reduzir a dependência do petróleo; expandir os mercados das oleaginosas; impulsionar a demanda por combustíveis alternativos; e reduzir a emissão de gases poluentes, visando atender as regras do Protocolo de Kioto, do qual o Brasil é signatário.

Em 2004, após diversas reformulações, o PRÓ-BIODIESEL foi renomeado como Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB).

Através da Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 e com base na resolução nº 14, de 11 de maio de 2012 (DOU 18.5.2012) da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível, o biodiesel pode ser definido como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012, parte integrante desta Resolução” (ANP, 2012).

Dados do MME (BEN 2011) mostram que foram, registradas altas de 7,1% na produção de etanol e de 49,0 % na produção de biodiesel, fatos que contribuíram para preservar a elevada renovabilidade da matriz nacional do setor transportes (17,5 % contra 3,0 % da matriz mundial do mesmo segmento). Com isto, o consumo dos combustíveis líquidos no setor de transportes aumentou 8,1 % em 2010. Um dos principais fatores pode ser atribuído ao aumento do uso de biodiesel, após sua introdução na matriz energética em 2005 (BEN, 2011).

Já de acordo com os resultados preliminares do BEN 2012, em 2011 houve pequena redução (um ponto percentual) na participação das energias renováveis na Matriz Energética Brasileira, refletindo restrições na oferta da biomassa da cana (safra caiu 9,8%). Ainda assim, a participação de renováveis manteve-se no elevado patamar de 44,1%, muito acima da média mundial, de 13,3 % conforme a Agência Internacional de Energia (BEN 2012).

Como se sabe, o biodiesel é distribuído no Brasil em mistura com o diesel mineral, onde, por exemplo, para 2 % de biodiesel misturado ao diesel mineral chama-se de B2 (B100 é o biodiesel 100% puro).

Em 1º de janeiro de 2010, de acordo com a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Naturas e Biocombustível) e pela resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, todo o diesel distribuído passou obrigatoriamente a possuir 5 % de biodiesel (B5). Segundo estudo realizado pela ANP, cada litro da nova mistura, ocorre diminuição de 3 % na emissão de CO₂, além da redução concomitante de material particulado, além de gerar uma economia equivalente a de US\$1,4 bilhão/ano devido à redução das importações de óleo diesel (RESOLUÇÃO CNPE, 2009).

De acordo com o boletim mensal da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em dezembro de 2008, o total de plantas de biodiesel autorizadas para operação era de 62 e atualmente (Junho de 2012), existem 64 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no país, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 19.533,95 m³/dia. Destas 64 plantas, 61 possuem autorização para comercialização do biodiesel produzido, correspondendo a 18.606,25 m³/dia de capacidade autorizada para comercialização.

Há ainda 10 novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e 8 plantas de biodiesel autorizadas para ampliação de capacidade. Com a finalização das obras e posterior autorização para operação, a capacidade total autorizada poderá ser aumentada em 4.775,79 m³/dia (ANP – BOLETIM MENSAL, Julho de 2012).

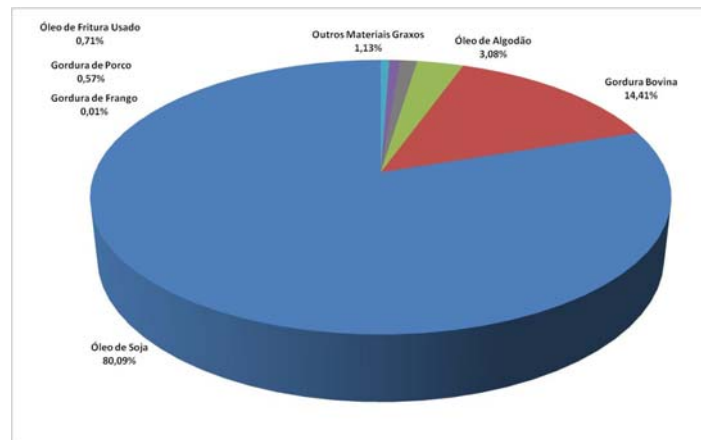
2.2.1 Matérias Primas Utilizadas para Produção de Biodiesel

No Brasil existem dezenas de espécies vegetais que têm potencial para ser usadas na produção do biodiesel, e podemos citar soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. Para se tornar compatível com os motores a diesel, o óleo vegetal precisa passar por algum processo químico (por exemplo, transesterificação ou hidrólise seguida de esterificação).

A utilização de mais de uma fonte vegetal no mesmo biodiesel, também é possível. Por exemplo, a mamona, se usada em mistura com outros óleos (num baixo teor), agrega propriedades positivas ao produto final, como a redução do ponto de congelamento, sem alterar as especificações exigidas pela ANP (BARBOSA, 2010 ; ANP, 2012)

As principais matérias primas utilizadas na produção de biodiesel em maio de 2012, de acordo com a ANP estão apresentadas no gráfico da Figura 1.

Figura 1: Materias Primas Utilizadas na Produção de Biodiesel



Fonte: ANP – Boletim Mensal (Junho de 2012)

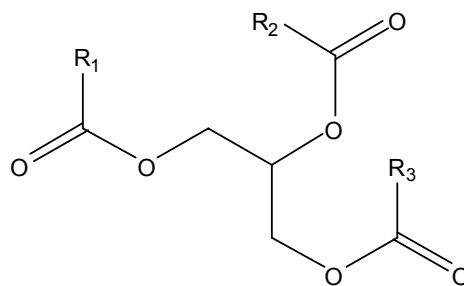
Os maiores componentes de óleos e gorduras de origem animal ou vegetal são os triacilgliceróis (TAG, também denominados triglicerídeos), que são ésteres de ácidos graxos (AG) com glicerol (Figura 04) (SUAREZ, 2007; MENEGHETTI, 2008; MENDONÇA, 2009).

Além de triacilgliceróis, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diacilgliceróis (importantes como emulsionantes); ácidos

graxos livres; tocoferol (importante antioxidante); proteínas, esteróis e vitaminas (KNOTHE, 2007).

A origem do óleo se reflete basicamente sua constituição e natureza dos ácidos graxos presentes nos triacilgliceróis (R_1 , R_2 , R_3 – Figura 2). Assim, óleos vegetais de espécies diferentes apresentam composição variada dos ácidos graxos presentes. Portanto, as propriedades do biodiesel serão originadas a partir dos ácidos graxos combinados nos óleos ou gorduras (REDA, 2007).

Figura 2: Estrutura geral de um triacilglicerol (R_1 , R_2 , R_3 = grupo alquil)



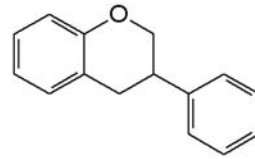
Fonte: Adaptado de WOLF, 2007.

As principais matérias primas utilizadas neste estudo foram óleo de soja e mistura de ácidos graxos obtidos a partir desse.

A soja (*glycine Max*) (Figura 3a) tem sua origem na China e no Japão e foi introduzida no Brasil (Bahia) no final do século XIX. A composição do grão de soja pode variar bastante dependendo da variedade e das condições de crescimento, mas um grão típico contém de 35 % a 40 % de proteína, 15 % a 20 % de gordura, 30% de carboidratos, 10 % a 13 % de umidade e cerca de 5 % de minerais e cinzas. A proteína da soja contém oito aminoácidos essenciais para saúde humana e hoje é bastante utilizada, como por exemplo, o seu derivado isoflavona (Figura 3b), utilizado na prevenção de doenças cardiovasculares. Comparado com outros grãos, a soja contém uma maior quantidade de gordura.

Figura 3: a) Soja e seu derivado; b). isoflavona

a) Soja



b) Isoflavona

Fonte: RAMOS, 2012.

Atualmente a soja é responsável por aproximadamente 90 % da produção brasileira de óleo, tornando-a a matéria prima preferencial na indústria de biodiesel (SUAREZ, 2009).

De acordo com o Ministério das Minas e Energia (2012), no ano de 2011, o óleo de soja foi a principal matéria-prima na produção de biodiesel no país (82,2 %), seguido do sebo bovino (13,0 %) (MME, 2012). A estrutura da produção, distribuição e esmagamento dos grãos tornam seu uso vantajoso.

O óleo de soja tem uma baixa estabilidade oxidativa durante o armazenamento e processamento, sendo líquido à temperatura ambiente, devido à presença de aproximadamente de 60% de ácido linoleico (C18) e 8 % de ácido linolênico (DANIELS et al., 2006). Na Tabela 3 é mostrada a composição dos ácidos graxos de óleo de soja, que possui uma composição de aproximadamente dezesseis tipos de ácidos, sendo o linoléico presente em maior quantidade (MORETTO, 1998).

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	Palmitico	9,9-12,2%
C16:1(9)	Palmitoléico	Traços-0,2%
C18:0	Esteárico	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%

Fonte: MORETTO e FETT, 1998.

2.3 Processos Para Obtenção de Biodiesel

A utilização direta do óleo *in natura* em motores do ciclo diesel pode ocasionar danos aos mesmos, como ocorrência de depósitos de carbono, obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores, diluição parcial do combustível no lubrificante e comprometimento da durabilidade do motor (QUINTELLA, 2009). Daí a necessidade de uma modificação na estrutura destes óleos, para gerar produtos com características físico-químicas semelhantes ao diesel mineral, para que possam ser utilizados em misturas com o mesmo.

Processos de transesterificação de TAG e esterificação de AG são utilizados para produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel). Recentemente, estudos vêm sendo realizados com intuito de se obter AG através da hidrólise de TAG seguida da esterificação dos mesmos, reação conhecida como hidroesterificação.

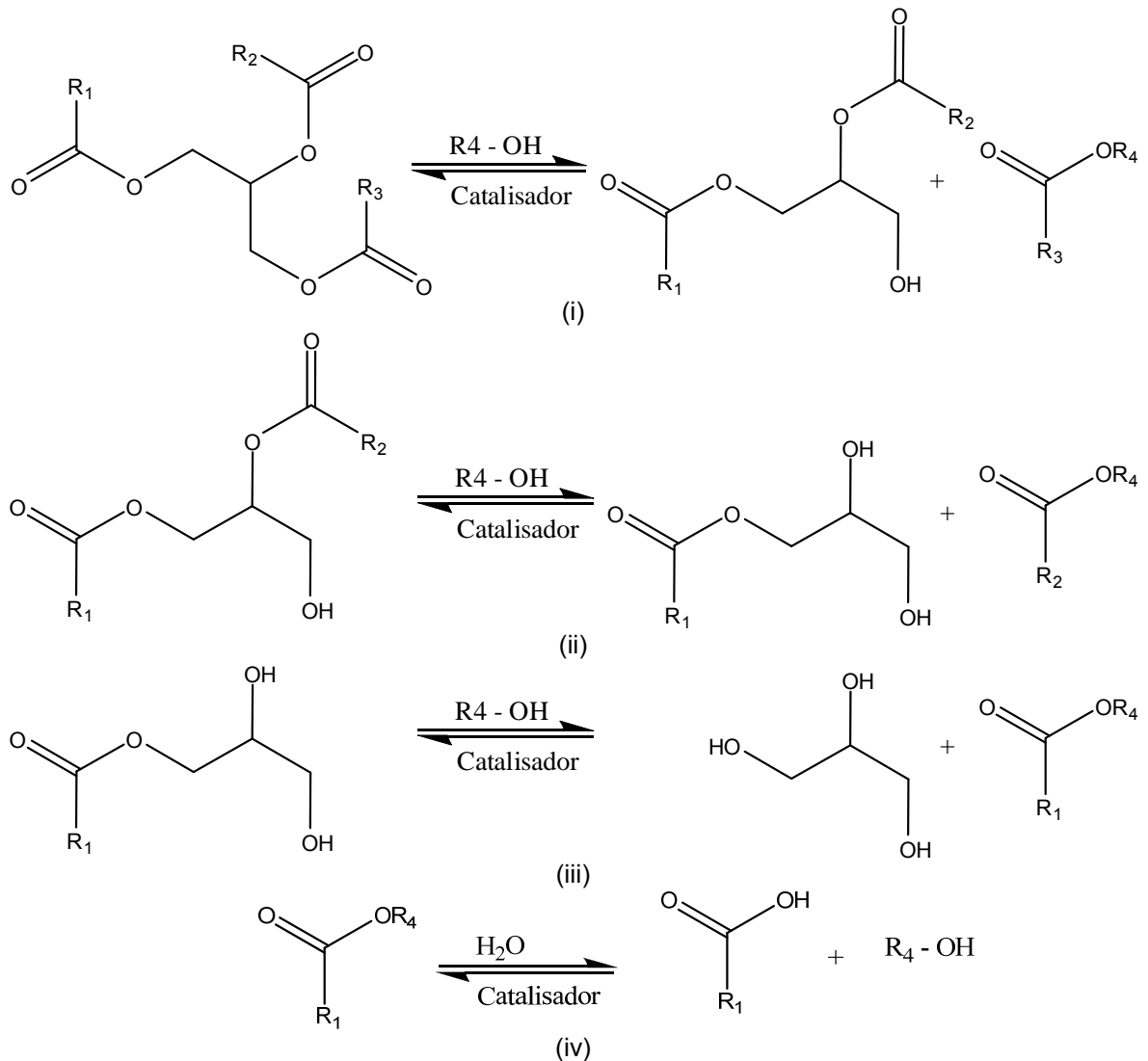
2.3.1 Transesterificação

Atualmente o processo mais utilizado para obtenção de biodiesel é a reação de transesterificação (SUAREZ, 2007; BRITO, 2008; MENDONÇA, 2009; MENEGHETTI, 2011). Neste tipo de reação o triacilglicerol (TAG) reage com alcoóis de cadeia curta, em presença de um catalisador, dando origem a ésteres alquílicos de ácidos graxos. Este processo consiste em uma seqüência de três etapas consecutivas envolvendo reações reversíveis, nos quais os monoacilgliceróis e os diacilgliceróis são os intermediários (Figura 4). Embora a estequiometria desta reação seja de três moléculas de álcool para uma de triacilglicerol, devido à reversibilidade, é necessário um excesso de álcool para obter conversões satisfatórias (MONTEIRO, 2005; SUAREZ, 2007).

Os catalisadores convencionalmente utilizados, em tal reação, podem ser ácidos, básicos ou enzimáticos, na sua forma homogênea ou heterogênea. Os catalisadores homogêneos básicos (NaOH, KOH, etc.) são mais utilizados por terem maior eficiência e menor corrosividade, taxa de reação relativamente alta mesmo a baixas temperaturas (~ 60 °C) e custo relativamente baixo (QUINTELLA, 2009). Porém a utilização deste tipo de catalisador leva à formação de sabões, caso o óleo

ou gordura empregado não seja isento de AGL, dificultando a purificação no final da reação. Uma alternativa seria os catalisadores ácidos de Brønsted, porém esses, além de apresentarem conversões inferiores aos catalisadores básicos de Brønsted, podem danificar os equipamentos devido à corrosão.

Figura 4 – Reações envolvidas na transesterificação de TAG.

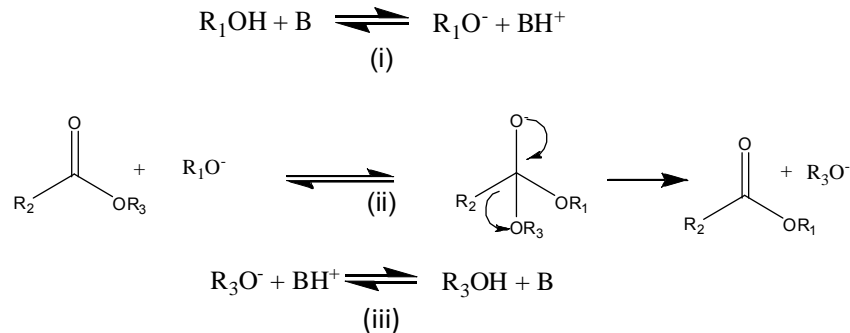


Fonte: SUAREZ, 2007; Adaptado por: Autora desta tese, 2012.

Na Figura 5 está descrito um mecanismo bastante aceito para as reações de transesterificação de triacilgliceróis com mono-álcoois em meio alcalino. A reação (i) mostra a reação de um álcool com a base formando o alcóxido (espécie ativa). Então, conforme a reação (ii), o alcóxido promove o ataque nucleofílico em uma carbonila de um triglicérido, formando um intermediário tetraédrico, que em seguida sofre um rearranjo formando o éster alquílico e o ânion, o qual, após a

desprotonação do ácido conjugado da base formado na reação (i), regenera a base de partida e produz, neste caso, um diacilglicerídeo. Reações similares irão ocorrer com os diacilglicerídeos formados, produzindo monoacilglicerídeos, os quais, em processos similares, formarão finalmente a glicerina (SUAREZ, 2007).

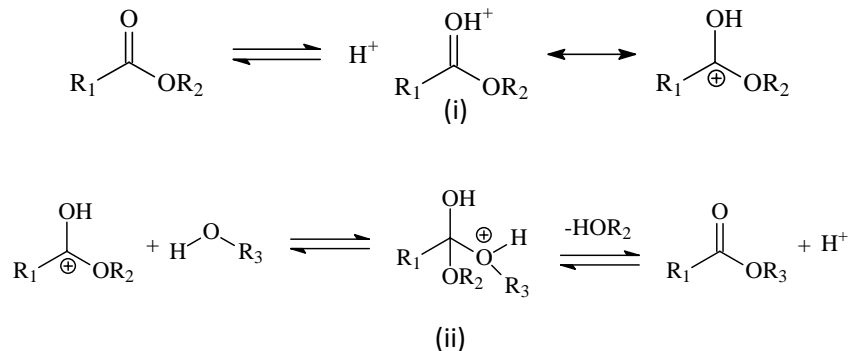
Figura 5 – Mecanismo para transesterificação alcalina de TAG (B é uma base de Bronsted).



Fonte: Adaptado de SUAREZ, 2007.

Na Figura 6 é apresentado o mecanismo aceito para a reação de transesterificação de triacilgliceróis com álcoois em meio ácido. Neste caso o H^+ do ácido vai promover o ataque eletrofílico na carbonila de um triacilglicerol, conforme a reação (i) formando um carbocátion. Em seguida, na reação (ii), este carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula de álcool, formando um intermediário tetraédrico. Então, ocorre a eliminação de, neste caso, um diacilglicerídeo e um éster alquílico graxo e a regeneração da espécie H^+ . Por processos semelhantes serão formados os monoacilglicerídeos e o glicerol.

Figura 6 – Mecanismo da reação de transesterificação de TAG em meio ácido.



Fonte: Adaptado de SUAREZ, 2007.

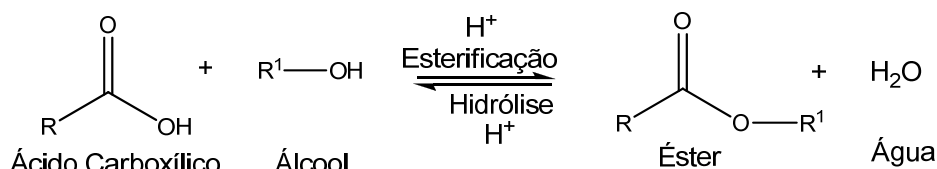
De acordo com Suarez (2007) e colaboradores:

“Como alternativa aos catalisadores básicos e ácidos tradicionais, diversas novas classes foram propostas nas últimas décadas, tais como enzimas, bases orgânicas, complexos metálicos, aluminossilicatos e óxidos metálicos. Estes estudos visam aperfeiçoar os processos industriais de alcoólise de triglicerídeos, melhorando a atividade, diminuindo a sensibilidade das espécies ativas à presença de ácidos graxos livres e água, facilitando a separação dos produtos no final da reação e possibilitando a recuperação e reutilização dos catalisadores” (SUAREZ, 2007).

2.3.2 Esterificação

Um dos métodos mais comuns e mais utilizados em processos industriais para obtenção de ésteres é a reação de um ácido carboxílico com um álcool, havendo eliminação de água. Reações de esterificação são exemplos clássicos de reações reversíveis e a reação inversa é conhecida como hidrólise (Figura 7).

Figura 7 – Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa).



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, 2008.

A grande vantagem de utilizar a reação de esterificação para produção de biodiesel está associada à possibilidade do emprego de matérias-primas com alto teor de AGL, normalmente de baixo custo, tais como borras provenientes dos refinamentos de óleos vegetais, permitindo assim a síntese de ésteres de ácidos graxos a um custo competitivo com o diesel de petróleo e outros insumos da indústria petroquímica (MONTEIRO, 2005).

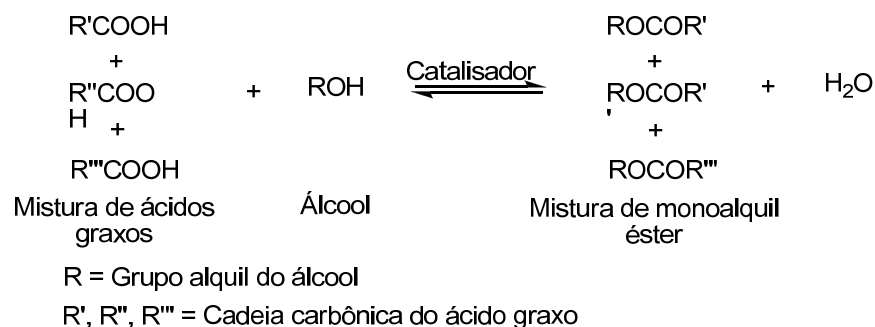
Esterificações são facilitadas através do aumento da temperatura do meio reacional e presença de catalisador. A velocidade de formação do éster depende do ácido orgânico e álcool utilizado. Os principais fatores que influenciam a

esterificação são: o excesso de um dos reagentes, e o uso de catalisadores, como o H_2SO_4 e HCl . A desidratação dos álcoois e corrosão de equipamentos são desvantagens na utilização de ácidos minerais (H_2SO_4 e HCl) como catalisadores (BARCZA, PQI 2011).

A esterificação pode ocorrer sem adição de catalisadores. Porém, devido à fraca acidez dos ácidos carboxílicos, a reação é extremamente lenta e requer diversos dias para alcançar o equilíbrio em condições típicas da reação (LYU, 2006; BRITO, 2008).

Para obtenção de biodiesel a partir da esterificação, a reação ocorre a partir de um ácido graxo e um álcool de cadeia curta (geralmente o metanol ou etanol), em presença de um catalisador (ácido), formando o éster alquílico de ácidos graxos e água (Figura 8).

