



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

EMPREGO DE CATALISADORES DE ESTANHO(IV) EM
REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO:
OBTENÇÃO DE BIODIESEL

por

DANIEL RIBEIRO DE MENDONÇA

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas
para obtenção do grau de mestre.

**EMPREGO DE CATALISADORES DE ESTANHO(IV) EM
REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO:
OBTENÇÃO DE BIODIESEL**

DANIEL RIBEIRO DE MENDONÇA

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA COMO
PARTE DOS REQUISITOS PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE
EM ENGENHARIA QUÍMICA.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:	DESENVOLVIMENTO E PESQUISA DE PROCESSOS REGIONAIS
LINHA DE PESQUISA:	II. SISTEMAS ENERGÉTICOS E O MEIO AMBIENTE
ORIENTADOR: CO-ORIENTADOR:	PROFA. DRA. SIMONI M. P. MENEGHETTI PROF. DR. MARIO ROBERTO MENEGHETTI

MACEIÓ – AL
2008

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

- M539e Mendonça, Daniel Ribeiro de.
Emprego de catalisadores de estanho (IV) em reações de transesterificação :
obtenção de biodiesel / Daniel Ribeiro de Mendonça. – Maceió, 2008.
108 f. : il., tabs., graf.
- Orientadora: Simoni M. P. Meneghetti.
Co-Orientador: Mario Roberto Meneghetti.
Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de
Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2008.
- Bibliografia: f. 41-46.**
Apêndices: f. 47-59.
1. Transesterificação. 2. Complexo de Estanho (IV). 3. Biodiesel. 4. Óleo de
soja. 5. Óleo de mamona. I. Título.

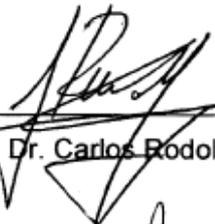
CDU: 66.097

**EMPREGO DE CATALISADORES DE ESTANHO IV EM
REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO:
OBTENÇÃO DE BIODIESEL**

por

DANIEL RIBEIRO DE MENDONÇA

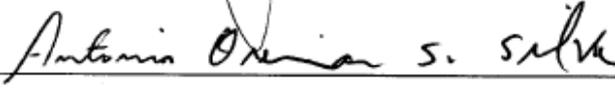
Dissertação defendida e julgada em sua forma final em 19 de fevereiro de 2008, pela comissão examinadora, para obtenção de título de Mestre em Engenharia Química.



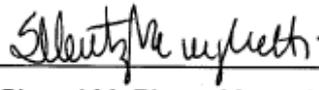
Prof. Dr. Carlos Rodolfo Wolf – ULBRA



Prof. Dr. – João Inácio Soletti – UFAL



Prof. Dr. – Antonio Osimar Sousa da Silva – UFAL



Profa. Dra. Simoni M. Plentz Meneghetti – UFAL (Orientadora)



Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti – UFAL (Orientador)

“Assim diz o Senhor: Não se glorie o sábio na sua sabedoria,
nem se glorie o forte na sua força;
não se glorie o rico nas suas riquezas,

Mas o que se gloriar, glorie-se nisto:
em me entender e me conhecer, que eu sou o SENHOR,
que faço beneficência, juízo e justiça na terra;
porque destas coisas me agrado, diz o SENHOR.”
(Jeremias 9:23 e 24)

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a atividade catalítica de quatro complexos metálicos exibindo caráter ácido de Lewis: dibutil diacetato de estanho, dibutil dilaurato de estanho, óxido de dibutil estanho e ácido butil estanóico. Estes catalisadores foram testados na alcoólise do óleo de soja e de mamona para a obtenção de uma mistura de ésteres de ácidos graxos, denominada biodiesel.

Nos experimentos de transesterificação dos óleos vegetais, as reações foram realizadas em dois tipos de equipamentos. O primeiro equipamento era composto de um reator de vidro acoplado a um condensador de refluxo. O segundo equipamento foi composto de um reator de aço inox, hermeticamente fechado, equipado com um manômetro e um controlador de temperatura. Em todos os experimentos de transesterificação realizados o uso do reator aço inox mostrou-se mais vantajoso frente ao reator de vidro com condensador de refluxo.