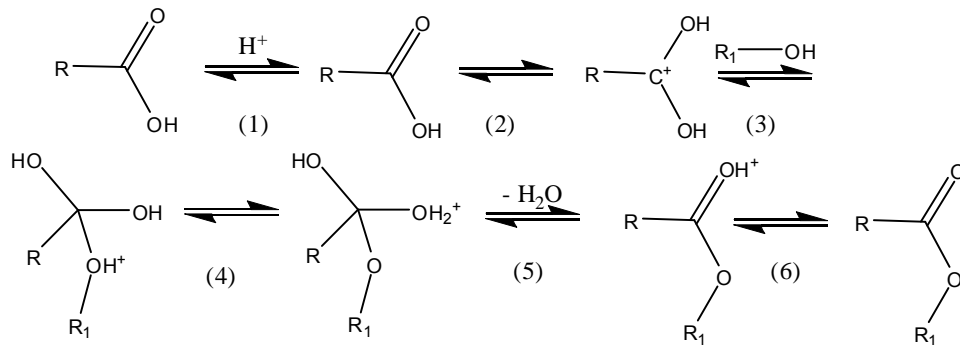
Figura 8 – Reação de esterificação de ácidos graxos.



Fonte: SERRA, 2012.

Um mecanismo para a reação de esterificação por catálise ácida (Brönsted) está apresentado na Figura 9. Os catalisadores promovem essencialmente a protonação do oxigênio da carbonila no grupo carboxílico (1) e (2), ativando desse modo o ataque nucleofílico por um álcool (3) formando um intermediário tetraédrico (4) e (5). Finalmente a desprotonação deste complexo intermediário resulta no éster (6) (LYU, 2006; BRITO, 2008).

Figura 9 – Mecanismo de esterificação com emprego de catalisador ácido de Brönsted



Fonte: ALVES, 2011.

2.3.3 Transesterificação/Esterificação Simultâneas e Hidroesterificação

Como mencionado anteriormente a reação de esterificação ocorre em presença de ácidos graxos. Uma alternativa para obtenção de EMAGs a partir de óleos com elevados índices de acidez é utilizar inicialmente um catalisador ácido para esterificar os AG presentes no mesmo e em seguida (após purificação) utilizar um catalisador básico para transesterificar os TAG, este processo é conhecido como esterificação seguida de transesterificação, o qual é acompanhado de um custo operacional elevado. Outra possibilidade é transformar todos os TAG em AG através da hidrólise, para em seguida esterificar os mesmos (hidroesterificação). Porém o processo de hidrólise também é acompanhado de alguns fatores operacionais desvantajosos, como tempo e temperatura elevados, catalisadores pouco eficientes, entre outros.

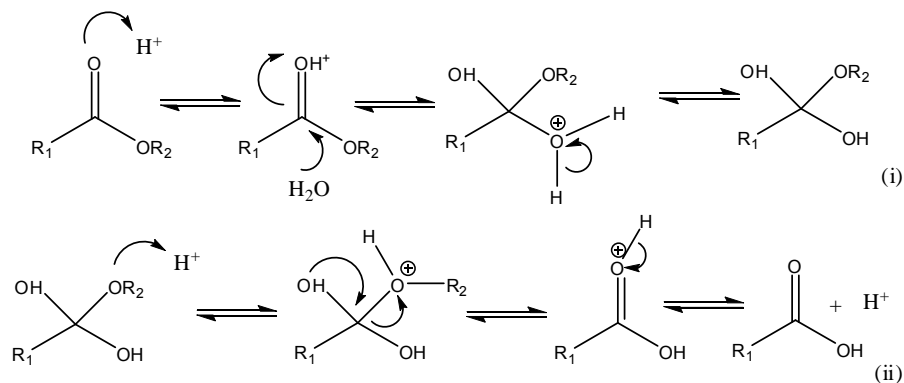
Alguns trabalhos utilizando catalisadores contendo sítios ácidos de Lewis vêm abrindo a perspectiva da utilização dos mesmos em reações de transesterificação e esterificação simultânea, ou seja, a possibilidade de utilizar catalisadores que sejam ativos nestas duas rotas ao mesmo tempo é de grande importância para as indústrias, tanto no sentido operacional, quanto econômico. Neste contexto, o presente trabalho tem o intuito de testar e desenvolver catalisadores contendo sítios ácidos de Lewis que sejam ativos em reações simultâneas de Transesterificação/esterificação e em reações de hidrólise de TAG para posterior esterificação (hidroesterificação).

Os resultados obtidos serão discutidos em termos comparativos de atividade catalítica dos catalisadores empregados, bem como a melhor rota aplicada para obtenção de EMAGs.

2.4 Hidrólise de TAG

A hidrólise é uma reação que ocorre no sentido inverso da esterificação. Esta reação consiste numa reação química entre um éster (TAG, DAG, MAG ou EAAGs) em presença de água, gerando-se glicerina e ácidos graxos (ALVES, 2011). Um mecanismo para a hidrólise de ésteres em meio ácido está descrito na Figura 10. Neste mecanismo o carbono da carbonila do éster sofre um ataque nucleofílico do oxigênio da água, ocorrendo a captura de um próton (i) e um ataque ao eletrófilo promovendo a ruptura da cadeia e desprotonação (ii), formando um álcool e um ácido carboxílico.

Figura 10 – Mecanismo da hidrólise de ésteres em meio ácido



Fonte: ALVES, 2011.

2.5 Catalisadores Contendo Centros Ácidos de Lewis (Metálicos) para Processos de Obtenção de Ésteres Metílicos de Ácidos graxos

A busca por catalisadores alternativos aos ácidos e bases de Brønsted, utilizados na produção de biodiesel como H_2SO_4 , NaOH , KOH entre outros, tem aumentado cada vez mais. Pesquisas recentes de espécies contendo sítios ácidos

de Lewis vêm mostrando resultados bastante promissores tanto em reações de transesterificação como esterificação (BRITO, 2008; ABREU, 2003; ABREU, 2004; MENEGHETTI, 2007; ROSA, 2005; ABREU, 2005; YAN, 2009; FERREIRA, 2007).

Estudos recentes de nosso grupo e de outros pesquisadores vêm mostrando que complexos a base de estanho (II) e (IV) apresenta potencial catalítico em reações de transesterificação e esterificação. Acredita-se que tais sistemas atuem através de um mecanismo envolvendo a coordenação das espécies oxigenadas ao centro metálico (ROSA, 2005; MENDONÇA, 2009).

Em 2003 e 2004 ABREU e colaboradores apresentaram resultados da atividade catalítica de complexos metálicos contendo sítios ativos de Lewis, como os de Sn, Zn, Pb, e Hg, coordenados a ligantes bidentados oxigenados, acetilacetato e carboxilatos em reações de transesterificação de diferentes óleos vegetais e alcoóis. Nas condições reacionais estudadas a atividade catalítica diminui na ordem $\text{Sn}^{+2} \gg \text{Zn}^{+2} > \text{Pb}^{+2} \sim \text{Hg}^{+2}$. Os complexos de Sn e Zn apresentaram maior atividade catalítica, atingindo um rendimento de até 90 e 40 %, respectivamente, em 3 h, usando a razão molar de 400:100:1 (álcool: óleo: catalisador). Logo, estes sistemas catalíticos foram ativos nas reações de transesterificação, sem formação de emulsões no final da reação (ABREU et al., 2003, 2004).

POUSA et. al. (2007), realizou um estudo do desempenho do catalisador ácido de Lewis óxido de estanho (SnO) em reações de esterificação de ácidos graxos obtido a partir do óleo de soja. Foi avaliada a influência de variáveis como a temperatura, o tempo de reação e a quantidade de catalisador no rendimento da reação. Os resultados obtidos a partir das reações de esterificação de ácidos graxos produzidos a partir do óleo de soja, permitiram concluir que o óxido de estanho (SnO) apresenta atividade catalítica para essas reações, aumentando consideravelmente o rendimento em relação às reações não catalisadas, com conversões de até 74,5%. As taxas elevadas de conversão obtidas e a facilidade de separação do catalisador confirmaram que o óxido de estanho reúne a eficiência de catalisadores homogêneos com a facilidade de separação da catálise heterogênea (POUSA et. al., 2007).

ROSA et. al. (2005), estudaram a transesterificação do óleo de soja empregando metanol como agente de alcoólise, em presença de compostos comerciais a base de estanho(IV) como catalisadores. As transesterificações foram

conduzidas em vários tempos reacionais, com o objetivo de obter-se um perfil destes sistemas catalíticos. Em termos de conversão (% de ésteres metílicos obtidos), os catalisadores comerciais apresentaram a seguinte ordem de eficiência: LIOCAT® 118 > FASCAT® 4201 > FASCAT® 4100. O sistema LIOCAT® 118 foi o que atingiu a maior conversão, que em 10 horas de reação foi de aproximadamente 35 %. Esta conversão é bem superior à obtida quando sistemas catalíticos convencionais (NaOH e H₂SO₄) foram utilizados sob as mesmas condições. Nestes casos, conversões de 10 e 7 %, respectivamente, foram obtidas em 10 horas de reação (ROSA, 2005; FERREIRA, 2007).

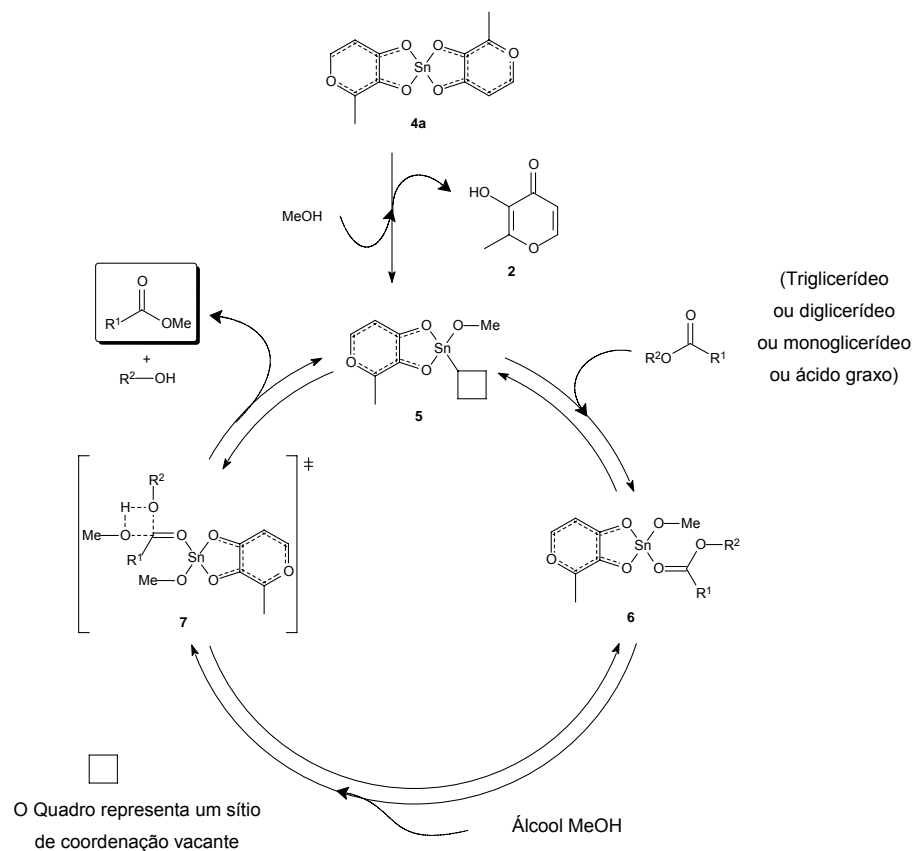
Em 2008, BRITO e colaboradores estudaram a atividade catalítica de duas séries de complexos com fórmula geral M(n-butóxido)_{4-x}(maltolato)_x, onde M = Ti ou Zr e x = 0-4, em reações de transesterificação e esterificação, a fim de obter ésteres metílicos. Inicialmente as reações de esterificação foram realizadas a 140 °C por 30 min, 1 h e 2 h, usando a razão molar de 100:400:1 (ácido graxo:metanol:catalisador). Os melhores resultados foram obtidos após 2 h de reação para a série de complexos de Ti ou Zr que apresentavam apenas um ligante maltolato, (conversões de 73,7 % e 91,3 % para Ti e Zr, respectivamente). Além disso, avaliou-se a influência da temperatura na conversão da reação e os melhores resultados foram obtidos quando se empregou temperaturas mais elevadas. Para todas as temperaturas empregadas (120 °C, 140 °C e 160 °C), os complexos de zircônio foram mais ativos do que os seus análogos de titânio (BRITO, 2008).

Nesse contexto, SUAREZ publicou em 2007 uma proposta de um mecanismo para complexos a base de estanho(II) tanto para reações de transesterificação de mono, di e triacilgliceróis quanto para esterificação de ácidos graxos (Figura 11). Nesse caso, o mecanismo proposto admite a protonólise do ligante, para gerar o sítio ativo, sendo efetivada pela presença de uma molécula de álcool (5). Em seguida a carbonila (do éster do triacilglicerol, diacilglicerol, monoacilglicerol ou ácido graxo) coordena, via oxigênio, no sítio vacante da espécie cataliticamente ativa (sítio ácido de Lewis), aumentando a sua polarização, facilitando então o ataque nucleofílico do álcool (6 para 7). Depois da quebra e da formação de ligações C-O e O-H, ocorre a dissociação do éster do centro metálico (DA SILVEIRA, 2007).

No caso dos complexos à base de estanho(IV), aqui investigados, o centro metálico tem capacidade de ampliar o número de coordenação e talvez não haja necessidade de descoordenação do ligante.

Nessa linha, estudos de nosso grupo de pesquisa empregando complexos de estanho(IV) tem demonstrado o potencial desses compostos na síntese de biodiesel (FERREIRA, 2007; MENDONÇA, 2009; SERRA, 2011).

Figura 11 – Mecanismo proposto para transesterificação de triacilgliceróis, diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos e esterificação de ácidos graxos



Fonte: SILVEIRA, 2007.

Cabe salientar que compostos de estanho(IV) são empregados industrialmente como precursores catalíticos em reações de poliesterificação e policondensação, para obtenção de polímeros e intermediários (FAZENDA, 1995; DWAN'ISA, 2004; SIDDARAMAIAH, 2004). A importante atividade catalítica exibida por esses compostos, nas aplicações industriais citadas acima, abre a perspectiva da utilização dos mesmos, em outras reações de interesse comercial e estratégico,

como a reação de transesterificação, esterificação e misturas para obtenção de biodiesel (ABREU, 2003).

Recentemente MENEGHETTI e colaboradores (2011), empregaram catalisadores comercialmente disponíveis de Sn(IV), tais como: n-butil hidróxioxi de estanho(IV) $C_4H_9SnO(OH)$ (BTA), óxido de dibutilestanho $(C_4H_9)_2SnO$ (DBTO) e dibutildilaurato de estanho $(C_4H_9)_2Sn(C_{12}H_{23}O_2)_2$ (DBTDL). Estes compostos foram testados na transesterificação do óleo de soja, em condição de refluxo do metanol. Os resultados mostram-se bastante promissores. Devido ao grande potencial desses sistemas nas reações de transesterificação foi testado o catalisador BTA em esterificação e transesterificação/esterificação simultâneas, apresentando conversões de até 93 % e 87 % respectivamente. Tal estudo reveste-se de muita importância, pois um sistema catalítico que seja ativo nas duas rotas de obtenção do biodiesel pode ser empregado na presença de matérias-primas que apresentam um alto teor de ácidos graxos livres, tais como óleos oriundos de algumas palmáceas, óleos e gorduras reciclados, entre outros.

Numa primeira etapa deste trabalho, foram conduzidas reações de transesterificação de TAG, esterificação de AG e transesterificação/esterificação simultâneas (misturas de TAG e AG) em presença dos catalisadores a base de estanho(IV):

- n-butil hidróxioxi de estanho(IV), $(C_4H_9)SnO(OH)$ (BTA);
- óxido de dibutilestanho $(C_4H_9)_2SnO$ (DBTO);
- dibutildilaurato de estanho $(C_4H_9)_2Sn(C_{12}H_{23}O_2)_2$ (DBTDL).

A partir dos resultados obtidos, foram feitas reações de hidrólise de TAG com o intuito de obter AG para em seguida realizar reações de esterificação (hidroesterificação – hidrólise seguida de esterificação). Este estudo também é importante quando se utiliza matérias primas com elevados teores de ácidos graxos livres.(ARANDA, 2008; ALVES, 2011).

Numa segunda parte, novos complexos organometálicos, contendo estanho (IV) como centro metálico, foram sintetizados e suas atividades avaliadas em reações de esterificação de AG. Os complexos, de fórmula geral $R_{4-x}Sn(C_{11}H_{20}O_2)_x$, na qual $R = C_4H_9$ ou CH_3 e $x = 1$ ou 2 , são os seguintes:

- dimetildiundec-10-enoato de estanho $(CH_3)_2Sn(C_{11}H_{20}O_2)_2$ (DMTDU).
- dibutildiundec-10-enoato de estanho $(C_4H_9)_2Sn(C_{11}H_{20}O_2)_2$ (DBTDU).

- tributilundec-10-enoato de estanho (C_4H_9)₃Sn($C_{11}H_{20}O_2$)₁ (TBTU).

O intuito desse estudo é avaliar a influência dos diferentes ligantes em torno do átomo central, sobre os rendimentos reacionais na reação de alcoólise. Além disso, em trabalhos posteriores a essa tese, a insaturação terminal presente na cadeia do ligante carboxilato será empregada para sua ancoragem em diferentes suportes.

METODOLOGIA

3 METODOLOGIA

3.1 Considerações Gerais

Este estudo foi dividido em duas partes. Na parte 1, foram conduzidas reações de esterificação de AG, transesterificação de TAG e mistura de AG e TAG em presença dos catalisadores BTA, DBTO e DBTDL. Os catalisadores foram empregados como recebidos (sem modificações) e suas caracterizações foram feitas através da obtenção de espectros na região do infravermelho médio, por refletância total atenuada (ATR). Os testes catalíticos foram realizados sob várias condições para obter um resultado efetivo das atividades destes catalisadores. Alguns testes, utilizando catalisador ácido de Brønsted (H_2SO_4), também foram feitos para fins comparativos com os compostos aqui estudados. Foram realizadas reações de esterificação variando-se tempo, temperatura, quantidade de catalisador e tipo de álcool empregado nas mesmas. Posteriormente foram conduzidas reações de misturas de TAG e AG de soja utilizando o catalisador BTA, neste caso são consideradas reações simultâneas de esterificação/transesterificação. Com o intuito de realizar testes de hidroesterificação (hidrólise seguida de esterificação), foi feita a hidrólise de TAG para obtenção de AG, utilizando o BTA, uma vez que este apresentou atividade catalítica superior aos demais. Para entender o comportamento catalítico destes sistemas organoestânicos, foi realizado um estudo teórico começando pela modelagem da estrutura eletrônica dos catalisadores.

Em uma segunda parte, foram sintetizados complexos organoestânicos para posterior avaliação de suas atividades catalíticas em reações de esterificação, Estes complexos foram caracterizados por espectroscopia de RMN 1H , infravermelho médio e análise elementar.

Todos os reagentes foram obtidos comercialmente e estão descritos na Tabela 4, com exceção dos AG (soja) e dos complexos Bu_2SnUnd_2 , Bu_3SnUnd e Me_2SnUnd_2 , que foram sintetizados no laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química – GCAR – UFAL.

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

Reagentes	Pureza	Fornecedor
Metanol	> 99,5 %	Dinâmica
Etanol	99,5 %	Dinâmica
Óleo de soja	Refinado	Bunge Alimentos
Óleo de mamona	Refinado Exportação Tipo I	Comercial Bariri
n-butil hidroxioide estanho(IV)	>95%, mínimo 55 % Sn	Atochem
Óxido de dibutil estanho (IV)	>98%, mínimo 47 % Sn	Atochem
Dibutildilaurato de estanho(IV)	>95 %, mínimo 18 % Sn	Miracema – Nuodex
Éter Etílico		Dinâmica
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	95-97 %	Vetec
Sulfato de magnésio anidro	98 %	Vetec
2-Propanol (p/ HPLC)	99,96%	J.T.Baker
Acetonitrila (p/ HPLC)	99,95%	J.T.Baker
Hexano (p/ HPLC)	60% n-Hexano	Mallinckrodt Chemicals

Fonte: Autora desta tese, 2012.

PARTE 1:

3.2 Estudo, Caracterização e Avaliação Catalítica dos Compostos: n-Butil hidroxioxi de estanho (C_4H_9)SnO(OH) (BTA), Óxido de Dibutilestanho (C_4H_9)₂SnO (DBTO) e Dibutildilaurato de Estanho (C_4H_9)₂SnO($C_{12}H_{23}O_2$)₂ (DBTDL)

Nesta etapa, serão apresentados todos os procedimentos realizados nas caracterizações dos compostos e nas reações de esterificação de AG, transesterificação de TAG e reações simultâneas, utilizando os catalisadores BTA, DBTO e DBTDL.

3.2.1 Caracterização dos Compostos BTA, DBTO E DBTDL, por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio.

Antes de dar inícios aos testes catalíticos, os compostos BTA, DBTO e DBTDL, empregados nas reações de transesterificação e esterificação, separadamente e simultaneamente, foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho médio.

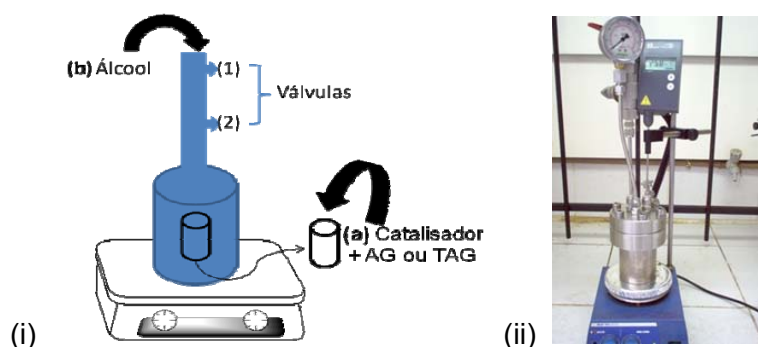
Os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos num espectrofotômetro da marca VARIAN 660-IR, utilizando o método de transmissão empregando cristal de KBr ou acessório ATR. Os espectros são resultado da média de 32 varreduras numa resolução de 4 cm^{-1} . Os resultados dos espectros estão apresentados na seção 4.2. (p. 60).

3.2.2 Estudo da Atividade dos Catalisadores a Base de Estanho IV – BTA, DBTO e DBTDL - em Reações de Esterificação dos AG.

Todas as reações de esterificação foram conduzidas em um reator de aço inox acoplado a uma chapa aquecedora sob agitação e controle de temperatura. Um esquema destas reações está apresentado na Figura 12 (i): (a) adição do catalisador e do ácido graxo (AG) ou do triacilglicerol (TAG) no recipiente de vidro, em seguida o mesmo é colocado dentro do reator e a válvula (2) é fechada; (b) o álcool é

adicionado (na parte superior do reator) para que o mesmo não entre em contato com os demais reagentes antes que a temperatura reacional seja atingida (válvulas 1 e 2 fechadas). Quando a temperatura do sistema é atingida, a válvula (2) é aberta para a liberação do álcool; e (ii): reator de aço inox acoplado a uma chapa aquecedora e um termopar.

Figura 12 – (i) Esquema da reação de esterificação. (ii) Reator de aço inox acoplado a uma chapa aquecedora e um termopar.



Fonte: Autora desta tese, 2012.

Em uma primeira etapa foram feitos testes de esterificação de AG de soja, utilizando o BTA, DBTO e DBTDL como catalisadores, e o metanol (MeOH), variando-se a temperatura reacional em 120 °C, 140 °C e 160 °C durante 1 h e uma razão molar de 100:400:1 (AG:MeOH:Cat). Em seguida foi variado o tempo de reação em 1, 2, 3 e 4 horas, utilizando temperaturas de 140 °C e 160 °C e a mesma razão molar. Foi variado também a quantidade de catalisador utilizado, considerando a razão molar dos mesmos de 100:400:1, 100:400:2 e 100:400:3 (AG:MeOH:Cat). Alguns testes empregando o ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalisador também foram realizados, variando-se a temperatura e fixando o tempo em 1 h, sob uma razão molar de 100:400:1 (AG:MeOH: H_2SO_4). Os resultados para estas reações estão apresentados nas seções 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3 (p. 62, 64 e 66).

Em outra etapa, após os resultados das reações anteriores, foi selecionado um dos catalisadores estudados, neste caso utilizou-se o BTA. Então foram conduzidas algumas reações em presença de outro tipo de álcool, com o intuito de investigar sua atividade catalítica frente a este, para fins comparativos com o metanol.

O álcool testado foi o etanol (EtOH), variando-se a temperatura reacional em 120 °C, 140 °C e 160 °C durante 1 h e uma razão molar de 100:400:1 (AG:EtOH:BTA). Os resultados para estas reações estão descritos na seção 4.2.4 (p. 66).

Alguns estudos envolvendo estes compostos (BTA, DBTDL e DBTO) submetidos a reações de transesterificação de TAG já foram realizados anteriormente por nosso grupo (MENDONÇA, 2009; SERRA, 2010). Porém, fizeram-se necessárias novas reações de transesterificação de TAG, utilizando estes catalisadores, sob outras condições para fins comparativos com as reações de esterificação aqui realizadas. Estas reações foram conduzidas sob o mesmo sistema descrito anteriormente na Figura 12.

3.2.3 Estudo da Atividade do BTA - em Reações Simultâneas de Transesterificação e Esterificação.

Após os testes até aqui realizados, o maior objetivo nesta etapa é comprovar que este tipo de catalisador pode ser ativo tanto em reações de esterificação de AG quanto em transesterificação de TAG. Então foram feitas reações empregando-se o catalisador BTA, e uma mistura de AG e TAG (30:70, 50:50 e 70:30), obedecendo a razão molar de 100:400:1 (Mistura:MeOH:BTA), variando-se o tempo reacional de 1 a 8 horas sob uma temperatura de 160°C (ver seção 4.3, p.68).

3.2.4 Conversões das reações de esterificação de AG, Transesterificação de TAG e Reações Simultâneas de Transesterificação/Esterificação.

As conversões em EMAGs das reações de esterificação foram, obtidas através da titulação (ácido-base), com aproximadamente 0,5 g da amostra, utilizando uma solução de KOH 0,1M e uma solução de 2:1 de éter etílico e etanol, respectivamente, como solvente. o cálculo da conversão foi obtido através da equação (1), onde A_i é a acidez inicial (do ácido graxo) e A_f a acidez final (amostra).

$$\text{Conversão (\%)} = \left(\frac{A_i - A_f}{A_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

As conversões em EMAGs dos produtos obtidos da reação de transesterificação e misturas foram analisadas por cromatografia gasosa (GC), empregando-se um instrumento VARIAN CP – 3800 GC equipado com um sistema de injeção capilar operando a 240 °C, razão de split de 80:1 e volume de amostra de 1 µL. Foi empregada uma coluna capilar apolar VF–1ms (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 °C até 230 °C, a uma taxa de 7 °C/min; aquecimento de 230 °C até 340 °C, a uma taxa de 30 °C/min. O equipamento estava equipado com um detector de ionização de chama (FID) operando a 250 °C. O trioctanoato de glicerila (tricaprilina) foi usado como padrão interno e o gás Hidrogênio, de alta pureza (99,95 %), usado como gás de arraste.

Alguns produtos obtidos a partir da reação de mistura também foram analisados por cromatografia líquida (HPLC), empregando-se um instrumento VARIAN ProStar – 230, volume de amostra de 20µL com o fluxo de 1 mL/min. Foi empregada uma coluna apolar Pursuit 5 C18, com 250 mm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno e filme com 5,00 µm de espessura. Nas análises foram utilizadas três solventes como eluentes: água (A), 2-propanol: hexano em uma proporção 5:4 v/v (B), acetonitrila (C). Foi utilizado um gradiente ternário de 37 minutos: 30 % A + 70 % C em 0 minutos; C 100 % em 10 minutos; 50 % B + 50 % C em 20 minutos; 50 % B + 50 % C em 35 min; 100 % C em 35,5 min; 100 % C em 37 min. O equipamento estava equipado com um detector de ultravioleta (UV) operando a 40 °C.

3.2.5 Estudo Químico Computacional

Todos os cálculos apresentados no presente estudo foram realizadas com o pacote QC Firefly, que é parcialmente baseado no código fonte GAMESS (US) (GRANOVSKY, 1994-2012), e as estruturas moleculares foram desenhadas utilizando o programa ORTEP 3 (SCHMIDT, 1993). Para avaliar o comportamento catalítico destes sistemas organoestânicos, foi realizado um estudo teórico através da modelagem da estrutura eletrônica dos catalisadores. Todas as estruturas foram

otimizadas em meio solvente com a Teoria Funcional da Densidade com os níveis de gradiente corrigidos (FARRUGIA, 1997) usando o ajuste de três parâmetros do potencial de troca-correlação sugerida por Becke, B3, em conjunto com a função de correlação sugerida por Lee, Yang e Parr, LYP (BINKLEY,1980), com o conjunto de base 3-21++G(d,p) (GORDON, 1982; PIETRO, 1982; DOBBS, 1986 e 1987). Mínimos locais foram identificados pela ausência de *eigenvalues* negativos (NIMAG=0) na matriz de Hessian seguindo análise de frequências de vibração. Aqui admitimos o catalisador em um ambiente saturado de CH₃OH, tratado com o PCM de modo contínuo a 298,15 K e 1,0 atm. Análise anterior mostrou que a diferença dos valores de energia HOMO-LUMO não é afetada pela mudança de temperatura entre 298,15 K e 498,15 K, justificando a temperatura aplicada neste estudo (ver seção 4.3.1, p. 71).

3.2.6 Reações de Hidroesterificação

Com o intuito de realizar reações de esterificação a partir de ácidos graxos obtidos da hidrólise de TAG (hidroesterificação), foram realizadas reações de hidrólise, sob diferentes condições, utilizando o BTA e o DBTO e identificando o catalisador que apresenta melhor atividade neste tipo de reação, para posteriormente determinar a melhor rota (esterificação seguida de transesterificação, esterificação/transesterificação simultâneas ou hidroesterificação) a ser empregada na obtenção de EMAGs (ver seção 4.4, p. 73).

3.2.7 Hidrólise do óleo de soja

Nesta etapa foram feitas reações de hidrólise utilizando TAGs de soja, água e como catalisador o BTA e DBTO, numa razão molar de 1:24:0,01, respectivamente. Também foram realizadas reações sem a presença de catalisador.

Inicialmente foram feitos testes variando-se o tempo reacional em 1, 2, 3 e 4 horas a 160 °C utilizando os dois catalisadores (BTA e DBTO) e um reator pressurizado de inox (RP) com agitação magnética (Figura 11). Posteriormente foram variadas algumas condições reacionais, utilizando apenas o BTA, uma vez que este apresentou-se mais ativo que o DBTO, como temperatura (120 °C e 140 °C

durante 2 horas), Quantidade de Catalisador empregado: TAG:H₂O:BTA (1:24:0,01, 1:24:0,02 e 1:24:0,03 à 160 °C e 2 h), e Quantidade de água empregada: TAG:H₂O:BTA (1:24:0,01, 1:12:0,01 e 1:5:0,01 à 160 °C e 2 h).

Em seguida a hidrólise foi conduzida variando-se a proporção de TAG e AG presentes no meio reacional. A primeira mistura utilizada de TAG:AG foi de 50:50, variando-se o tempo em 1, 2, 4, 6, 8 e 10 horas, a 160 °C, considerando a razão molar de 1:24:0,01 (Mistura:H₂O:BTA). Em seguida foi variado as proporções de AG:TAG presentes na mistura: 30:70 e 70:30 respectivamente, durante 4h a 160 °C, e sob a mesma razão molar. As conversões foram determinadas pelo índice de acidez (titulação ácido-base).

PARTE 2:

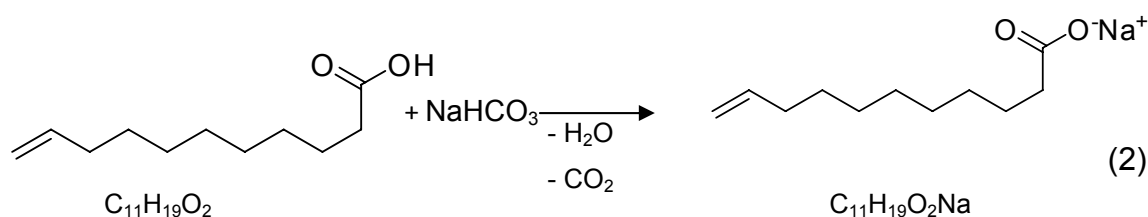
3.3 Síntese e Avaliação Catalítica em Reações de Esterificação de Complexos Organoestânicos

Com o intuito de desenvolver novos compostos organoestânicos que sejam ativos em nos dois tipos de reações para obtenção de biodiesel, nesta etapa foram sintetizados três complexos de estanho(IV) de acordo com a metodologia descrita por Muhammad *et. al.* através da reação entre o sal de sódio do ácido graxo e o cloreto de estanho correspondente ao composto que se pretende obter (MUHAMMAD, 2009).

Foram realizadas as sínteses dos complexos organoestânicos a base de estanho(IV): Dimetildiundec-10-enoato de estanho $(CH_3)_2Sn(C_{11}H_{19}O_2)_2$ (DMTDU), dibutildiundec-10-enoato de estanho(IV) $(C_4H_9)_2Sn(C_{11}H_{19}O_2)_2$ (DBTDU), Tributildiundec-10-enoato de estanho $(C_4H_9)_3Sn(C_{11}H_{19}O_2)$ (TBTU), com o intuito de avaliar o seu potencial catalítico em reações de esterificação para obtenção de biodiesel (EMAGs). A caracterização dos materiais obtidos foram realizadas por infravermelho médio, RMN 1H e análise elementar.

3.3.1 Síntese do Sal de Sódio do Ácido Undecilênico

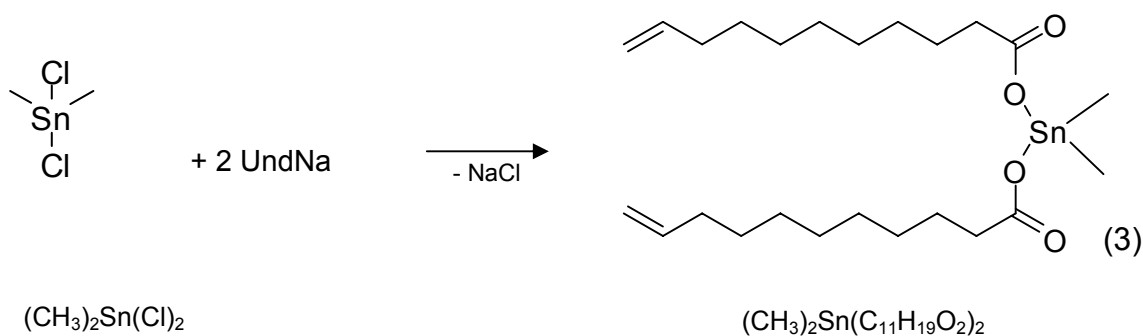
Inicialmente o sal de sódio do ácido undecilênico (UndNa), $C_{11}H_{19}O_2Na$, foi preparado por adição gota a gota de uma quantidade equimolar de bicarbonato de sódio (20,8 g; 49,5 mmol) dissolvido em água destilada (60 mL) a uma solução metanólica (100 mL) do ácido undecilênico (50 mL; 49,5 mmol) (Equação 2). A solução permaneceu sob agitação à temperatura ambiente durante 2 h. Após o tempo de reação, o solvente foi retirado com a ajuda de um evaporador rotatório e seco sob alto vácuo. O material obtido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho médio.



3.3.2 Síntese do Complexo Dimetildiundec-10-enoato de estanho $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ (DMTDU)

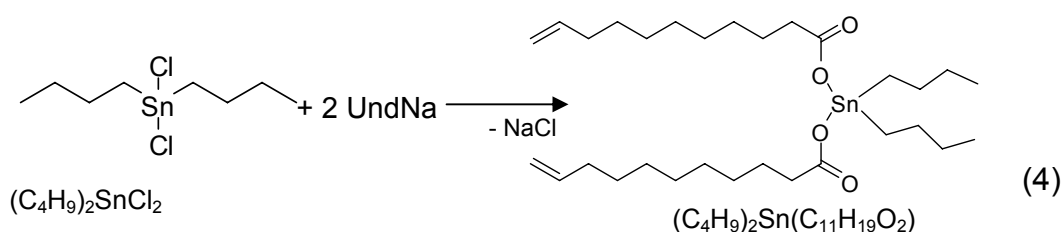
Num balão de fundo redondo de 100 mL com duas bocas, foi solubilizado dicloreto de dimetilestanho, $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{Cl})_2$, (1,7 g; 2,0 mmol) em tolueno seco (40 mL). Com o sistema já montado e sob agitação, foi adicionado o sal de sódio do ácido undecilênico, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Na}$, (6,2 g; 6,0 mmol) à solução anterior (Equação 3). Deixou-se então reagir sob refluxo e argônio durante 24 horas à temperatura de 121 °C sob agitação magnética.

Após o tempo de reação, retirou-se o banho de óleo e a mistura reacional foi mantida sob agitação e argônio por mais 5 horas à temperatura ambiente. Ao final, desligou-se a agitação, adicionou-se éter etílico (60 mL) e depois o precipitado foi separado por filtração com papel filtro e funil de vidro sinterizado. Em seguida o filtrado foi levado ao evaporador rotatório para retirada da maior parte dos voláteis e finalmente seco sob alto vácuo. O material obtido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho médio, por RMN ^1H e análise elementar.



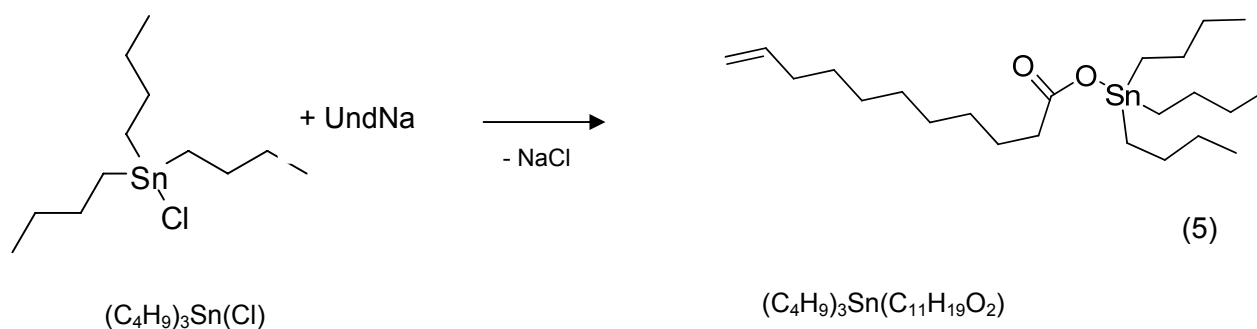
3.3.3 Síntese do Complexo Dibutildiundec-10-enoato de estanho $(C_4H_9)_2Sn(C_{11}H_{20}O_2)_2$ (DBTDU)

Este complexo foi obtido seguindo a metodologia descrita anteriormente no item 3.3.2, exceto pelo fato de que foi usado como fonte do metal o dicloreto de dibutilestanho, $(C_4H_9)_2Sn(Cl)_2$ (Equação 4). O material obtido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho médio, RMN 1H e análise elementar. Os resultados estão descritos na seção 4.6.



3.3.4 Síntese do Complexo Tributilundec-10-enoato de estanho $(C_4H_9)_3Sn(C_{11}H_{19}O_2)$ (TBTU)

Num balão de fundo redondo de 100 mL com duas bocas, foram misturados cloreto de tributilestanho, $(C_4H_9)_3Sn(Cl)$, (5,4 mL; 2,5 mmol) com tolueno seco (40 mL). Com o sistema já montado e sob agitação, foi adicionado o sal de sódio do ácido undecilênico, $C_{11}H_{19}O_2Na$, (6,6 g; 4,0 mmol) à solução anterior (Equação 5). Deixou-se então reagir sob refluxo e argônio durante 24 h à temperatura de 121 °C sob agitação. Após o tempo de reação, retirou-se o banho de óleo e a mistura reacional foi mantida sob agitação e argônio por mais 5 h à temperatura ambiente. Ao final, desligou-se a agitação, adicionou-se éter etílico e depois o precipitado foi separado por filtração com papel filtro e funil de vidro sinterizado. Em seguida o filtrado foi levado ao rotaevaporador e à bomba de vácuo para retirar todo o solvente. O material obtido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho médio, por RMN 1H e análise elementar (ver seção 4.6.1).



Os espectros de ressonância magnética nuclear foram registrados no espectrômetro de Bruker DRX-400 utilizando clorofórmio deuterado como solvente, enquanto que os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos num espectrofotômetro da marca VARIAN 660-IR, utilizando o método de transmissão com um porta amostra da PIKE e janela de KBr, resultando da média de 32 varreduras numa resolução de 4 cm^{-1} e a análise elementar foi realizada na Central Analítica IQ USP num analisador elementar CHN2400, da Perkin Elmer.

3.3.5 Avaliação Catalítica dos Complexos Sintetizados DMTDU, DBTDU e TBTU em reações de esterificação de AG para produção de EMAGs

Inicialmente foram feitos testes com os complexos sintetizados em reações de esterificação de AG de soja variando a temperatura de reação em $120\text{ }^\circ\text{C}$, $140\text{ }^\circ\text{C}$ e $160\text{ }^\circ\text{C}$, durante 1 h e uma razão molar de 100:400:1 (FA:MeOH:Cat.). Após estas reações, foram realizadas esterificações variando-se o tempo em 1, 2, 3 e 4 horas sob a temperatura de $160\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando a mesma razão molar e em seguida foi variada a quantidade de catalisador utilizado. Os resultados para estas reações estão descritos nas seções 4.6.2, p. 88.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Considerações Gerais

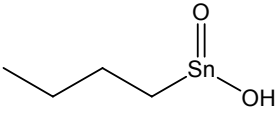
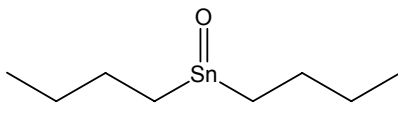
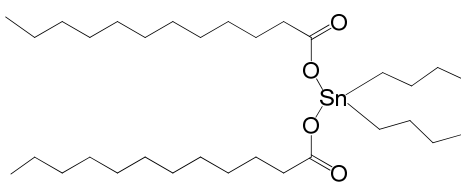
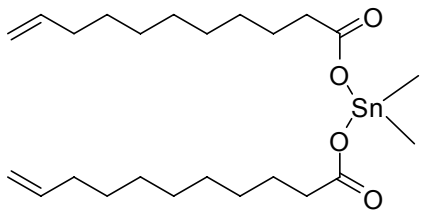
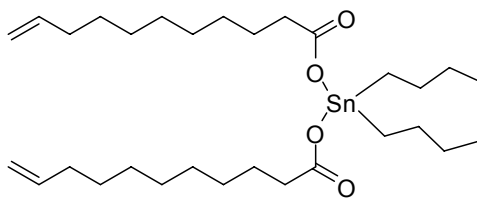
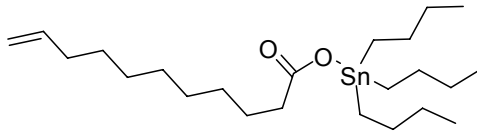
Um dos maiores focos deste trabalho, como mencionado anteriormente no Capítulo I, foi testar e desenvolver catalisadores alternativos a base de estanho(IV) que sejam ativos em reações de esterificação e transesterificação, separadamente ou simultaneamente, bem como em reações de hidroesterificação.

Para tanto, esse trabalho está dividido em duas partes. Na primeira parte foi avaliada a atividade catalítica de alguns compostos como o dibutil dilaurato estanho $(C_4H_9)_2Sn(C_{12}H_{23}O_2)_2$ (DBTDL) (líquido), óxido de dibutilestanho $(C_4H_9)_2SnO$ (DBTO) (sólido) e o *n*-butil hidróxioxi de estanho(IV) $(C_4H_9)SnO(OH)$ (BTA) (sólido). Tais compostos já foram testados em trabalhos anteriores por nosso grupo de pesquisa, envolvendo reações de transesterificação. Os resultados apontaram que a eficiência catalítica desses complexos, em termos de rendimento em ésteres metílicos de ácidos graxos (% EMAG) obtidos, pode ser relacionada à reatividade das espécies envolvidas ou a sua solubilidade no meio reacional (FERREIRA, 2007; MENDONÇA, 2009).

Os compostos de estanho(IV) (BTA, DBTO e DBTDL) foram avaliados em reações de esterificação, transesterificação/esterificação simultâneas e hidroesterificação sob diversas condições (seção 3.2, p. 47). A fórmula química e estrutural, bem como a nomenclatura desses catalisadores, está apresentada na Tabela 5. Complementarmente, para melhor compreensão do comportamento catalítico destes sistemas organoestânicos, bem como da cinética das reações de esterificação, foi realizado um estudo teórico de modelagem da estrutura eletrônica dos mesmos.

Na segunda parte, complexos de fórmula geral $R_{4-x}Sn(C_{11}H_{20}O_2)_x$, na qual $R = C_4H_9$ ou CH_3 e $x = 1$ ou 2 (Tabela 5), foram sintetizados com a finalidade de avaliar a influência dos diferentes ligantes em torno do átomo central, sobre os rendimentos reacionais na reação de esterificação.