A alcoólise dos triglicerídeos também foi desenvolvida em condições mais enérgicas de reação. As reações foram realizadas em temperaturas que variaram entre 80 °C e 150 °C. Observou-se que o aumento da temperatura geralmente favorece o aumento no rendimento da reação.

Em outra etapa deste trabalho a transesterificação do óleo de soja foi realizada empregando-se os álcoois metílico, etílico, isopropílico, butílico e isobutílico. Os efeitos dos diversos tipos de álcoois no rendimento final da reação foram observados e avaliados. Destacaram-se nesses experimentos os altos rendimentos obtidos com os álcoois de cadeias longas (butanol e isobutanol) quando comparados com os álcoois convencionais (metanol e etanol).

Por fim, o uso de complexos metálicos a base de estanho(IV) mostrou-se promissor na reação de transesterificação de óleos vegetais visando a obtenção de biodiesel. Os dados relativos aos experimentos, a discussão dos resultados e as conclusões estão descritas nessa dissertação.

Palavras-chave: Transesterificação, Complexos de estanho(IV), Biodiesel, Óleo de soja, Óleo de mamona.

ABSTRACT

In this work we have investigated the catalytic activity of four metal complexes which exhibit Lewis acid character: dibutyltin diacetate, dibutyltin dilaurate, butylstannoic acid and di-*n*-butyl-oxo-stannane. With the aim to obtain a mixture of fatty acid esters, called biodiesel, these catalysts have been tested in alcoholysis of soybean and castor oils.

Transterification experiments of the vegetable oils have been carried out using two types of apparatus. The first was a glass reactor connected to a reflux condenser. The second was a pressurized container (inoxidable steel reactor), containing a manometer and a temperature controller. In all transterification experiments carried out, the use of the steel reactor were more efficient face to the analogous reactions carried out with the glass reactor.

The alcoholysis were also carried out in more severe conditions. The reactions were carried out at higher temperatures, from 80 to 150°C. It was observed that the reaction yield increases, increasing the reaction temperature.

In a second stage of this work, the transesterification reaction of the soybean oil was carried out employing methylic, ethylic, *iso*-propylic, *n*-butylic and *iso*-butylic alcohols. The effect of the different type of alcohols in the reaction yield were evaluated. It was remarked that higher yields were obtained with long chain alcohols (butanol and isobutanol) which were similar to that observed with conventional ones (methanol and ethanol).

Finally, the use of metal complexes of tin(IV) as catalysts for transterification reactions of vegetable oils to obtain biodiesel seems to be very promising. The experimental data, discussions, and conclusions are described on this dissertation.

Key-words: Transesterification, Tin(IV) complexes, Biodiesel, Soybean oil, Castor oil

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Obtenção de combustíveis líquidos a partir de ácidos graxos e triglicerídeos	2
Figura 2. Ciclo do gás carbônico do diesel fóssil e do biodiesel	4
Figura 3. Reação global de transesterificação de triglicerídeos	5
Figura 4. Etapas da transesterificação dos triglicerídeos	6
Figura 5. Cinética da transesterificação de triglicerídeos	7
Figura 6. Mecanismo da transesterificação de óleos vegetais catalisada por base	10
Figura 7. Reação de uma base com um mono-álcool	10
Figura 8. Reação de hidrólise de ésteres de ácidos graxos e reação de saponificação de ácidos graxos.	11
Figura 9. Reação do carbonato de potássio com o álcool	11
Figura 10. Mecanismo da transesterificação de óleos vegetais catalisada por ácido	12
Figura 11. Estrutura química de catalisadores do tipo $\text{Sn}_4\text{R}_8\text{O}_2\text{X}_2\text{Y}_2$ empregados na transesterificação e esterificação para produção de polímeros.	13
Figura 12. Esterificação do ácido Benzóico catalisada pelo complexo óxido de dimetilestanho	16
Figura 13. Ciclo catalítico proposto para o complexo $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	17
Figura 14. Reator de vidro acoplado a um condensador de refluxo - RVCR	20
Figura 15. Reator pressurizado de aço inoxidável (vaso de pressão) – RP	20
Figura 16. Sinais de prótons detectados pela espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio	23
Figura 17. Espectro Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio de uma reação de transesterificação de triglicerídeos em andamento	23
Figura 18. Espectro da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio de uma amostra do biodiesel de soja empregado como padrão em análises de cromatografia gasosa	24
Figura 19. Espectro da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio de uma amostra de óleo de mamona empregado como padrão em análises	