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

Catalisador	Fórmula Química	Nomenclatura	Estrutura Molecular
BTA	$(C_4H_9)SnO(OH)$	<i>n</i> -butil hidróxioxi de estanho(IV)	
DBTO	$(C_4H_9)_2SnO$	Óxido de dibutilestanho	
DBTDL	$(C_4H_9)_2Sn(C_{12}H_{23}O_2)_2$	Dibutildilaurato de estanho	
DMTDU	$(CH_3)_2Sn(C_{11}H_{20}O_2)_2$	Dimetildiundec-10-enoato de Sn(IV)	
DBTDU	$(C_4H_9)_2Sn(C_{11}H_{20}O_2)_2$	Dibutildiundec-10-enoato de Sn(IV)	
TBTU	$(C_4H_9)_3Sn(C_{11}H_{20}O_2)$	Tributilundec-10-enoato de Sn(IV)	

Fonte: Autora desta tese, 2012.

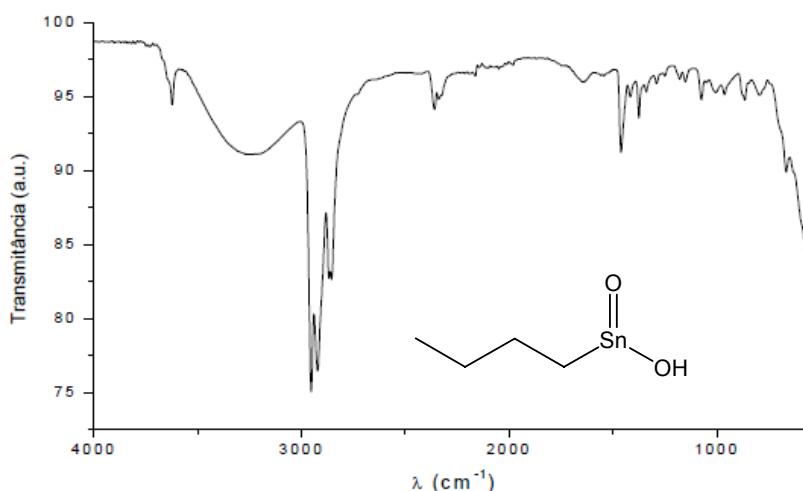
PARTE 1:

4.2 Caracterização dos Compostos: *n*-Butil Hidróxioxi de Estanho(IV) (C₄H₉)SnO(OH) (BTA), Óxido de Dibutilestanho (C₄H₉)₂SnO (DBTO) e Dibutildilaurato de Estanho (C₄H₉)₂SnO(C₁₂H₂₃O₂)₂ (DBTDL), por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio.

Com o intuito de confirmar a estrutura química dos compostos butil hidróxioxi de estanho(IV) ((C₄H₉)SnO(OH)) (BTA), óxido de dibutilestanho (C₄H₉)₂SnO (DBTO) e dibutildilaurato estanho (C₄H₉)₂Sn(C₁₂H₂₃O₂)₂ (DBTDL), foram obtidos seus espectros, na região do infravermelho médio (Figuras 13, 14 e 15).

A análise do espectro da Figura 13 evidencia que o BTA possui carbonos primários (sp³) e a presença de ligação OH. As principais bandas de absorção observadas e suas atribuições são: 3253 cm⁻¹ [ν O-H] que estabelece ligação de hidrogênio, 2960 cm⁻¹ [ν_{as} CH₃], 2930 cm⁻¹ [ν_{as} CH₂], 2870 cm⁻¹ [ν_s CH₃], 2853 cm⁻¹ [ν_sCH₂], 1594 cm⁻¹ [νC-C], 1466 cm⁻¹ [δ_s CH₂], 1377cm⁻¹ [δ_s CH₃] e 550 cm⁻¹ [ν_s O-Sn-O] (NAKAMOTO, 1997; BARBOSA, 2007; SERRA, 2010).

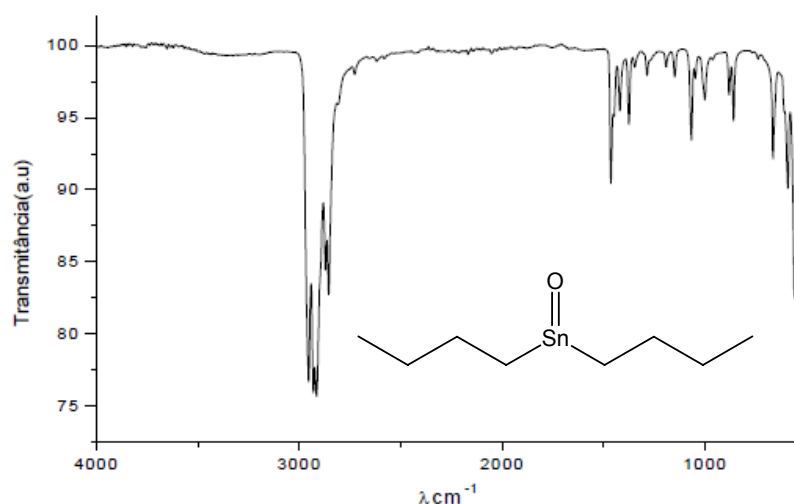
Figura 13 – Espectro na região do infravermelho do BTA, obtidos na fase sólida pelo método ATR.



Fonte: Autora desta tese, 2012

O espectro do DBTO (Figura 14) comparativamente ao espectro do BTA (Figura 13) mostra que devido ao fato do DBTO possuir uma cadeia alquílica a mais e, da mesma forma, coordenada ao estanho, as bandas de vibração referentes à deformação angular aparecem mais intensas, e a ausência da hidroxila, causa o desaparecimento da banda de estiramento O-H. As principais bandas de absorções observadas e suas atribuições são: 2960 cm^{-1} [$\nu_{as}\text{ CH}_3$], 2930 cm^{-1} [$\nu_{as}\text{ CH}_2$], 2870 cm^{-1} [$\nu_s\text{ CH}_3$], 2853 cm^{-1} [$\nu_s\text{ CH}_2$], 1594 cm^{-1} [$\nu\text{ C-C}$], 1466 cm^{-1} [$\delta_s\text{ CH}_2$], 1377 cm^{-1} [$\delta_s\text{ CH}_3$] e 553 cm^{-1} [$\nu_s\text{ O-Sn-O}$] (NAKAMOTO, 1997; BARBOSA, 2007; SERRA, 2010).

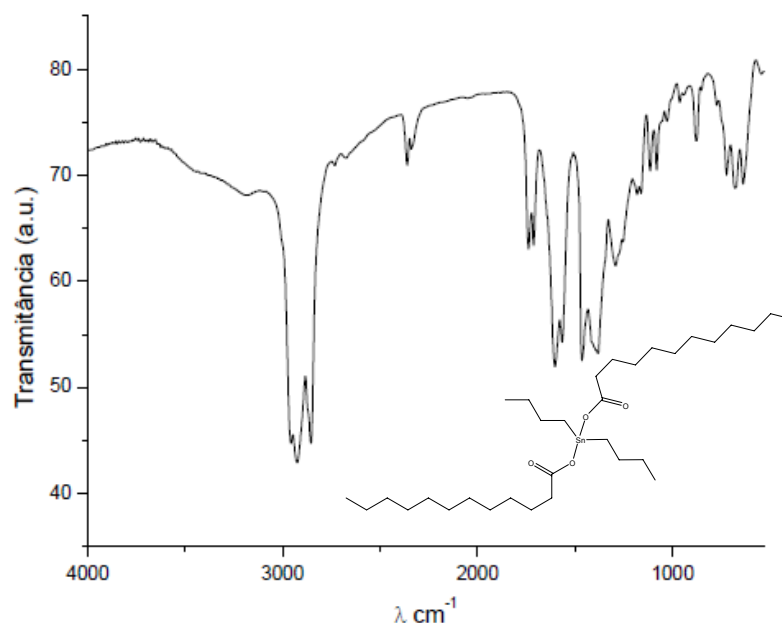
Figura 14 – Espectro na região do infravermelho do DBTO, obtidos na fase sólida pelo método ATR



Fonte: Autora desta tese, 2012.

Analisando agora o espectro do DBTDL (Figura 15), observa-se que devido ao fato do DBTDL possuir cadeias alquílicas muito longas, as bandas de vibração referente à deformação angular assimétrica do CH_2 [$\delta_{as}\text{ CH}_2$], normalmente observada em cadeias lineares acima de sete carbonos, aparecem no seu espectro a 719 cm^{-1} . As principais bandas de absorção observadas e suas atribuições são: 2960 cm^{-1} [$\nu_{as}\text{ CH}_3$], 2930 cm^{-1} [$\nu_{as}\text{ CH}_2$], 2870 cm^{-1} [$\nu_s\text{ CH}_3$], 2853 cm^{-1} [$\nu_s\text{ CH}_2$], 1594 cm^{-1} [$\nu\text{ C-C}$], 1733 cm^{-1} [$\nu\text{ C=O}$], 1466 cm^{-1} [$\delta_s\text{ CH}_2$], 1377 cm^{-1} [$\delta_s\text{ CH}_3$], 1069 cm^{-1} [$\nu\text{ C-O}$], 911 cm^{-1} [$\nu\text{ C-O}$] e 719 cm^{-1} [$\rho_{as}\text{ CH}_2$] (NAKAMOTO, 1997; BARBOSA, 2007; SERRA, 2010).

Figura 15 – Espectro na região do infravermelho do DBTDL obtidos por transmissão.



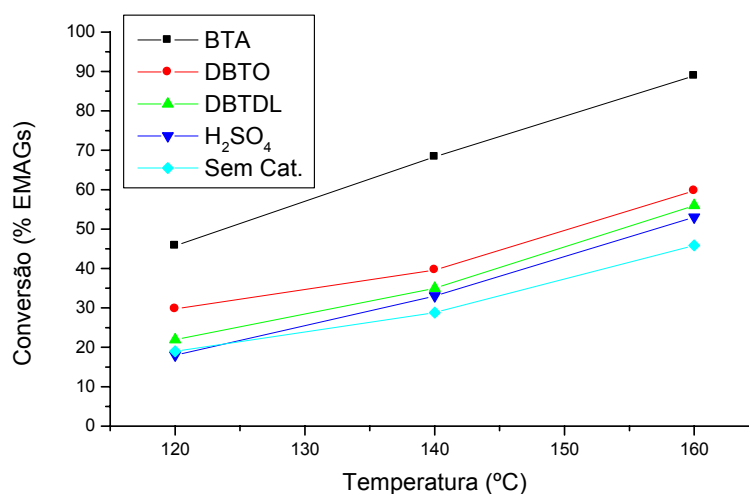
Fonte: Autora desta tese, 2012.

4.2.1 Avaliação Catalítica em Esterificação dos Catalisadores BTA, DBTO e DBTDL em Função da Temperatura.

Os catalisadores dibutil dilaurato estanho $(C_4H_9)_2Sn(C_{12}H_{23}O_2)_2$ (DBTDL), óxido de dibutilestanho $(C_4H_9)_2SnO$ (DBTO) e *n*-butil hidróxioxi de estanho(IV) $(C_4H_9)SnO(OH)$ (BTA), foram testados em reações de esterificação metílica de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja, variando-se a temperatura de reação, durante 1 hora. Para fins comparativos, os resultados da reação de esterificação realizada sem o emprego de catalisador e utilizando o ácido sulfúrico (H_2SO_4), nas mesmas condições reacionais, são apresentados no gráfico da Figura 16. A importância de comparar os catalisadores aqui propostos com o H_2SO_4 se justifica, pois o mesmo é um ácido de Brønsted amplamente utilizado em reações de esterificação (BRITO, 2008; CLAYDEN, 2000; NAKAMOTO, 1997).

Através da análise dos resultados apresentados no gráfico da Figura 16 pode-se perceber, em todos os casos, que a temperatura tem uma influência positiva nas conversões observadas nas reações de esterificação de AG.

Figura 16 – Conversão em EMAGs em função da temperatura. *Condições: Tempo: 1 hora; Razão molar: AG/MeOH/Cat. (100/400/1).



Fonte: Autora desta tese, 2012.

As esterificações ocorrem mesmo sem a presença de catalisador, e nesse caso o próprio ácido graxo atua como catalisador (autocatálise) (. Porém, devido à fraca acidez dos ácidos carboxílicos, a reação é extremamente lenta e requer diversos dias para alcançar o equilíbrio (BRITO, 2008). Nas reações conduzidas na presença de H₂SO₄, observa-se que conversões muito próximas às obtidas sem adição de catalisador. Esse resultado pode surpreender numa primeira análise, mas se for considerado que pequenos teores de catalisadores são empregados nesse estudo (razão molar ácido graxo:álcool:catalisador de 100:400:1), ele é totalmente justificado. Em condições típicas de reação, teores de 1 % a 5 % (em massa em relação ao substrato) são empregados, o que representa teores entre 3 a 15 vezes superiores ao empregado nesse estudo (que é da ordem de 0,3 % em massa). Além disso, é importante mencionar que temperaturas da ordem de 200 – 250 °C são empregadas quando o H₂SO₄ é utilizado como catalisador (LOTERO, 2005).

Podemos verificar também que todos os catalisadores a base de estanho(IV) apresentaram atividade catalítica em reações de esterificação, sendo que o *n*-butil hidróxioxi de estanho(IV) (BTA) mostrou-se mais ativo com conversões em ésteres metílicos de aproximadamente 89 % a 160 °C e 1 h, seguido do óxido de dibutilestanho (DBTO) e o dibutil dilaurato de estanho (DBTDL) com conversões de

60 % e 57 %, respectivamente, sob as mesmas condições. Então a seguinte ordem de reatividade pode ser estabelecida: BTA >> DBTDO > DBTDL.

Vale salientar que os mesmos catalisadores foram testados anteriormente por nosso grupo, em reações de transesterificação e os mesmos exibiram atividade significativa. Em temperaturas semelhantes às empregadas nesse estudo, altas atividades foram observadas e uma ordem de reatividade, nessas condições, não pode ser claramente estabelecida. Por exemplo, a 150 °C em 4 h de reação rendimentos entre 74 % e 80 % foram obtidos, com o emprego desses catalisadores (MENDONÇA, 2009).

4.2.2 Avaliação da Atividade Catalítica em Função do Tempo Reacional

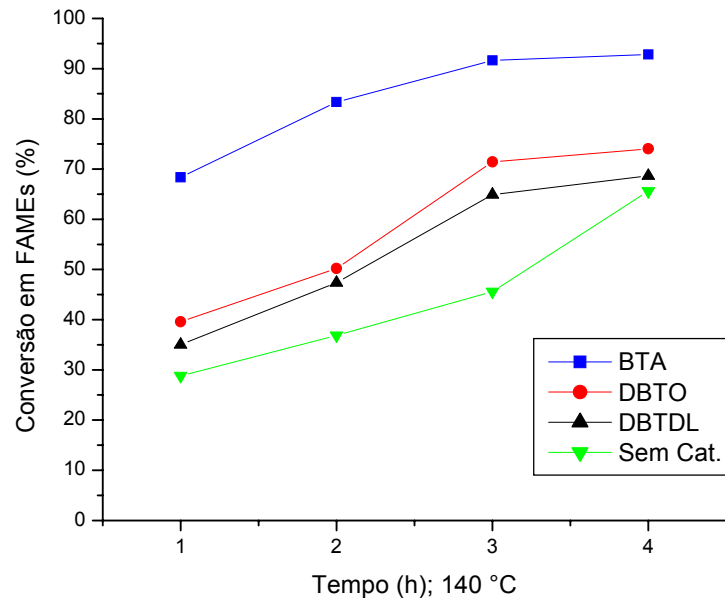
Os estudos a seguir mostram a influência do tempo de reação sobre a conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos, utilizando os catalisadores: BTA, DBTO e DBTDL (Figura 17 e 18). Estes testes foram realizados a 140 °C e 160 °C, respectivamente, utilizando AG/MeOH/Cat na proporção molar de 100/400/1 e novamente, para fins comparativos, os resultados da reação de esterificação realizada sem o emprego dos catalisadores de estanho(IV), nas mesmas condições reacionais, são apresentados.

Analisando os resultados apresentados nos gráficos das Figuras 17 e 18, verifica-se novamente que as reações de esterificação realmente ocorrem mesmo sem a presença de catalisador e que o tempo também tem uma influência positiva nas conversões.

Além disso, a influência da temperatura reacional fica evidenciada, pois conversões superiores são obtidas a 160 °C em menores tempos reacionais, comparativamente às reações conduzidas a 140 °C.

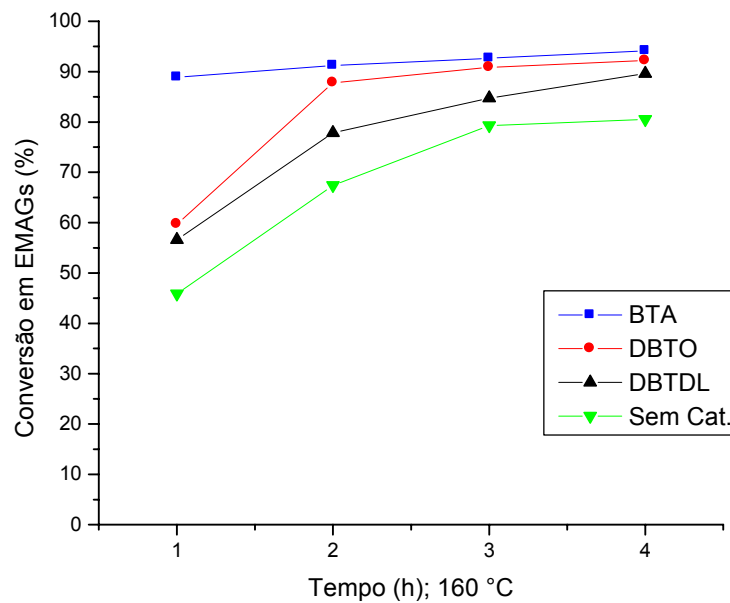
Podemos observar também que, para as reações em presença dos catalisadores de estanho(IV), as conversões foram superiores as observadas nas reações nas quais não foi adicionado catalisador e que o BTA (*n*-butil hidróxioxi de estanho(IV)) apresentou, mais uma vez, atividade catalítica superior aos demais catalisadores, com conversões de aproximadamente 90 % a 160 °C já em 1 h de reação, seguindo a mesma ordem de reatividade observada anteriormente: BTA >> DBTDO > DBTDL.

Figura 17 – Conversão em EMAGs em função do tempo reacional. *Condições: 140 °C; Razão Molar: AG/MeOH/Cat. (100/400/1).



Fonte: Autora desta tese, 2012.

Figura 18 – Conversão em EMAGs em função do tempo reacional. *Condições: 160 °C; Razão molar: AG/MeOH/Cat. (100/400/1).



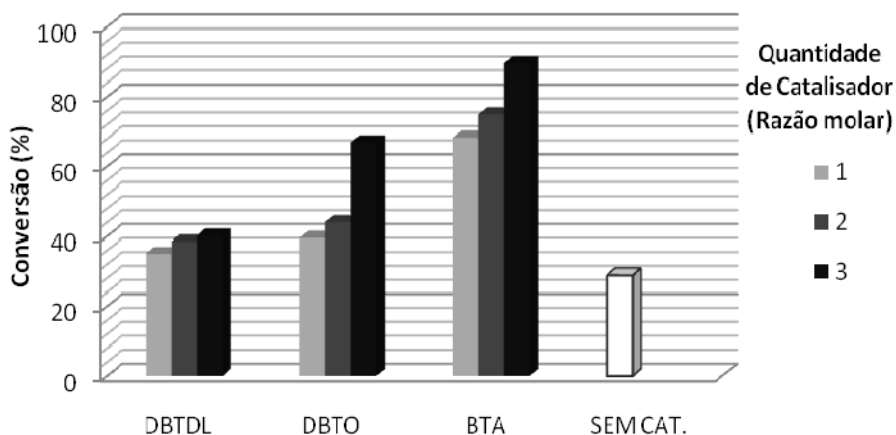
Fonte: Autora desta tese, 2012.

4.2.3 Avaliação da Atividade Catalítica em Função da Quantidade de Catalisador.

Em outra etapa foram feitos estudos variando-se a quantidade de catalisador em reações de esterificação, utilizando uma temperatura de 140 °C durante 1 hora de reação, com razão molar de ácido graxo:metanol constante (100:400). O objetivo deste estudo é avaliar a influência da disponibilidade de sítios ativos com o aumento ou diminuição de quantidade de catalisador presentes no meio reacional. Os resultados estão apresentados na Figura 19.

Com o aumento da quantidade de catalisador (Figura 19), ocorre um aumento na quantidade de EMAGs obtidos, confirmando a tendência de maior disponibilidade de sítios ativos presentes no meio reacional. Estes resultados apresentados até aqui são um forte indicativo de que sistemas a base de estanho(IV) são bastante promissores em reações de esterificação.

Figura 19 – Conversão em EMAGs em função da quantidade de catalisador: BTA, DBTO e DBTDL. *Condições: Temperatura: 140 °C; Tempo: 1 hora; Razão Molar: AG/MeOH (100/400).



Fonte: Autora desta tese, 2012.

4.2.4 Estudo Comparativo entre Metanol e Etanol Empregados em Reações de Esterificação Utilizando o BTA como Catalisador.

Nesta etapa do trabalho foram feitos testes de esterificação de AG de soja utilizando o etanol, comparativamente ao metanol. Para tanto, foi selecionado o catalisador, butil hidróxioxi de estanho(IV) (BTA), o qual apresentou maior atividade nas reações de esterificação anteriormente estudadas (ver Figuras 17, 18 e 19).

O álcool utilizado em todas as reações anteriores foi o metanol (MeOH). Apesar do MeOH ser mais barato que o etanol (EtOH), do qual o Brasil é um dos grandes fabricantes (BIODIESELBR, 2011). O metanol é mais amplamente aplicado na produção de biodiesel, utilizando sistemas catalíticos convencionais, em escala comercial e, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação. O etanol, apesar de ter produção consolidada no Brasil e ser menos tóxico, possui como desvantagem a promoção de uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando a sua separação. Para a obtenção de maiores rendimentos na reação de transesterificação costuma-se utilizar excesso de álcool e remoção da glicerina. Para o metanol, a razão molar comumente empregada é de 6:1, enquanto que para o etanol, a razão é de 9:1 a 12:1. (LÔBO, 2009; MENDONÇA, 2009).

Nesta etapa, foram realizados testes com o EtOH em reações de esterificação variando a temperatura de reação, com e sem a utilização do catalisador BTA, conforme descrito na seção 3.2.2. Os resultados destas reações estão descritos na Tabela 6. Alguns resultados de reações com o MeOH também foram adicionados para fins comparativos.

Tabela 6 – Conversão em EMAGs em presença de EtOH, utilizando BTA como catalisador. *Condições: Tempo: 1 h; Razão molar: AG:Álcool:BTA (100:400:1)

Temperatura (°C)	CONVERSÃO (%)			
	EtOH		MeOH	
	BTA	Sem Cat.	BTA	Sem Cat.
120	27	22	46	23
140	58	23	68	29
160	63	39	89	46

Fonte: Autora desta tese, 2012.

De acordo com os resultados da Tabela 6 pode-se observar que o efeito da temperatura é confirmado, ou seja, à medida que a temperatura aumenta as conversões em EMAGs também aumentam. Porém com a utilização do EtOH, as conversões foram inferiores ao MeOH.

Considerando o mecanismo aceito para as esterificações em presença de ácidos de Lewis, este fato pode estar relacionado à diferente nucleofilicidade dos mesmos, uma vez que o MeOH é um nucleófilo mais forte que etanol, facilitando o ataque nucleofílico do primeiro ao carbono da carbonila do ácido graxo (ver mecanismo da esterificação na Figura 09) (ALLINGER, 1978; SOLOMONS, 2008; LÔBO, 2009).

Em trabalhos anteriores realizados por nosso grupo, empregando catalisadores a base de estanho (IV), os resultados foram semelhantes. Na alcoólise de TAG o EtOH apresentou conversões ligeiramente inferiores ao MeOH e, segundo MENDONÇA et. al., (2009), este fato pode estar relacionado ao tamanho da cadeia carbônica presente na molécula do álcool (MENDONÇA, 2009).

4.3 Avaliação Catalítica do BTA em Reações de Transesterificação / Esterificação Simultâneas

Como já mencionado anteriormente, os sistemas catalíticos empregados nesse estudo se mostraram ativos em reações de transesterificação (FERREIRA, 2007; MENDONÇA, 2009), e em esterificação (separadamente) como pode ser constatado pela análise dos resultados até aqui discutidos.

Com o intuito de avaliar a possibilidade de realizar reações de esterificação e transesterificação simultâneas, em presença de catalisador a base de estanho(IV), misturas 50:50, 30:70 e 70:30 (AG:TAG, (%)) em massa) foram submetidas à reação de metanólise, em presença do catalisador BTA, variando-se o tempo reacional de 1 até 8 a 160 °C (Tabela 7). Algumas reações de esterificação de AG e transesterificação de TAG foram realizadas separadamente, porém nas mesmas condições reacionais, para fins comparativos.

Tal estudo se reveste de muita importância, pois um sistema catalítico que seja ativo nas duas rotas de obtenção de monoésteres pode ser empregado na presença de matérias-primas que apresentem alto teor de ácidos graxos livres, tais

como óleos oriundos de algumas palmáceas, óleos e gorduras reciclados, entre outros. É importante salientar que os catalisadores convencionais empregados industrialmente em transesterificação (hidróxidos e metóxidos) não podem ser empregados em presença de matérias-primas contendo alto teor de AG livres, pois esses catalisam a reação de saponificação dos mesmos.

Os resultados estão apresentados na Tabela 7, onde se pode afirmar que o catalisador testado (BTA) apresenta atividade catalítica na metanólise da mistura de TAG e AG, atingindo conversões de até 91 % em 1 h. Estas observações demonstram que este tipo de catalisador é muito ativo tanto para a esterificação, como para reações de transesterificação, e também em reações simultâneas, abrindo perspectivas importantes de utilização em reações que envolvem matérias-primas de baixo custo, contendo elevados teores de AGL.

Tabela 7 – Rendimentos em EMAGs empregando BTA na metanólise da mistura de AG e TAG. *Condições: Temperatura: 160 °C; Razão molar: AG:MeOH:BTA (100:400:1).

Tempo (h)	Transesterificação 0:100	Mistura (AG:TAG, g%)			Esterificação 100:0
		30:70	50:50	70:30	
1	52	61	71	91	89
2	59	69	85	92	91
3	67	90	91	93	93
4	72	93	91	95	96
6	80	96	94	97	-
8	87	-	-	96	-

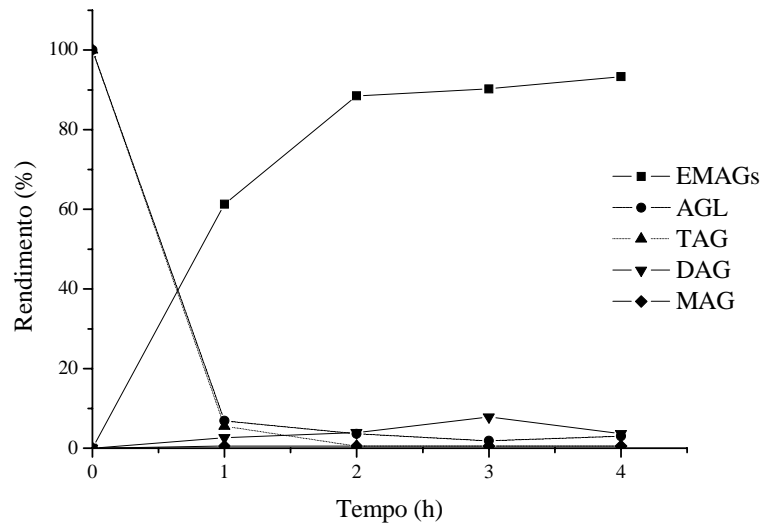
Fonte: Autora desta tese, 2012.

Outra observação importante é que o BTA apresentou conversões de aproximadamente 96% nas reações de esterificação separadamente (durante 4 h) e mistura (durante 6 h). Já para a transesterificação a maior conversão obtida foi de 87 % durante 8 h a 160 °C. Este fato pode ser justificado pela cinética mais favorável à esterificação, na condição estudada, além dos maiores efeitos estéreos das moléculas de TAG.

As Figuras 20 e 21 apresentam os rendimentos (%) de TAG, AG, DAG, MAG e EMAGs para misturas 30:70 e 70:30, respectivamente, durante 0, 1, 2, 3 e 4 horas, utilizando BTA a 160 ° C. De acordo com estes resultados fica claro que o BTA é muito eficiente já em uma hora de reação, e apenas pequenas quantidades de TAG e

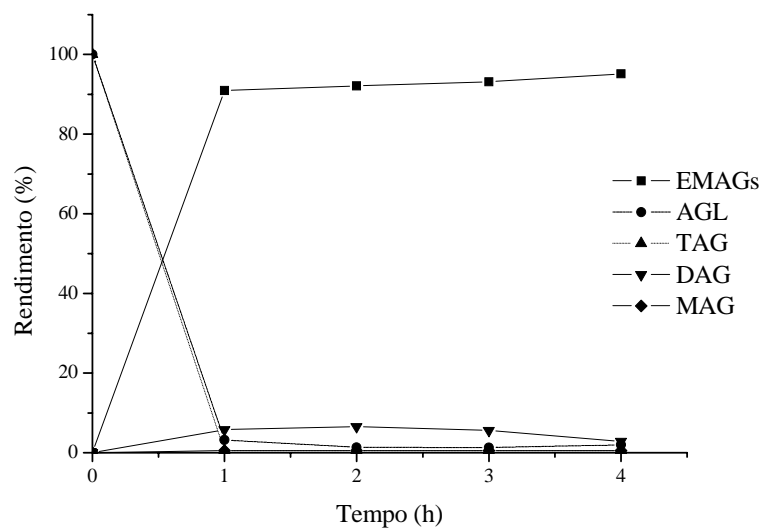
AG são detectados em ambas as misturas estudadas. No entanto, no caso da mistura de 70:30 AG:TAG, onde estão presentes altas concentrações de AG, melhores rendimentos são obtidos, pois, sob estas condições experimentais, a esterificação é cineticamente favorecida.

Figura 20 – Rendimento (%) de TAG, AG, DAG, MAG e EMAGs para a mistura AG:TAG de 30:70 (BTA a 160 ° C).



Fonte: BRITO, 2012.

Figura 21 – Rendimento (%) de TAG, AG, DAG, MAG e EMAGs para a mistura AG:TAG de 70:30 (BTA a 160 ° C).



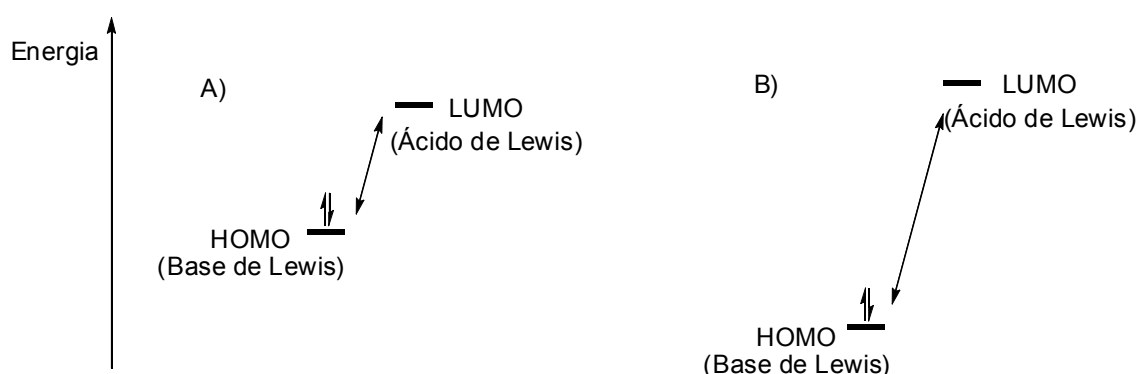
Fonte: BRITO, 2012.

4.3.1 Estudo Químico Computacional

Com o intuito de melhor compreensão das diferentes atividades observadas em presença dos catalisadores utilizados até o momento, bem como da cinética das reações de esterificação, estudos computacionais foram realizados.

Durante o controle cinético da reação de esterificação, isto é, nas primeiras 2 horas, observa-se uma ordem de reatividade BTA >> DBTO > DBTDL (ver Figura 18). Após este tempo, as condições de equilíbrio são praticamente alcançadas. Acredita-se que uma das razões para a elevada atividade do BTA esteja relacionada a efeitos eletrônicos da interação ácido-base de Lewis. Considerando-se as interações dos orbitais, a formação do complexo ácido-base de Lewis é geralmente vista como um resultado de uma sobreposição entre o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) do ácido de Lewis (centro metálico), e o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) das espécies base de Lewis (neste caso particular, o oxigênio do grupo carbonila). Em termos energéticos, essas interações são mais efetivas se as energias do HOMO e LUMO de respectivas espécies são bastante próximas, como ilustrado na Figura 22.

Figura 22 – Dois diferentes níveis relativos a interações ácido-base de Lewis (interação do tipo A é mais eficaz, devido à menor diferença de energia entre os orbitais envolvidos).



HOMO: Orbital ocupado de mais alta energia do éster ou do ácido (base de Lewis); do inglês, *Higher Occupaid Molecular Orbital*
 LUMO: Orbital vazio de mais baixa energia do centro metálico (ácido de Lewis); do inglês, *Lower Unoccupaid Molecular Orbital*

Fonte: BRITO, 2012.

De modo a confirmar esta hipótese, estudos químicos computacionais foram realizados (Tabela 8). Estes compostos organoestânicos, normalmente mostram carácter ácido de Lewis, uma vez que apresentam orbitais vazios capazes de interagir com substratos doadores de elétrons. A interação ácido-base de Lewis será mais favorecida se a diferença de energia entre $\text{HOMO}_{\text{carbonila}}$ e $\text{LUMO}_{\text{complexo}}$ for pequena. Usando o valor da energia do HOMO -12.398 eV para o ácido hexanóico, como um modelo de ácido graxo, é possível verificar que o intervalo de menor energia entre os orbitais respectivos ocorre com o BTA, em comparação com o DBTO e DBTDL. Isso significa que a interação ácido-base de Lewis mais forte ocorre com o BTA e o grupo carbonila do ácido graxo, ativando esse grupo para sofrer o ataque nucleofílico do álcool de uma forma mais eficaz e, conseqüentemente, incrementando o efeito cinético sobre a reação de esterificação catalisada. É claro que outras características podem desempenhar um papel nesta ativação, como efeitos estéreos, porém o efeito eletrônico parece ser a característica mais importante nos exemplos aqui estudados. Cabe salientar também que a diferença de energia entre $\text{HOMO}_{\text{carbonila}}$ - $\text{LUMO}_{\text{complexo}}$ observada para o DBTO e DBTDL é semelhante e este fato pode estar relacionado a atividade catalítica observada na presença dos mesmos (ver Figura 17 pag. 62 e Tabela 8).

Tabela 8 – Orbitais moleculares de fronteira dos catalisadores e do ácido hexanóico.

Catalisador	LUMO (eV)	ΔE do $\text{HOMO}_{\text{carbonila}}$ - $\text{LUMO}_{\text{complexo}}$ (eV) ^a
BTA	+0.580	12.978
DBTO	+0.824	13.222
DBTDL	+1.363	13.761

^a $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ é uma medida modular da lacuna HOMO-LUMO envolvendo o HOMO do ácido hexanóico (modelo do ácido graxo; valor é -12,398 eV) e o LUMO do catalisador.

Fonte: BRITO, 2012.

Sobre a possibilidade do BTA atuar como ácido de Bronsted, não existe relato na literatura e nenhum valor de pKa está publicado para esse composto. Nesse caso, sugerimos que o OH ligado ao Sn atue como um hidróxido, pois o Sn não é eletronegativo o suficiente para permitir a liberação do próton (BRITO, 2012).

4.4 Reações de Hidroesterificação

Quando existe disponibilidade de matérias primas com elevados teores de AG livres, uma alternativa para obtenção de EMAGs é inicialmente transformar todos os TAG presentes em AG através da hidrólise dos mesmos, para em seguida esterificar os AG. Esta reação é conhecida como hidroesterificação (hidrólise seguida de esterificação) e uma das vantagens deste processo é a obtenção de uma glicerina pura como subproduto (ARANDA, 2008; ALVES, 2011).

Com o intuito de determinar a melhor rota a ser empregada na obtenção de EMAGs, reações de hidrólise de TAG foram realizadas.

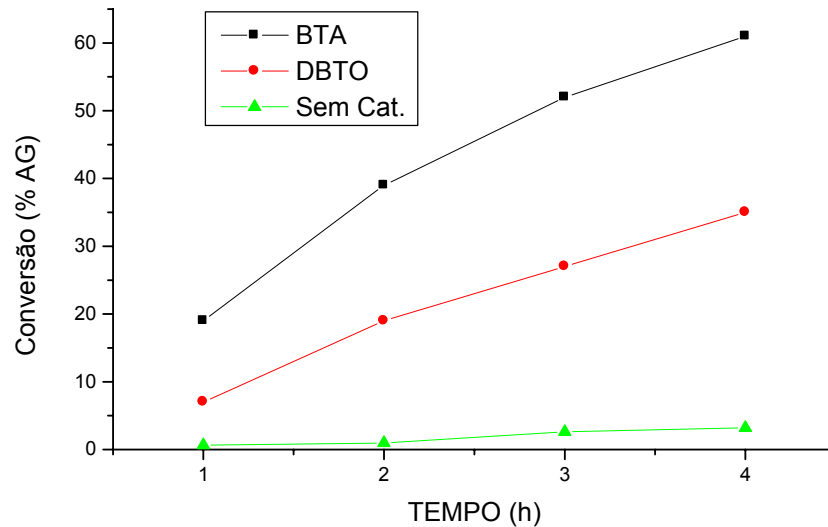
4.3.1 Hidrólise dos TAG de soja

Com o intuito de obter AG partir de TAG de soja, foram realizadas reações de hidrólise dos mesmos em presença dos catalisadores BTA e DBTO, determinando assim o mais ativo neste tipo de reação. Como se sabe, a hidrólise do óleo de soja ocorre a temperaturas elevadas, geralmente acima de 200 °C (ARANDA, 2008; PEREIRA, 2010; ALVES, 2011), sendo assim, realizou-se reações de hidrólise de TAG de soja em presença de do DBTO, BTA e sem catalisador à 160 °C, variando o tempo reacional, com o intuito de verificar como estes catalisadores se comportariam neste tipo de reação (Figura 23).

Pode-se observar que, de acordo com a Figura 23, nas condições empregadas, a hidrólise praticamente não ocorre na ausência de catalisadores. Já em presença do BTA e do DBTO as conversões aumentaram significativamente, porém o BTA apresentou atividade catalítica superior ao DBTO, com conversões de até 61% (% ácido graxo), indicando que este tipo de composto a base de estanho(IV) também pode ser empregado na hidrólise de triacilgliceróis.

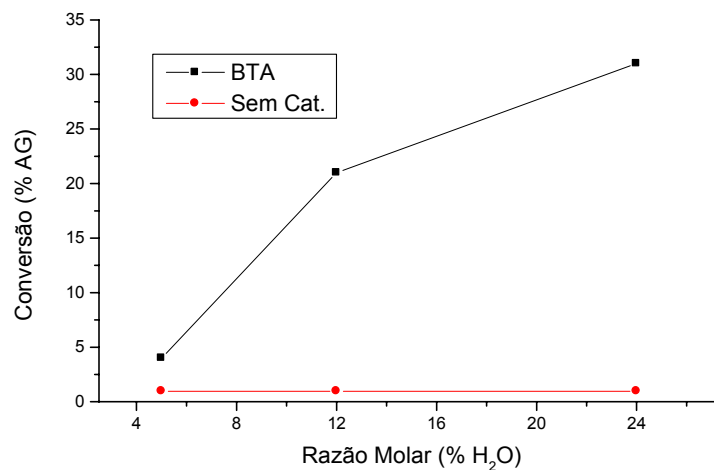
Como o *n*-butil hidróxioxi de estanho(IV) (BTA) foi o catalisador mais ativo na hidrólise de TAG de soja, este foi empregado nas demais reações realizadas, para determinar a influencia do teor de água presente no meio reacional. Para tanto, foram realizadas reações com diferentes quantidades da mesma, durante 2 horas a 160 °C. Os resultados estão apresentados na Figura 24.

Figura 23 – Conversão em % de AG da hidrólise de TAG de soja. Condições reacionais: Temperatura 160°C, Razão Molar de TAG:H₂O:Cat = 1:24:0,01.



Fonte: Autora desta tese, 2012.

Figura 24 – Conversão em % de AG da hidrólise do TAG de soja em função da quantidade de água, sem catalisador e em presença do n-butil hidróxio de estanho(IV) (BTA). *Condições: Razão Molar TAG: H₂O: BTA = 1: X: 0,01 (onde X = 5, 12 ou 24) ; Tempo: 2 h, Temperatura: 160 °C.



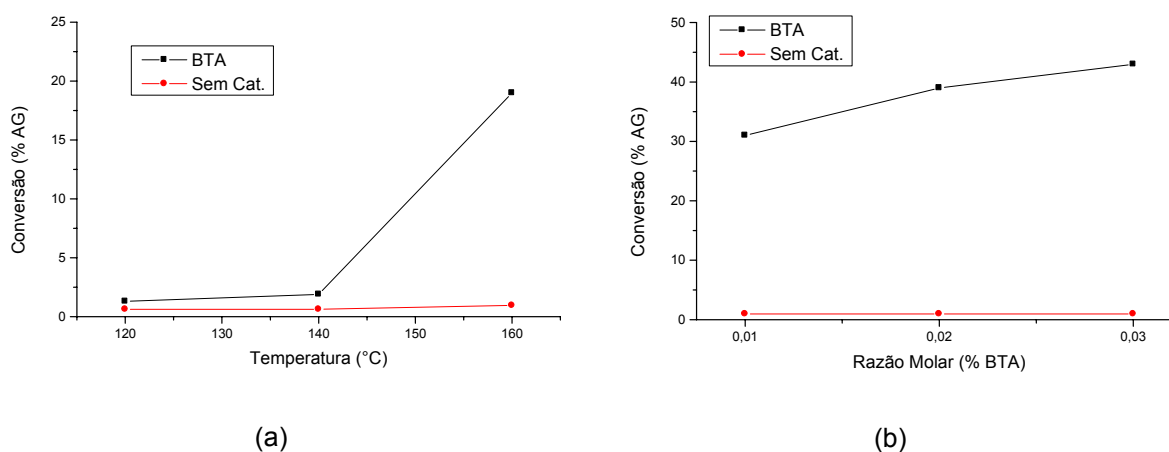
Fonte: Autora desta tese, 2012.

Com os resultados apresentados na Figura 24, pode-se observar que um aumento na quantidade de água utilizada também influencia positivamente as conversões em AG. Este fato pode estar relacionado a uma maior disponibilidade de

moléculas de água, favorecendo o ataque nucleofílico ao carbono da carbonila do TAG (ver mecanismo da Figura 10, pag. 35).

Empregando a razão molar TAG: H₂O: BTA = 1: 24: 0,01 foram investigadas as reações, em que foram variadas a temperatura e a quantidade de catalisador. Os resultados podem ser observados na Figuras 25 (a) e (b).

Figura 25 – Conversão em % de AG da hidrólise do TAG de soja, sem catalisador e em presença do butil hidróxioxi de estanho(IV) (BTA). (a) Variação da Temperatura (Condições reacionais: Razão molar TAG:H₂O:BTA = 1:24:0,01; Tempo: 2 h); (b) Variação da quantidade de catalisador (Temperatura: 160 °C; Tempo: 2 h).



Fonte: Autora desta tese, 2012.

Analisando a Figura 25(a) pode-se observar que a temperatura influencia nas conversões de TAG em AG, e mesmo em presença do catalisador BTA as conversões somente são satisfatórias a 160 °C. Já na Figura 25(b) verifica-se que um aumento na quantidade de catalisador, ou seja, maior disponibilidade de sítios ácidos de Lewis, resulta em melhores conversões.

Vale ressaltar que alguns trabalhos relacionados a hidrólise de TAG utilizando outros tipos de catalisadores ocorrem a temperaturas e condições mais elevadas do que as empregadas neste estudo (LIMA, 2007; ARANDA, 2008; GOMES, 2009).