de cromatografia gasosa	25
Figura 20. Espectro da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio de uma amostra do biodiesel de mamona empregado como padrão em análises de cromatografia gasosa	25
Figura 21. Cromatograma de uma amostra do biodiesel de soja empregado como padrão em cromatografia gasosa	27
Figura 22. Cromatograma de uma amostra do biodiesel de mamona empregado como padrão em cromatografia gasosa	28
Figura 23. Rendimento em FAMES (%) na metanólise do óleo de soja na presença de catalisadores de estanho(IV)	30
Figura 24. Rendimento em FAMES (%) obtidos pela metanólise do óleo de soja empregando-se dois diferentes tipos de reatores: RVCR e RP	32
Figura 25. Rendimento em FAMES (%) através da metanólise do óleo de soja usando o RP a 120 °C e 150 °C	35
Figura 26. Ácido ricinolêico (Ácido 12-hidroxi- <i>cis</i> -octadec-9-enóico)	41
Figura 27. Grupamentos carbonila em diversos tipos de compostos	54
Figura 28. Ataque nucleofílico	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.	18
Tabela 2. Características dos óleos de soja e de mamona	19
Tabela 3. Composição química e nomenclatura comercial dos catalisadores a base de estanho(IV) empregados nesse trabalho	29
Tabela 4. Rendimentos do dibutil diacetato de estanho e dibutil dilaurato de estanho nos sistemas com RP e RVCR	34
Tabela 5. Transesterificação do óleo de soja usando diversos álcoois.	38
Tabela 6. Metanólise do óleo de mamona utilizando catalisadores e temperaturas diferentes	42
Tabela 7. Ácidos graxos presentes nos óleos de mamona e de soja	43

LISTA DE ABREVIações

FAMEs - *Fatty acid methyl esters* – Ésteres metílicos de ácidos graxos

FAEEs - *Fatty acid ethyl esters* – Ésteres etílicos de ácidos graxos

BTA - *Butylstannoic acid* - Ácido butilestanóico

DBTO - *Dibutyltin oxide* - Óxido de Dibutilestanho

DBTDL - *Dibutyltin dilaurate* - Dibutil dilaurato de estanho

DBTDA - *Dibutyltin diacetate* - Dibutil diacetato de estanho

rpm – Rotações por minuto

R – Rendimento em FAMEs ou FAEEs

LISTA DE ANEXOS

Anexo A – Grupo carbonila, alquila, arila e ataque nucleofílico	54
Anexo B – Fórmulas estruturais dos complexos a base de estanho(IV) e dos álcoois empregados nos experimentos	55
Anexo C – Mudanças de estado a volume constante	57
Anexo D – Mudanças de estado a pressão constante	59