Em 2008, ARANDA et al., testou o óxido de nióbio como catalisador em reações de hidrólise de óleo residual de uma indústria pesqueira, utilizando temperaturas de 200, 250 e 300 °C, e os resultados obtidos mostraram que a

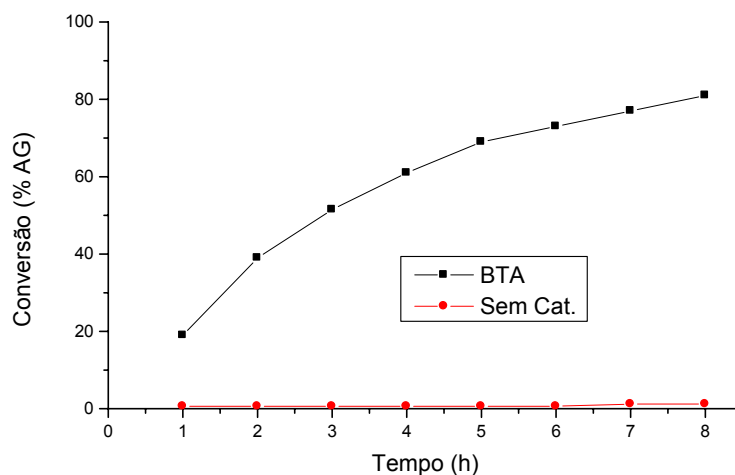
presença deste catalisador não apresenta significância nas conversões (ARANDA, 2008).

Em 2011, ALVES et al., fez uma varredura de diversos catalisadores para a hidrólise do óleo de soja, sendo que o CaO (óxido de cádmio) apresentou melhor resultado, o qual foi utilizado nos estudos subsequentes. Os resultados mostraram que o CaO apresentou conversões em AG de 25 % a 160 °C durante 1 h, sob uma razão mássica (g) de TAG:H₂O:CaO = 10:5:0,1. Aumentando a temperatura para 180 °C e 200 °C as conversões foram de 50 % e 70 %, respectivamente. Testes realizados em maiores tempos a 160 °C e maiores proporções molares (p.e., 1:50:0,14 de TAG:H₂O:CaO), apresentaram conversões de aproximadamente 80 % durante 6 horas de reação (ALVES, 2011).

Considerando as condições empregadas no presente trabalho, as conversões foram bastante satisfatórias, uma vez que utilizamos temperaturas e razões estequiométricas mais brandas do que as observadas na literatura.

A Figura 26 mostra a hidrólise de TAG em função do tempo, utilizando o BTA.

Figura 26 – Conversão (% de AG) em função do tempo, utilizando um RP com agitação magnética, a 160 °C e razão molar de TAG:H₂O:BTA = 1:24:0,01.



Fonte: Autora desta tese, 2012.

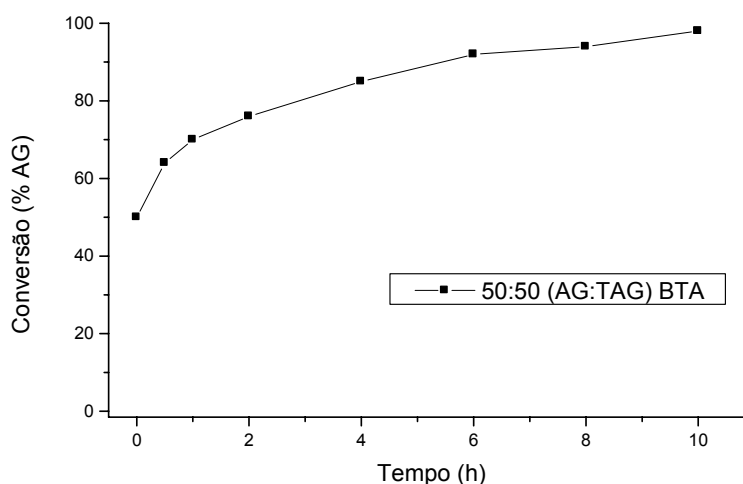
Os resultados apresentados na Figura 26 mostraram a atividade do BTA na hidrólise de TAG de soja, variando-se o tempo de 1 h à 10 h, à 160 °C e uma razão molar de TAG:H₂O:BTA = 1:24:0,01. Também foram feitos testes sem a presença

de catalisador, para fins comparativos. Estes resultados confirmam a eficiência do catalisador a base de estanho(IV) neste tipo de reação apresentando conversões de até 81 % a 160 °C durante 8 h.

Em outra etapa, foram feitos testes variando-se as proporções de misturas de TAG e AG presentes no meio reacional. Estas reações são de grande importância principalmente quando se tem matérias primas com diferentes teores de AGLs e a partir deste estudo e dos demais resultados obtidos neste trabalho, poderemos sugerir a melhor rota empregada para obtenção de EMAGs, na presença do BTA.

As proporções de AG:TAG utilizadas foram: 50:50, 30:70 e 70:30 respectivamente. Inicialmente foi variado o tempo de 1 a 10 horas numa proporção de 50:50 a 160 °C, e em seguida as proporções de 30:70 e 70:30 foram conduzidas durante 4 horas a 160 °C. Os resultados para estas reações estão apresentados na Figura 27 e Tabela 9 respectivamente.

Figura 27 – Conversão (% de AG) em função do tempo, utilizando um RP com agitação magnética, a 160 °C e uma proporção de AG:TAG de 50:50. Razão molar: Mistura:H₂O:BTA = 1:24:0,01.



Fonte: Autora desta tese, 2012.

Analisando o gráfico da Figura 27, pode-se observar que o BTA apresenta atividade catalítica bastante satisfatória, quando se utiliza uma amostra contendo 50 % de AG e 50 % de TAG, chegando a aproximadamente 92 % de conversão em 6 h

a 160 °C e aproximadamente 100 % de AGL durante 10 h, sob as mesmas condições.

A Tabela 9 mostra que o BTA é bastante ativo mesmo em proporções menores de AG presente no TAG, alcançando conversões de até 65 % na proporção de AG:TAG 30:70, em 4 h de reação a 160 °C. Como esperado, quando o teor de AG é maior (proporção de AG:TAG 70:30) maiores conversões são obtidas (89 %), confirmando a eficiência deste catalisador na hidrólise de TAG.

Tabela 9 – Hidrólise da Mistura de AG:TAG em diferentes proporções. Condições: Tempo: 4 h, Temperatura: 160 °C e Razão Molar 1:24:0,01 (TAG ou AG+TAG:H₂O:BTA)

Proporções de AG:TAG	Conversões % AG
0:100	61
30:70	65
50:50	85
70:30	89

Com base nos resultados obtidos neste estudo, considerando o cenário de se trabalhar nas condições de uma mistura 50:50 de AG:TAG, a 160 °C durante 10 h (Figura 27), pode-se observar que é necessário no mínimo 14 horas de reação (10 horas de hidrólise mais 4 h da esterificação) para se obter quantidades de EMAGs significativas, com conversões de aproximadamente 96 %.

Sendo assim pode-se fazer um comparativo das rotas empregadas neste estudo, com intuito de determinar o melhor sistema operacional para obter-se EMAGs a partir de matérias primas com elevados teores de AGL.

4.5 Comparação de Rotas para Obtenção de EMAGs a Partir de Matérias Primas com Elevados Índices de AGL

Uma das maiores dificuldades da indústria de biodiesel é trabalhar com óleos que possuem altos teores de ácidos graxos livres, pois para obter EMAGs a partir destes óleos, é necessário primeiramente realizar uma reação de esterificação, que requer a utilização de catalisadores ácidos (usualmente de Brønsted) para posteriormente transesterificar em presença de um catalisador básico (Brønsted). Estes fatores são acompanhados de custos operacionais elevados. Uma alternativa

seria utilizar outros tipos de sistemas que apresentem vantagens no que diz respeito ao processo operacional.

Então, baseado nas rotas e nos resultados obtidos a partir deste estudo – esterificação de AG, esterificação/transesterificação simultâneas e hidroesterificação – pode-se estabelecer a melhor rota a ser aplicada na obtenção de EMAGs.

Para as reações de esterificação, são necessárias 4 horas de reação a 160 °C, para obter aproximadamente 96 % de EMAGs, considerando que se parte de matérias primas contendo 100 % de AG. Porém os óleos que chegam às indústrias são uma mistura de TAG e AG, daí a necessidade de transformar todos os TAG presentes na amostra em AG. Então, uma alternativa seria a hidrólise destes TAG seguida de esterificação (hidroesterificação).

Com os resultados apresentados podemos observar que há necessidade de pelo menos 14 h de reação, sendo 10 h para a hidrólise de TAG (numa mistura de AG:TAG de 50:50) e mais 4 h para esterificação dos AG apresentando conversões de aproximadamente 100% (AG) e 96 % (EMAGs) respectivamente, com o catalisador BTA.

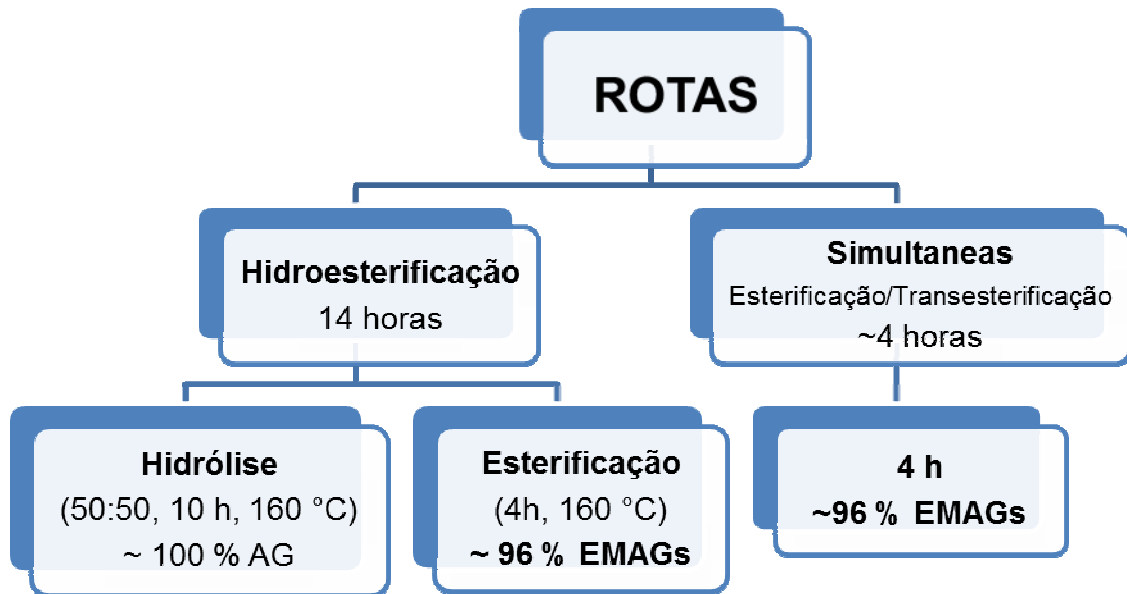
Vale ressaltar que após o processo de hidrólise há necessidade de purificação dos AG obtidos para posterior esterificação. Acarretando em maiores tempos operacionais, tornando-se uma desvantagem para indústria.

Um dos maiores objetivos neste trabalho foi testar e determinar a atividade catalítica de compostos a base de estanho(IV) que sejam ativos em reações de esterificação e transesterificação simultâneas, pois a possibilidade da utilização de catalisadores ativos nestes dois tipos de sistemas (ao mesmo tempo) se reveste de grande importância, não só no sentido de utilização de matérias primas de baixo custo, como também na facilidade do processo operacional, sem passar por várias etapas para obtenção de EMAGs. Os resultados das reações simultâneas de esterificação/transesterificação mostraram que o catalisador BTA é bastante ativo neste tipo de sistema, e são necessárias apenas 3 a 4 horas para obtenção de aproximadamente 96 % de EMAGs, considerando uma proporção de 70:30 (AG:TAG) a 160 °C.

Sendo assim, pode-se afirmar que com utilização do BTA como catalisador a melhor rota a ser utilizada na obtenção de EMAGs é a reação simultânea de esterificação/transesterificação.

Na Figura 28 está apresentado um esquema comparativo das diferentes rotas aplicadas para obtenção de EMAGs.

Figura 28 – Comparação de diferentes rotas para obtenção de EMAGs.



Fonte: Autora desta tese, 2012.

PARTE II

4.6 Estudo de Novos Compostos a Base de Estanho(IV) em Reações de Esterificação

Conforme descrito na seção 3.3, p. 53, nesta parte do trabalho foram sintetizados três novos complexos, contendo estanho(IV) como centro metálico, com o intuito de avaliar a atividade catalítica dos mesmos em reações de *esterificação* para obtenção de EMAGs. Vale salientar que estes complexos já foram testados anteriormente por VILELA (2012) em reações de transesterificação.

Os complexos, de fórmula geral $R_{4-x}Sn(C_{11}H_{20}O_2)_x$, na qual $R = C_4H_9$ ou CH_3 e $x = 1$ ou 2 , são os seguintes:

- dimetildiundec-10-enoato de estanho $(CH_3)_2Sn(C_{11}H_{20}O_2)_2$ (DMTDU);
- dibutildiundec-10-enoato de estanho $(C_4H_9)_2Sn(C_{11}H_{20}O_2)_2$ (DBTDU);
- tributilundec-10-enoato de estanho $((C_4H_9)_3Sn(C_{11}H_{20}O_2)_1)$ (TBTU).

As estruturas destes compostos estão apresentadas na Tabela 5 da página 56.

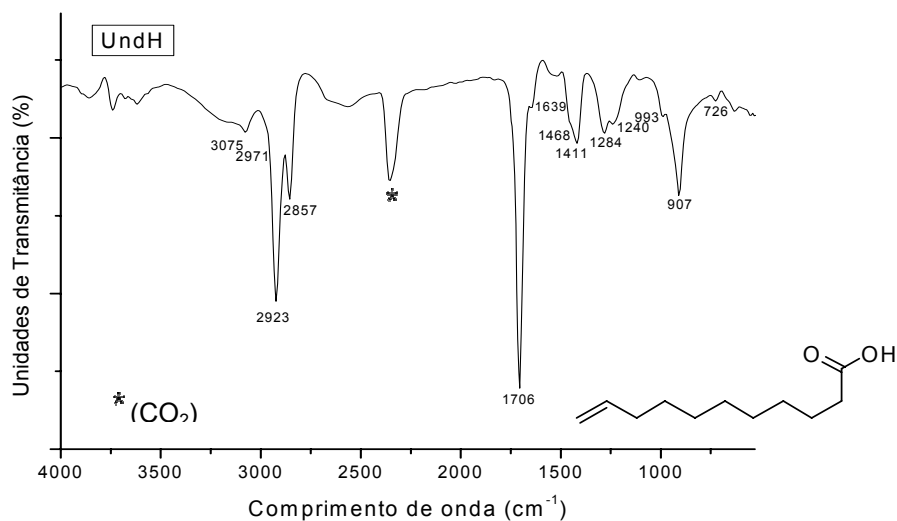
A síntese e estudo reacional desses complexos visam estimar a influência dos diferentes ligantes em torno do átomo central, sobre os rendimentos reacionais na reação de alcoólise. Além disso, em trabalhos posteriores a essa tese, a insaturação terminal presente na cadeia do ligante carboxilato será empregada como ponto de ancoragem desses sistemas em diferentes suportes.

4.6.1 Síntese e Caracterização do Sal de Sódio ($C_{11}H_{19}O_2Na$) e dos Complexos: DMTDU, DBTDU e TBTU por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio, Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN 1H) e Análise Elementar.

Inicialmente para a síntese dos complexos a base de Sn(IV), foi necessário a obtenção do sal de sódio ($C_{11}H_{19}O_2Na$), como já descrito anteriormente (seção 3.3.1, página 40). O material obtido apresentou-se como um pó branco (F.M.: $C_{11}H_{19}NaO_2$; M.M.: 206,26 g/mol). O rendimento foi de aproximadamente 99%, os espectros de

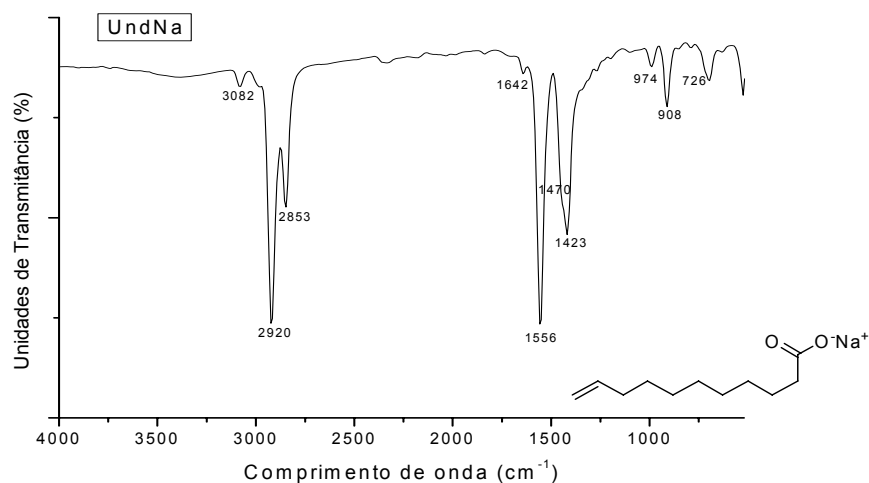
infravermelho médio do ácido undecilênico e do undecilenato de sódio estão apresentados nas Figuras 29 e 30, respectivamente.

Figura 29 – Espectro no infravermelho do ácido undecilênico.



Fonte: Autora desta tese e VILELA, 2012.

Figura 30 – Espectro no infravermelho do undecilenato de sódio.



Fonte: Autora desta tese e VILELA, 2012.

Analisando o espectro do ácido undecilênico (Figura 29), verifica-se que este composto possui carbonos sp^3 e sp^2 , além da presença de ligação OH de carboxila. A última banda de absorção está relacionada à deformação angular tipo balanço, vista para substâncias com cadeia com mais de quatro grupos metilênicos.

No espectro do undecilenato de sódio (Figura 30), as bandas de absorção relacionadas à cadeia alifática e à insaturação terminal continuam presentes, entretanto não se observam mais as bandas de absorção de OH da carboxila, na região de 3408-2399 cm^{-1} , dando evidências da formação do sal.

A Tabela 11 a seguir, mostra as principais bandas de vibrações observadas nos espectros das Figuras 29, 30, 31, 33 e 35, e atribuídas conforme indicações da literatura (NAKAMOTO, 1997; BARBOSA, 2007).

Tabela 10 – Principais bandas de vibrações observadas para o UndH, UndNa, DMTDU, DBTDU e TBTU

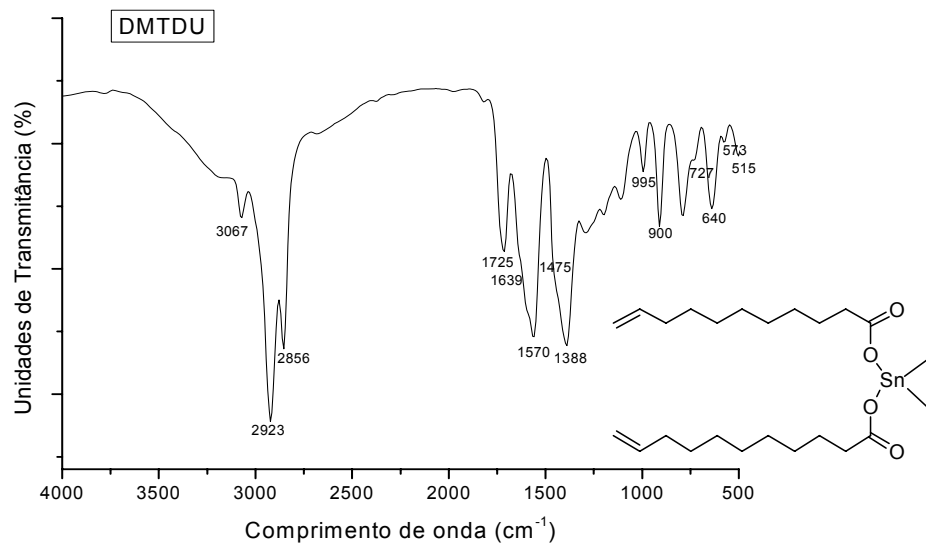
Atribuições	Bandas (cm^{-1})				
	Figura 29 UndH	Figura 30 UndNa	Figura 31 DMTDU	Figura 33 DBTDU	Figura 35 TBTU
v OH, alargada	3408-2399	-	-	-	-
v =CH	3075 e 2971	3082	3067	3077	3067
v as/s CH e CH ₂	2923 e 2857	2920 e 2853	2923 e 2856	2960 e 2923	2962 e 2923
v C=O	1706	1423	1725	2865	2856
v C=C	1639	1642	1639	1638	1638
δ CH ₂	1468	1470	1475	1446	1455
combinação v _{as} CO e δ OH	1411	-	-	-	-
as/s COO	-	1423	1570 e 1388	1552 e 1388	1398 – 1552
v _s CO	1284 e 1240	-	-	-	-
γ =CH	993 e 907	974 e 908	995 e 900	985 e 909	985 e 909
ρ CH ₂	726	726	727	717	707
v as/s Sn-C	-	-	640 e 573	669 e 592	669 e 602
v Sn-O	-	-	515	525	515

Fonte: VILELA, 2012.

A síntese do $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ (DMTDU), obtido a partir do sal de sódio ($\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Na}$) e do dicloro dimetil estanho ($(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$), foi realizada conforme descrito anteriormente (seção 3.3.2., pag. 54). Após esta síntese, o composto obtido apresentou-se como um líquido de coloração amarela. (F.M.: $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{Sn}$; M.M.: 515,31 g/mol). O rendimento foi de aproximadamente 75 %. O complexo foi analisado por Infravermelho médio e RMN ^1H , os espectros estão apresentados nas Figuras 31 e 32, respectivamente.

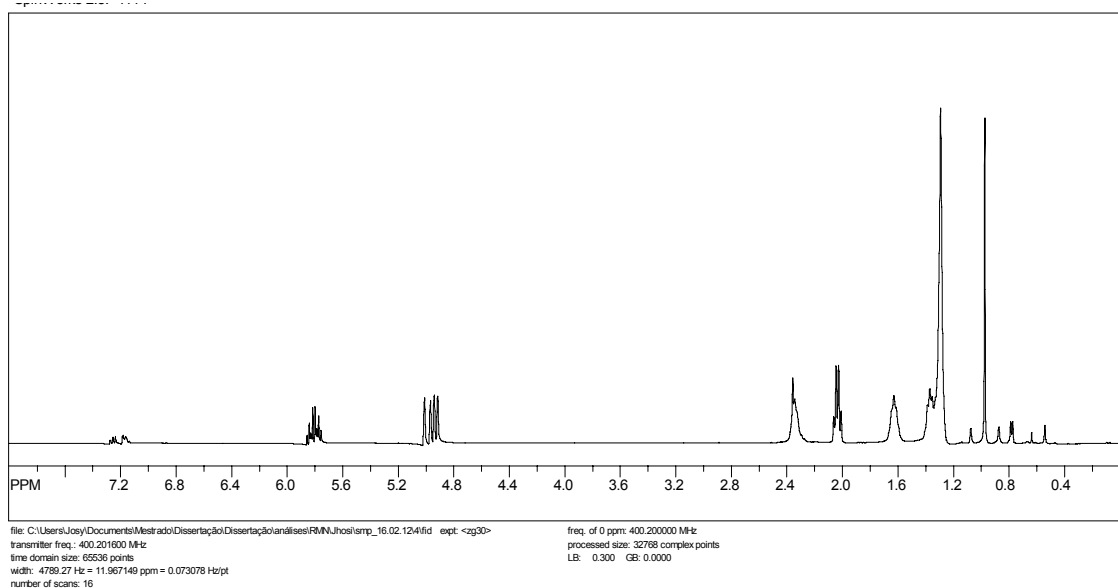
De acordo com a Figura 31, que mostra o espectro de Infravermelho do $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$, observa-se que as bandas de absorção relacionadas ao undecilenato permanecem (com pequenas mudanças nos valores de absorção), entretanto se observam novas bandas derivadas do estiramento das ligações Sn-C e Sn-O, 640 e 573 cm^{-1} (v as/s Sn-C) e 515 cm^{-1} (v Sn-O).

Figura 31 – Espectro no infravermelho do Dimetildiundec-10-enoato de estanho.



Fonte: Autora desta tese e VILELA, 2012.

Figura 32 – Espectro de RMN ^1H do Dimetildiundec-10-enoato de estanho obtido em clorofórmio deuterado.



Fonte: Autora desta tese e VILELA, 2012.

No espectro de RMN ^1H do DMTDU (Figura 32), observa-se a presença de sinais típicos de olefinas terminais ($\delta = 5,81$ e $4,96$ ppm), os sinais dos hidrogênios metilênicos (com deslocamentos entre $\delta = 2,35$ e $1,31$ ppm) e o sinal das metilas ($\delta = 0,95$ ppm), este na proporção de 3:1 em relação ao hidrogênio ligado ao carbono CH sp^2 ($\delta = 5,81$ ppm), confirmando a formação deste complexo.

A análise elementar ratificou a formação do DMTDU. Os resultados expressos como % experimental (% calculado) são C: 55,9(53,8), H: 8,2(8,6). Diferenças entre o valor teórico e o determinado experimentalmente podem estar relacionadas à presença de resíduos de solventes ou impurezas nas amostras.

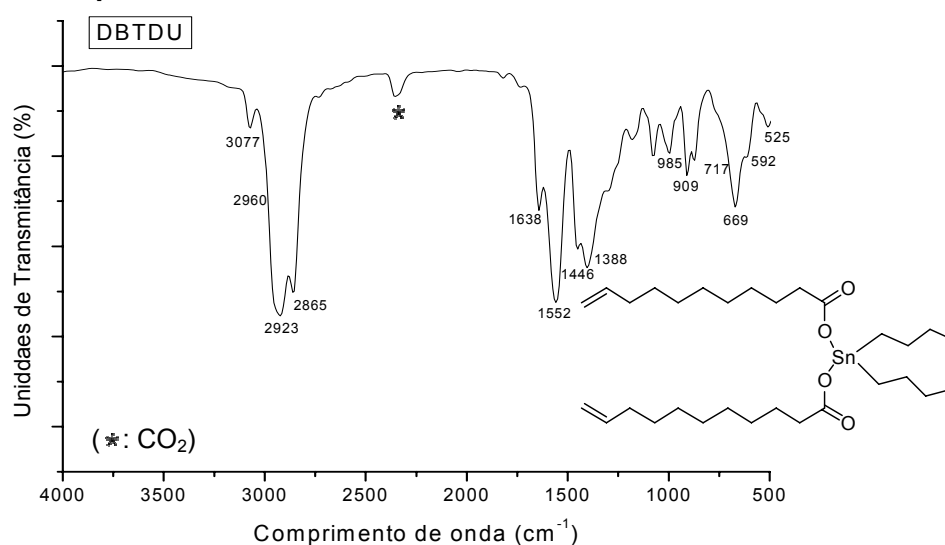
A síntese do DBTDU, obtido a partir do sal de sódio ($\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Na}$) e do dicloro dibutil estanho ($(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$), foi realizada conforme descrito anteriormente (seção 3.3.3, pag. 52). O composto obtido apresentou-se como um líquido viscoso e com coloração amarela claro. (F.M.: $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{O}_4\text{Sn}$; M.M.: 599,47 g/mol). O rendimento foi de aproximadamente 60%. Os espectros de Infravermelho e RMN ^1H para este composto, são apresentados nas Figuras 33 e 34, respectivamente.

Analisando o espectro de infravermelho do DBTDU (Figura 33), observa-se a presença de bandas de absorção semelhantes às comentadas no espectro do DMTDU (Figura 31), onde as bandas de absorção relacionadas ao undecilenato do $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ permanecem, porém com pequenas mudanças nos valores de absorção.

Observa-se no espectro de RMN ^1H do DBTDU (Figura 34), a presença de sinais típicos de olefinas terminais ($\delta = 5,81$ e $4,99$ ppm), os sinais dos hidrogênios metilênicos (com deslocamentos entre $\delta = 2,36$ e $1,29$ ppm) e o tripleto das metilas do grupo ($\delta = 0,91$ ppm), este na proporção de 3:1 em relação ao hidrogênio ligado ao carbono CH sp^2 ($\delta = 5,81$ ppm), confirmando a formação deste complexo.

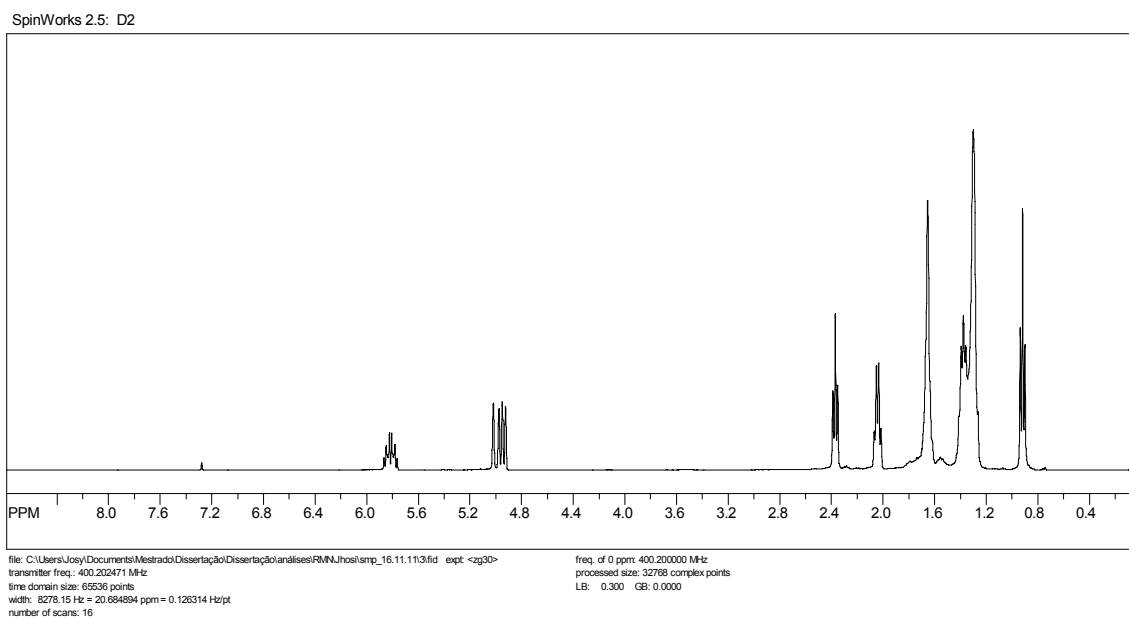
A análise elementar ratificou a formação do DBTDU $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$. Os resultados expressos como % experimental (% calculado) são C: 60,3(60,1), H: 9,3(9,4).

Figura 33 – Espectro no infravermelho do Dibutildiundec-10-enoato de estanho.



Fonte: Autora desta tese e VILELA, 2012.

Figura 34 – Espectro de RMN ¹H do Dibutildiundec-10-enoato de estanho obtido em clorofórmio deuterado.

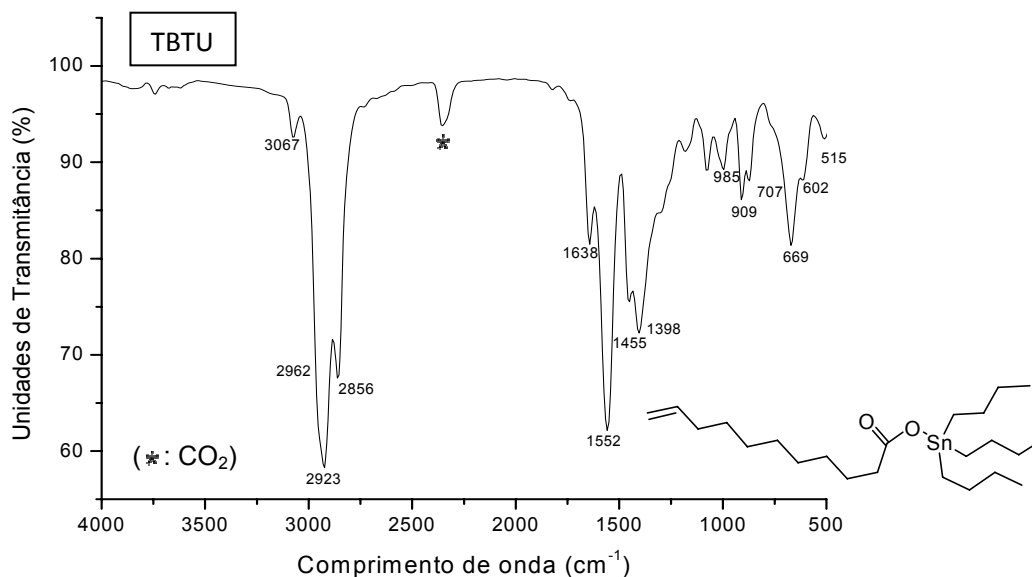


Fonte: Autora desta tese e VILELA, 2012.

O composto TBTU (C_4H_9)₃Sn($C_{11}H_{19}O_2$) obtido conforme descrito anteriormente na seção 3.3.4, pag. 54, apresentou-se como um líquido amarelo claro. O rendimento foi de aproximadamente 60 %. (F.M.: $C_{23}H_{46}O_2Sn$; M.M.: 473,32 g/mol). As Figuras 35 e 36 mostram os espectros de Infravermelho e RMN ¹H, respectivamente.

Conforme apresentado nas Figuras 31 e 33, também se observam no espectro de Infravermelho (Figura 35) do complexo TBTU as bandas dos estiramentos do undecilenato, bem como as bandas de absorção dos estiramentos das ligações Sn-C e Sn-O.

Figura 35 – Espectro no infravermelho do tributilundec-10-enoato de estanho.

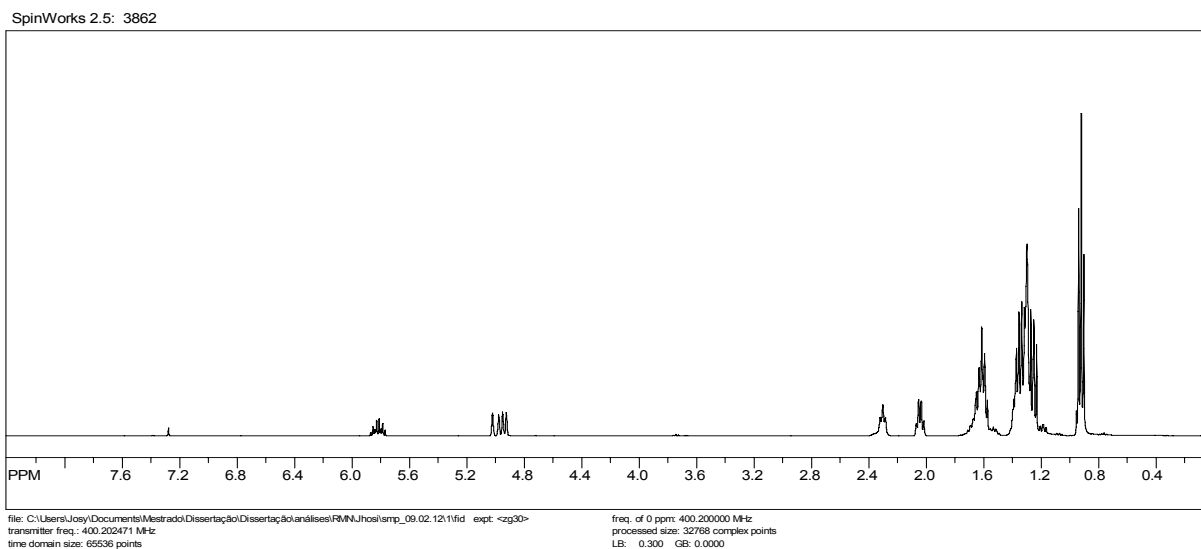


Fonte: Autora desta tese e VILELA, 2012.

No espectro de RMN ^1H do TBTU (Figura 36), verifica-se a presença de sinais típicos de olefinas terminais ($\delta = 5,78$ e $4,93$ ppm), os sinais dos hidrogênios metilênicos (com deslocamentos entre $\delta = 2,28$ e $1,28$ ppm) e o tripleto das metilas do grupo butil ($\delta = 0,89$ ppm). A proporção é de 9:1 dos hidrogênios metílicos em relação ao hidrogênio ligado ao carbono CH sp^2 ($\delta = 5,78$ ppm), confirmando que houve a formação do complexo desejado.

A análise elementar ratificou a formação do TBTU (C_4H_9) $_3\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)$. Os resultados expressos como % experimental (% calculado) são C: 58,3(58,3), H: 9,8(9,5).

Figura 36 – Espectro de RMN ^1H do tributilundec-10-enoato de estanho obtido em clorofórmio deuterado.



Fonte: Autora desta tese e VILELA, 2012.

4.6.2 Estudo da Atividade dos Complexos a Base de Estanho(IV) Sintetizados – DMTDU, DBTDU e TBTU – em Reações de Esterificação de AG

Como mencionado anteriormente, os complexos sintetizados foram avaliados em reações de esterificação variando-se a temperatura, o tempo e a quantidade de catalisador, com o intuito de analisar a influência de sua natureza química nas conversões em % EMAGs. De acordo com a Tabela 5 (pág. 59) essas espécies diferem entre si pelos diferentes ligantes coordenados ao centro metálico.

Os resultados destes testes também serão discutidos com bases comparativas com o catalisador dibutildilaurato de estanho $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2$ (DBTDL), uma vez que os complexos sintetizados apresentam estruturas moleculares semelhantes ao mesmo, considerando-se que o ligante laurato presente no DBTDL apresenta 12 C e não possui insaturação terminal.

4.6.3 Influência da Temperatura, Tempo Reacional e Quantidade de Catalisador das Reações de Esterificação.

Os complexos sintetizados DMTDU, DBTDU e TBTU foram submetidos, inicialmente, a um estudo em reações de esterificação de ácidos graxos variando-se

a temperatura em 120 °C, 140 °C e 160 °C, durante 1 hora utilizando uma razão molar de 100:400:1 (AG:MeOH:Cat.). Os resultados estão apresentados na Tabela 10 e Figura 37, juntamente aos obtidos empregando o DBTDL (sob as mesmas condições) para fins comparativos.

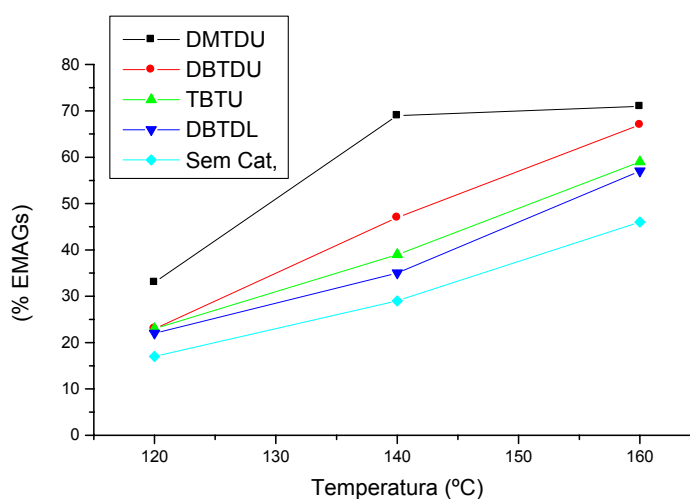
Tabela 11 – Conversão em EMAGs em função da temperatura de reação utilizando os complexos DMTDU, DBTDU, TBTU, DBTDL e sem a utilização de catalisador.

***condições: Tempo: 1 h; Razão molar: AG:MeOH:Cat. (100:400:1)**

Temperatura (°C)	CONVERSÃO (% EMAGs)				
	DMTDU	TBTU	DBTDU	DBTDL	Sem Cat.
120	33	23	23	22	17
140	69	39	47	35	29
160	71	59	67	57	46

Fonte: Autora dessa tese, 2012.

Figura 37 – Conversão (% EMAGs) em função da Temperatura, utilizando o DMTDU, DBTDU, TBTU, DBTDL e sem catalisador. Condições: Tempo: 1 h e Razão molar: AG:MeOH:Cat (100:400:1).



Fonte: Autora dessa tese, 2012.

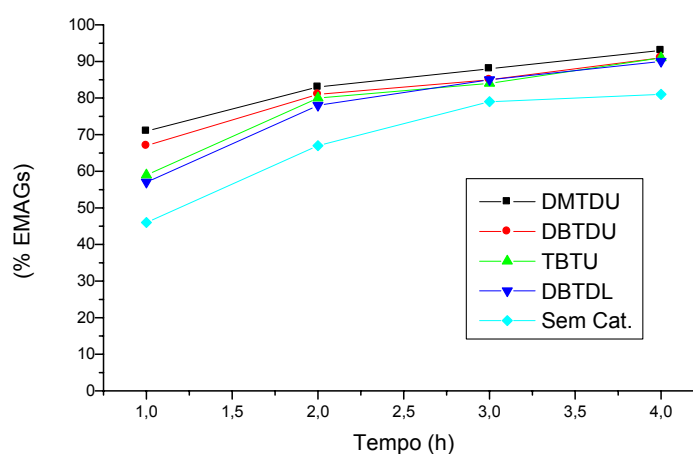
De acordo com a Tabela 11 e Figura 37, pode-se observar que todos os complexos sintetizados apresentaram atividade catalítica em reações de esterificação, sendo que o catalisador DMTDU mostrou-se mais ativo, com conversões de aproximadamente 71 % a 160°C durante 1 h, em seguida o DBTDU

com 67 % de conversão, sob as mesmas condições, e o TBTU, o menos ativo, exibindo conversões de no máximo 59 % (160 °C). Outra observação é que os complexos sintetizados apresentaram atividades semelhantes e ou superiores ao DBTDL (comercial).

Podemos perceber também que o aumento da temperatura tem uma influência positiva nas conversões em EMAGs e que as esterificações ocorrem mesmo na ausência dos catalisadores.

Numa segunda etapa foi estudada a influência do tempo de reação sobre as conversões em EMAGs, utilizando o DMTDU, DBTDU, TBTU, DBTDL e sem a presença de catalisador. Estes testes foram realizados a 160°C, (Figura 38), utilizando uma proporção molar de 100:400:1 (AG:MeOH:Cat).

Figura 38 – Conversão (% EMAGs) em função do Tempo, utilizando o DMTDU, DBTDU, TBTU, DBTDL e sem catalisador. Condições: Temperatura 160 °C e Razão molar AG:MeOH:Cat (100:400:1).



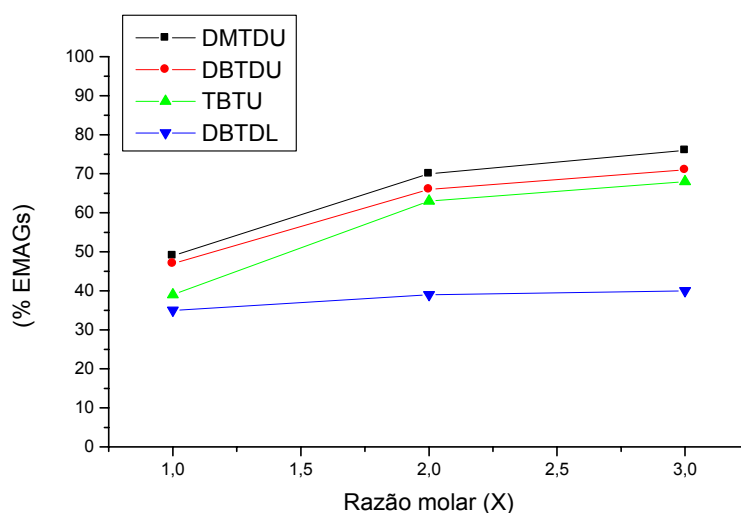
Fonte: Autora desta tese, 2012.

Analisando os resultados da Figura 38, é possível perceber, mais uma vez, que os complexos sintetizados têm potencial em catalisar reações de esterificação com o intuito de obter EMAGs. Outra observação é que estes complexos apresentaram, novamente, atividade ligeiramente superior ou semelhante ao DBTDL e uma mudança no tempo influencia de forma positiva estas conversões. Resultados de até 93 % foram obtidos com o DMTDU, porém, apesar deste complexo

apresentar-se mais ativo que os demais, as diferenças de atividades entre os mesmos não foram significativas, principalmente a 160 °C durante 4 h, onde pode-se verificar uma forte semelhança entre as conversões de DMTDU, DBTDU, TBTU e DBTDL (93 %, 91 %, 91 % e 90%, respectivamente), apontando uma tendência ao equilíbrio reacional.

Foi estudada também a influência da disponibilidade de sítios ativos presentes no meio reacional. Para tanto, foram realizadas reações de esterificação variando a quantidade de catalisador em 100:400:1, 100:400:2 e 100:400:3 AG:MeOH:Cat (razão molar), fixando um tempo de 1 hora a 140 °C (Figura 39).

Figura 39 – Conversão (% EMAGs) em função da quantidade de catalisador, utilizando o DMTDU, DBTDU, TBTU, DBTDL e sem catalisador. *Condições: Temperatura 140 °C, Tempo: 1 h e Razão molar: AG:MeOH:Cat (100:400:X), em que X = 1, 2 ou 3.



Fonte: Autora desta tese, 2012.

Pode-se observar na Figura 39, que, quando a quantidade de sítios ativos presentes no meio reacional é elevada as conversões em EMAGs também aumentam, sendo novamente o DMTDU mais ativo.

Com os resultados obtidos neste estudo pode-se sugerir uma ordem de atividade catalítica entre os mesmos sendo DMTDU>DBTDU>TBTU. Estes resultados demonstram que sistemas a base de estanho(IV) são muito promissores

em reações de esterificação e que os complexos sintetizados e testados apresentaram atividade catalítica significativa.