SUMÁRIO

1 – O Biodiesel	1
2 – A reação de transesterificação	5
3 – Catalisadores empregados na transesterificação de óleos vegetais	8
3.1 – Ácidos e bases de Brønsted como catalisadores para a reação de transesterificação de triglicerídeos	9
3.2 - Emprego de complexos com caráter ácido de Lewis na transesterificação de óleos vegetais	12
3.2.1 – Proposta de mecanismos reacionais para os complexos de estanho(IV) nos sistemas catalíticos	15
4 – Parte experimental	18
4.1 – Reagentes	18
4.2 – Caracterização dos óleos	19
4.3 – Reatores	19
4.4 – Reações de transesterificação e tratamento dos produtos obtidos	20
4.4.1 – Experimentos catalíticos	20
4.4.2 – Síntese do biodiesel padrão de soja para uso na cromatografia gasosa	21
4.4.3 – Síntese do biodiesel padrão de mamona para uso em cromatografia gasosa	22
4.5 - Procedimentos analíticos	22
4.5.1 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio	22
4.5.2 – Cromatografia gasosa	26
4.5.3 – Preparo da solução do padrão interno trioctanoato de glicerila	26
4.5.4 - Preparo das amostras para injeção no cromatógrafo	26
5 – Resultados e discussões	29
5.1 – Atividade catalítica do dibutil diacetato de estanho(IV)	29
5.2 – Reator de vidro acoplado ao condensador de refluxo (RVCR) x reator pressurizado (RP)	31

5.3 - Reator pressurizado e temperaturas elevadas: otimização das condições reacionais	35
5.4 – Influência do tipo de álcool no rendimento	37
5.5 – Transesterificação metílica do óleo de mamona	41
6 – Conclusão	45
7 – Perspectivas	46
8 – Referências	47
9 – Anexos	54

1 – O BIODIESEL

Com exceção da hidroeletricidade e da energia nuclear, a maior parte da energia consumida no mundo vem do petróleo, carvão mineral e gás natural. Esses últimos, chamados de combustíveis fósseis, são recursos limitados, e prevê-se seu esgotamento durante esse século. Assim, buscar uma fonte alternativa de energia é de vital importância (MA e HANNA, 1999 e SCHUCHARDT et al., 2004). Os biocombustíveis são combustíveis produzidos a partir da biomassa. Exemplos de biomassa são: o bagaço de cana, os óleos vegetais, a lenha, o carvão vegetal, resíduos agrícolas, lixo urbano, etc. A biomassa, assim como a energia dos ventos, do sol, das marés e das águas, é considerada uma fonte renovável de energia. Dentre as alternativas para substituir os combustíveis fósseis, destacam-se os biocombustíveis líquidos: os álcoois, derivados da cana-de-açúcar, da beterraba açucareira, do milho ou trigo, em motores ciclo Otto; e os óleos vegetais, modificados ou não, em motores ciclo Diesel (PARENTE et al., 2003). Os óleos vegetais ou gorduras animais, usados ou não, passaram a ser utilizados como matéria-prima para a obtenção de sucedâneos do diesel fóssil (MCLEAN et al. 2003 e GUO e LEUNG, 2006).

As principais transformações de óleos, gorduras ou ácidos graxos, em compostos que possam ser usados como biocombustíveis, estão ilustradas na Figura 1. O processo de craqueamento ou pirólise de óleos, gorduras e ácidos graxos, mostrado de forma genérica nas reações (i) e (ii) da Figura 1, ocorre em temperaturas acima de 350°C, na presença ou ausência de catalisador. No craqueamento a quebra das moléculas leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. A segunda rota para transformar triglicerídeos em combustível é a transesterificação, ilustrada na reação (iii) da Figura 1, que envolve a reação destes com mono-álcoois de cadeias curtas em presença de um catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos. Outra rota é aquela conhecida por esterificação (reação (iv) da Figura 1), na qual um ácido graxo reage com um mono-álcool de cadeia curta, também na presença de catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

Os ésteres resultantes da transesterificação e esterificação têm características semelhantes às do óleo diesel obtido do refino do petróleo. Assim, o biocombustível obtido a partir dessas rotas foi chamado de biodiesel (SANT'ANNA, 2003). "Bio" significa que ele é uma fonte renovável e biológica (em contraste ao tradicional combustível diesel vindo do petróleo); "diesel" refere-se ao seu uso em motores diesel. Como um combustível alternativo, o biodiesel pode ser usado puro ou misturado com o óleo diesel do petróleo (ZHANG et al.,2003A).