Pode-se sugerir que esse comportamento esteja relacionado ao efeito estéreo ou eletrônico dos grupos alquilas ($-\text{CH}_3$ e $-\text{C}_4\text{H}_9$) ligados ao Sn. De acordo com VILELA (2012), em reações de transesterificação, na presença de dois grupamentos $-\text{C}_4\text{H}_9$ observa-se uma menor atividade catalítica em relação ao complexo contendo dois ligantes $-\text{CH}_3$. Esse fato é corroborado no caso do catalisador contendo três grupos $-\text{C}_4\text{H}_9$, que se mostrou menos ativo. Nesse caso, devido à complexidade dos substratos (TAG, DAG e MAG), o efeito estéreo talvez possa ser o mais pronunciado.

Não foi possível estabelecer uma conclusão definitiva a respeito da influência dos diferentes ligantes carboxilatos presentes, quando se compara DBTDU com o DBTDL, pois esse último apresentou menor atividade que o TBTDU, o que não era esperado. Como esse catalisador foi adquirido comercialmente, acredita-se que possam existir impurezas que estejam influenciando esses resultados, o que não é o caso quando se emprega os compostos sintetizados nesse estudo.

Adicionalmente, vale mencionar que trabalhos envolvendo os complexos DMTDU, DBTDU e TBTU foram estudados recentemente por nosso grupo (VILELA, 2012) em reações de transesterificação. Os resultados mostraram que estas espécies também possuem atividade catalítica na metanólise do óleo de soja, apresentando conversões de aproximadamente 98 % para o DMTDU (VILELA, 2012).

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos e discutidos neste estudo mostraram que os catalisadores a base de estanho(IV), DBTDL, DBTO, e BTA, apresentaram atividade catalítica bastante satisfatória em reações de esterificação para obtenção de EMAGs. Dentre esses se destaca o BTA, com o qual foi possível obter-se conversões, em reações de esterificação, de aproximadamente 96% a 160 °C em apenas 4 horas de reação.

Pôde-se observar também que o BTA apresentou atividade significativa em reações simultâneas de esterificação/transesterificação e em reações de hidrólise de TAG, abrindo uma perspectiva para obtenção de EMAGs a partir de matéria primas de baixo custo através de processos operacionais mais simples. Por exemplo, considerando uma mistura de AG:TAG de 70:30, são necessários apenas 3 a 4 horas de reação, a 160 °C para obtenção de aproximadamente 96 % de EMAGs.

Os complexos sintetizados - a fim de avaliar a influência da presença de diferentes ligantes coordenados ao centro metálico - DMTDU, DBTDU e TBTU, também apresentaram atividade catalítica satisfatória frente às reações de esterificação de AG para obtenção de EMAGs. A ordem de reatividade observada foi DMTDU>DBTDU>TBTU, sugerindo que esse comportamento esteja relacionado ao efeito estérico ou eletrônico dos grupos alquilas (-CH₃ e -C₄H₉).

PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

6 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Ancorar o centro metálico ativo de estanho(IV) em um suporte adequado, a fim de obter um catalisador heterogêneo, que permita sua recuperação e reuso.
- Testar novos compostos a base de estanho(IV) em reações simultâneas de esterificação/transesterificação e hidroesterificação.

REFERÊNCIAS

ABREU, F. R.; ALVES, M. B.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; EINLOFT, S.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A.Z.; New metal catalysts for soybean oil transesterification. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 6, p. 501-604, 2003.

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of brazilian vegetable oils with different alcohol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 209, p. 29-33, 2004.

ABREU, F. R.; ALVES, M. B.; MACÊDO, C. C.S.; ZARA, L. F.; SUAREZ, P. A. Z.; J. New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 227, p. 263–267, 2005.

ANP – Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis. Lei Nº 11.097, De 13.1.2005 - DOU 14.1.2005. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>> Acesso em: 10 maio 2012.

ANP – Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis. Resolução Nº 14, De 11.5.2012 - DOU 18.5.2012. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>> Acesso em: 10 jul. 2012.

ANP – Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis. Boletim mensal de biodiesel, maio de 2012. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>> Acesso em: 02 ago. 2012.

ANP – Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis. Boletim mensalde biodiesel, junho de 2012. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>> Acesso em: 02 ago. 2012.

ANP – Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis. Resolução CNPE Nº 6, de 16.9.2009 – DOU 26.10.2009. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 30 jan. 2011.

ALLINGER, N. **Química Orgânica**. Tradução da 2ª edição americana. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois S. A, P. 961, 1978.

ALVES, M. B., MEDEIROS, F. C. M., SUAREZ, P. A. Z. Cadmium Compounds as Catalysts for Biodiesel Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 7176–7182, 2010.

ALVES, M. B., SUAREZ, P. A. Z.; Desenvolvimento Catalítico para Produção de Biodiesel apartir de matérias primas com alto teor de ácidos-graxos. Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília – Brasília/DF, 2011.

ARANDA, D. A. G.; ENCARNAÇÃO, A. P. G.; Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, uma Avaliação Econômica. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro/RJ, 2008.

BEN – BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL 2012 (ano base 2011), Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/>> Acesso em: 05 jul. 2012.

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

BARBOSA, D. C., SERRA, T. M., MENEGHETTI, S. M. P., MENEGHETTI, M. R.; Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils. **Journal Elsevier Fuel**, v. 89, p. 3791-3794, 2010.

BARCZA, M. V. Esterificação. Processos Químicos Industriais III – PQI III. Disponível em: <<http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/Esterificacao.pdf>> Acesso em: fev. 2011.

BINKLEY, J. S., POPLE, J. A., HEHRE, W. J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 21. Small Split-Valence Bases Sets for. First-Row Elements. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, p. 939-947, 1980.

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. **Applied Catalysis A: General**, v. 351, p. 24–28, 2008.

BRITO, Y. C., FERREIRA, D. A. C., FRAGOSO, D. M. A., MENDES, P. R., OLIVEIRA, C. M. J., MENEGHETTI, M. R., MENEGHETTI, S. M. P.; Simultaneous conversion of triacylglycerides and fatty acids into fatty acid methyl esters using organometallic tin(IV) compounds as catalysts. **Journal Applied Catalysis A: general**, v. 443-444, p. 202-206, 2012.

BURALI, J.B. Aquecimento Global: o clima de extremos. XIV Conosur & XII Eneri, Disponível em: <<http://www.faap.br/conosureneri/pdf/cetag2.pdf>>. 1, 2, 2008. Acesso em: 14 jul. 2011.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P.; **Organic Chemistry**, 1^a ed., Oxford University Press, 2000.

CHAVANNE, G.; Patente Belga, BE 422, 877, 1937 (CA 1938, 32, 4313).

DWAN'ISA, J. P. L.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T., Biobased Polyurethane and Its Composite with Glass Fiber”, **Journal of Materials Science**, v. 39(6), p. 2081-2087, 2004.

DA SILVEIRA, B. A. N.; ALVES, M. B.; LAPIS, A. A. M.; NACHTIGALL, F. M.; EBERLIN, M. N.; DUPONT, J.; SUAREZ, P. A. Z.; 1-n-Butyl-3-methylimidazolium tetrachloro-indate (BMI-InCl₄) as a media for the synthesis of biodiesel from vegetable oils. **Journal of Catalysis**, v. 249, p. 154–161, 2007.

DOBBS, K. D., HEHRE, W. J.; Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds 4. Extended basis sets for third-and fourth-row, main-group elements. **Journal of Computational Chemistry**, v. 7, p. 359-378, 1986, Article first published online: 1 SEP 2004.

DOBBS, K. D., HEHRE, W. J.; Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds 5. Extended basis sets for first-row transition metals. **Journal of Computational Chemistry**, v. 8, p. 861-879, 1987, Article first published online: 7 SEP 2004.

FARRUGIA, L. J., XRDIF: simulation of X-ray diffraction patterns. **Journal Applied Crystallography**, v. 30, p. 565-566, 1997.

FAZENDA, J. M. R.; **Tintas e Vernizes - Ciência e Tecnologia**, 2^a ed., Abrafati, São Paulo, 1995.

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

GOLDEMBERG, J.; Biomassa e Energia. **Química Nova**, v. 32, p. 582-587, 2009.

GOMES, M. M. da R.; Produção de Biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo residual de peixe. Tese Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro/RJ, 2009.

GORDON, M. S., BINKLEY, J. S., POPLE, J. A., PIETRO, W. J., HEHRE, W. J.; Self-consistent molecular-orbital methods. 22. Small split-valence basis sets for second-row elements. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, p. 2797-2803, 1982.

GRANOVSKY, A. A., Firefly Version 7.1.G, Disponível em: <<http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>>, 1994. Acesso em: jun. 2012.

KNOTHE, G.; **Manual de Biodiesel**, ed. Bluncher, São Paulo, 2007.

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. **Journal Catalysis Today**, v. 87, p. 139-144, 2003.

LIMA, F. D.; LEITE, A. K. C.; DIAS, F. P.; MALVEIRA, J. de Q. M.; Esterificação seguida de transesterificação de óleo de vísceras de tilápia para produção de biodiesel. Disponível em: <<http://www.ot.ufc.br/portal02>>. Acesso em: 03 jul. 2012. Fortaleza/CE, 2009.

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

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G.; Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5353-5363, 2005.

MATTEL, L. F.; **Programa Nacional para Produção e uso do Biodiesel no Brasil**, v. 2, Florianópolis/SC, 2008.

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. **Journal Applied Catalysis A**, v. 365, 105–109, 2009.

MENEGHETTI, S. P. M.; MENEGHETTI, M. R.; SERRA, T. M.; BARBOSA, D. C.; WOLF, C. R.; Biodiesel Production from Vegetable Oil Mixtures: Cottonseed, Soybean, and Castor Oils. *Energy Fuels*. **Journal American Chemical Society**, v. 21, p.3746-3747, 2007.

MENEGUETTI, S. M. P., MENEGHETTI, M. R., BRITO, Y. C., DA SILVA, J. P. V., FERREIRA, D. A. C., MENDONÇA, D. R.; Desenvolvimento de catalisadores de estanho (IV) para produção de biodiesel. **Revista Biodieselbr**, jun/jul 2011.

MONTEIRO, R. S.; SANTOS, R. T. P.; MONTEIRO, N. J.; ARANDA, D. A. G.; biodiesel metílico e etílico de palma sobre ácido níobico. **Anais 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, n. 3, 2005.

MORETTO, E.; FETT, R.; **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**, v. 1, ed. Varela, São Paulo, 1998.

MUHAMMAD, N.; SHAH, A.; REHMAN, Z.; SHUJA, S.; ALI, S.; QURESHI, R.; MEETSMA, A.; TAHIR, M. N.; Organotin(IV) 4-nitrophenylethanoates: Synthesis, structural characteristics and intercalative mode of interaction with DNA. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 694, p. 3431–3437, 2009.

NAKAMOTO, K.; Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5th ed. Part B: **Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry**, 1997.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P.; Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química Nova na Escola**, n. 28, p. 3-4, 2008.

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

PIETRO, W. J., FRANCL, M. M., HEHRE, W. J., DEFREES, D. J., POPLE, J. A., BINKLEY, J. S.; Self-consistent molecular orbital methods. 24. Supplemented small split-valence basis sets for second-row elements. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, p. 5039-5048, 1982.

POUSA, G. P.de A. G.; Avaliação do desempenho de óxidos metálicos em reações de esterificação de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja para a produção de biodiesel. Dissertação apresentada a Universidade de Brasília. Brasília, 2007.

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA, Casa Civil – Subchefia para assuntos jurídicos; **lei nº 11.097**, de 13 de janeiro de 2005. Art. 6º inciso XXIV.

PROTOCOLO DE QUIOTO; A convenção sobre mudança no clima; C & T Brasil. Disponível em: <<http://www.mct.gov.br/>>. Acesso em: 23 maio 2012.

QUINTELLA; C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A., NETO, P. R. C.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C.; Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

RELATÓRIO DO IPCC/ONU, Novos cenários climáticos; Disponível em: <http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/syr/en/contents.html> Acesso em: 09 jun. 2011, Ecolatina, v. 3, 2007.

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

RATHMANN, R., BENEDETTI, O.; PLÁ J. A.; PADULA, A. D.; “Biodiesel: uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira?”, 2007. Disponível em: <www.biodiesel.gov.br%2Fdocs%2FArtigoBiodieselGINCOB-UFRGS.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2011.

REDA S. Y.; CARNEIRO, P. I. B., Óleos e gorduras: Aplicações e Implicações. **Revista Analytica**, n. 27, p.60-67, 2007.

ROSA, R. R. R.; FERREIRA, D. A. C.; NASCIMENTO, J. R.; COIMBRA, M. A.; WOLF, C. A.; MENEGHETTI, M. R.; ABREU, F. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; Obtenção de biodiesel utilizando complexos a base de estanho(IV). **Anais 3º C. Brasileiro de P&D**, 2005.

RAMOS, E., CAMPO, M.; Os benefícios da soja na alimentação. Disponível em: <http://www.ufpe.br/restaurante/index.php?option=com_content&view>. Acesso em: 21 maio 2012.

SANTOS, M. G. R. S.; MONTHÉ, C. G.; **Analytica**, v. 32, n. 56, p. 667-676, 2008.

SERRA, T. M.; Desenvolvimento de catalisadores a base de estanho(IV), para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos, via transesterificação e esterificação. 2010. Dissertação apresentada ao Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, 2010.

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**, v. 90, p. 2203-2206, 2011.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; WOLF, C. R.; Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v.30, n. 3, p. 667-676, 2007.

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**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

SCHMIDT, M. W., BALDRIDGE, K. K., BOATZ, J. A., ELBERT, S.T., GORDON, M. S., JENSEN, J. H., KOSEKI, S., MATSUNAGA, N., NGUYEN, K. A., SU, S., WINDUS, T. L., DUPUIS, M., MONTGOMERY, J. A.; General Atomic and Molecular Electronic Structure System. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, p. 1347-1363, 1993.

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

VILELA, J. P. S.; Avaliação do Efeito de Diferentes Ligantes, Presentes na Estrutura de Complexos de Estanho(IV), na Reação de Metanólise de Óleo de Soja. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas - Maceió/AL, 2012.

YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON NG, K.Y.; Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A**, v. 353, p. 203–212, 2009.

ANEXO

ANEXO A**PRODUÇÕES CIENTÍFICAS DOS ÚLTIMOS QUATRO ANOS****❖ Artigo publicado em revista científica:**

- ✓ Brito, Y. C., Ferreira, D. A. C., Fragoso, D. M A., Mendes, P. R., Oliveira, C. M. J., Meneghetti, M. R., Meneghetti, S. M. P.; Simultaneous conversion of triacylglycerides and fatty acids into fatty acid methyl esters using organometallic tin(IV) compounds as catalysts. *Journal Applied Catalysis A: general*, v. 443-444, p. 202-206, **2012**.

❖ Artigo técnico publicado em revista:

- ✓ Meneghetti, S. M. P., Meneghetti, M. R., Brito, Y. C., Da Silva, J. P. V., Ferreira, D. A. C., Mendonça, D. R.; Desenvolvimento de catalisadores de estanho (IV) para produção de biodiesel. *Revista BiodieselBR*, junho/julho de **2011**.

❖ Trabalhos publicados e apresentados em anais de congresso:

- ✓ Brito, Y. C.; Oliveira, C. M. J.; Mello, V. M.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Esterificação e transesterificação em presença de complexos de titânio e zircônio. *Anais do 7º Encontro norte nordeste e centro oeste de catálise – Regional I*, Salvador/BA, **2008**. (Pôster)
- ✓ Brito, Y. C.; Oliveira, C. M. J.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Esterificação de ácidos graxos de soja empregando catalisadores a base de estanho (IV). *Anais da 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ*, Fortaleza/CE, **2009**. (Pôster)

- ✓ Fragoso, D. M.de A.; Brito, Y. C; Oliveira, C. M. J.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Obtenção de biodiesel, com o emprego do catalisador ácido butilestanóico, pela rota de esterificação. VII Congresso Acadêmico da UFAL, Maceió/AL, **2010**. (Oral)
- ✓ Tavares, H. B.; Brito, Y. C.; Oliveira, C. M. J.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Emprego do catalisador ácido butilestanóico em reação de esterificação. Anais da 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, Águas de Lindóia/SP, **2010**. (Pôster)
- ✓ Brito, Y. C.; Santana, C. S. T.; Fragoso, D. M. de A.; Mendes, P. R.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Obtenção de biodiesel a partir de óleos e ácidos graxos de soja residuais utilizando o ácido butilestanóico como catalisador. Anais do 4^o Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel - 7^o Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Belo Horizonte/MG, **2010**. (Pôster)
- ✓ Brito, Y. C.; Tavares, H. B.; Oliveira, C. M. J.; Fragoso, D. M. de A.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Avaliação catalítica do ácido butilestanóico em reações de esterificação para obtenção de biodiesel. Anais do 4^o congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel - 7^o Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Belo Horizonte/MG, **2010**. (Pôster)
- ✓ Nunes, R. S.; Brito, Y. C.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Almeida, R. M. de; Efeito da temperatura de calcinação da dolomita na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol. Anais do 4^o Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel - 7^o Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Belo Horizonte/MG, **2010**. (Pôster)
- ✓ Santana, C. S. T.; Brito, Y. C.; Fragoso, D. M. de A.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Obtenção de biodiesel a partir de óleos e ácidos graxos

de soja residuais utilizando o ácido butilestanóico como catalisador. Anais do 8º Encontro de Catálise – Regional I, Natal/RN, **2010**. (Pôster)

- ✓ Brito, Y. C.; Oliveira, C. M. J.; Fragoso, D. M. de A.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Avaliação catalítica do ácido butilestanóico em reações de esterificação para obtenção de biodiesel. Anais do 8º Encontro de catálise – Regional I, Natal/RN, **2010**. (Pôster)
- ✓ Brito, Y. C.; Tavares, H. B.; Oliveira, C. M. J.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Emprego de catalisadores a base de estanho IV em reação de esterificação. XXII Congresso Iberoamericano de Catálise – CICAT, Viña Del Mar/Chile, **2010**. (Pôster)
- ✓ Brito, Y. C.; Silva, J. P. V. da; Oliveira, C. M. J.; Fragoso, D. M. de A.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Avaliação catalítica do dibutildiundec-10-enoato de estanho(IV) $(C_4H_9)_2SN(C_{11}H_{19}O_2)_2$ em reações de esterificação. Anais da 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ. Florianópolis/SC, **2011**. (Pôster)
- ✓ Brito, Y. C.; Oliveira, C. M. J.; Fragoso, D. M. de A.; Mendes, P. R.; Santana, C. S. T.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Estudo de catalisadores a base de estanho(IV) em reações de alcoólise de ácidos graxos (AG), triglicerídeos (TG) e mistura AG: TG. Anais da 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ. Florianópolis/SC, **2011**. (Pôster)
- ✓ Silva, J. P. V. da; Brito, Y. C.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Estudo de um Novo Catalisador de Estanho(IV) para Metanólise do Óleo de Soja: $n-Bu_2Sn(Und)_2$. Anais da 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ. Florianópolis/SC, **2011**. (Pôster)
- ✓ Fragoso, D. M. de A.; Brito, Y. C.; Oliveira, C. M. J.; Mendes, P. R.; Santana, C. S. T.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Esterificação de ácidos graxos de mamona em presença do catalisador a base de estanho (IV): ácido

- butilestanóico. Anais da 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ. Florianópolis/SC, **2011**. (Pôster)
- ✓ Mendes, P. R.; Brito, Y. C; Fragoso, D. M.de A.; Oliveira, C. M. J.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Emprego do Catalisador Ácido butilestanóico em Reações Simultâneas de Esterificação de Ácidos Graxos e Transesterificação de Triacilglicerídeos. VIII Congresso Acadêmico da UFAL, Maceió/AL, **2011**. (Oral)
 - ✓ Oliveira, C. M. J.; Brito, Y. C; Altino, F. M. R. S.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Estudo de catalisadores alternativos na obtenção de ésteres alquílicos por esterificação. VIII Congresso Acadêmico da UFAL, Maceió/AL, **2011**. (Oral)
 - ✓ Santana, C. S. T.; Brito, Y. C.; Oliveira, C. M. J.; Mendes, P. R; Fragoso, D. M. de A.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Obtenção de biodiesel a partir de triglicerídeos e ácidos graxos residuais (TGR e AGR), empregando um catalisador organometálico. Anais da 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ. Florianópolis/SC, **2011**. (Pôster)
 - ✓ Brito, Y. C.; Ferreira, D. A. C.; Moraes, S. F. de A., Melo, A. D. da F.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Análise teórica da aplicação do complexo Sn(II)-maltolato em reações de esterificação e transesterificação. Anais da 35^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ. Águas de Lindóia/SP, **2012**. (Pôster)
 - ✓ Brito, Y. C.; Santana, C. S. T.; Fragoso, D. M. de A.; Silva, J. P. V. da; Mendes, P. R.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Síntese de novos complexos a base de estanho(IV) com intuito de avaliar a atividade catalítica dos mesmos em reações de esterificação para obtenção de biodiesel. Anais do 5^o Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel - 8^o Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Salvador/BA, **2012**. (Pôster)

- ✓ Brito, Y. C.; Fragoso, D. M. de A.; Mendes, P. R.; Oliveira, C. M. J. de; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Determinação do potencial catalítico de três compostos a base de estanho IV em reações de esterificação e reações simultâneas de transesterificação/esterificação. Anais do 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel - 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Salvador/BA, **2012**. (Pôster)

- ✓ Fragoso, D. M. de A.; Brito, Y. C.; Mendes, P. R.; Santana, C. S. T. de; Oliveira, C. M. J. de; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Novas alternativas para produção de biodiesel a partir de ácidos graxos obtidos do óleo de mamona e de óleos residuais, utilizando compostos a base de estanho IV. Anais do 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel - 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Salvador/BA, **2012**. (Pôster)

- ✓ Melo, A. M. F. de; Brito, Y. C.; Santos, T. V. dos, C. S. T. de; Mendes, P. R.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Esterificação de ácidos graxos do óleo de soja, em presença de etanol, empregando catalisadores de zircônio e titânio. Anais do 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel - 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Salvador/BA, **2012**. (Pôster)

- ✓ Brito, Y. C.; Fragoso, D. M. de A.; Mendes, P. R.; Oliveira, C. M. J. de; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Avaliação catalítica de compostos a base de estanho(IV), em reações de esterificação e transesterificação (separadas e simultâneas) e de hidroesterificação. XXIII Congresso Iberoamericano de Catálise – CICAT, Santa Fé/Argentina, **2012**. (Oral)