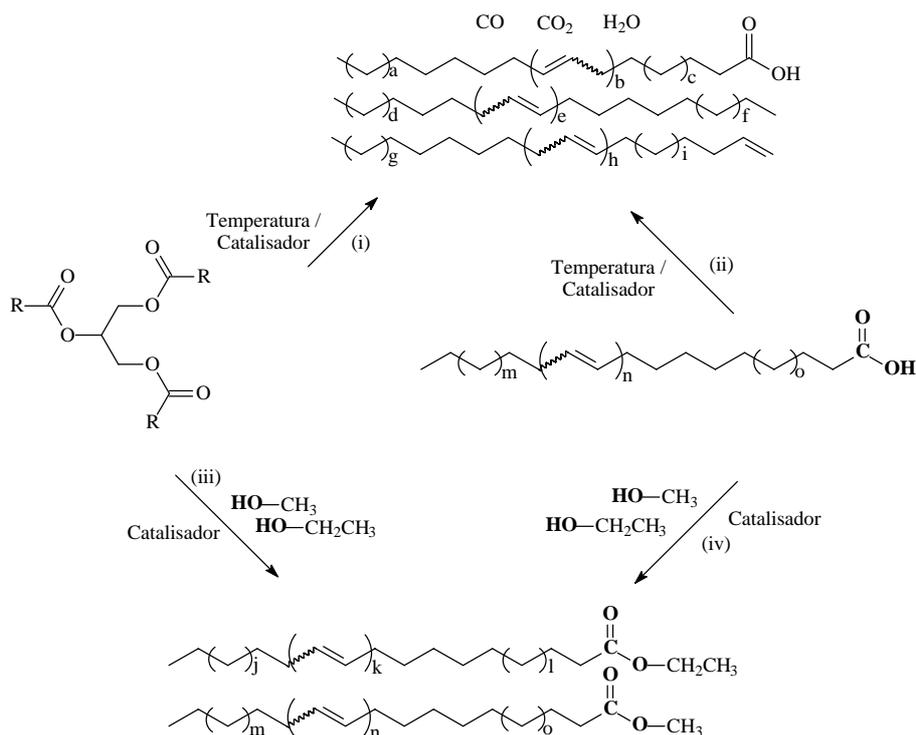


Figura 1. Obtenção de combustíveis líquidos a partir de ácidos graxos e triglicerídeos pelas reações de (i) craqueamento de óleos ou gorduras; (ii) craqueamento de ácidos graxos; (iii) transesterificação de óleos ou gorduras e (iv) esterificação de ácidos graxos. Note que as equações não estão balanceadas (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

Em nosso contexto atual o biodiesel apresenta as seguintes vantagens gerais:

- (1) é uma alternativa ao óleo diesel proveniente do petróleo, reduzindo assim, a dependência e preservando as reservas de petróleo;
- (2) é um combustível derivado de recursos renováveis;

(3) contribui para a redução do efeito estufa, uma vez que as plantas oleaginosas cultivadas necessitam do CO₂ da atmosfera para realizar a fotossíntese, conforme a Figura 2 (ROTHERBERG, 2006);

(4) reduz as emissões tóxicas, com exceção dos óxidos de nitrogênio (NO_x), o que é muito vantajoso em áreas ambientais sensíveis, como por exemplo, grandes cidades e espaços confinados. E pelo fato de estar isento ou conter somente traços de enxofre, o biodiesel não causa emissões de SO_x (ERHAN, 2005);

(5) é um combustível não-tóxico e biodegradável, beneficiando reservatórios, lagos, vida marinha e outros lugares sensíveis ambientalmente;

(6) permite o desenvolvimento de uma nova estrutura agrícola incrementando, conseqüentemente, a economia rural. Somando-se a isso existe a possibilidade da utilização dos co-produtos agrícolas, os quais agregam maior valor à cadeia produtiva (VICENTE et al., 2004);

(7) apresenta um alto ponto fulgor (*Flash Point*), permitindo o transporte, manuseio e estoque seguros;

(8) é um excelente lubrificante, fato que está ganhando importância com o advento do petrodiesel com baixo teor de enxofre, que tem lubricidade muito reduzida. Adicionando o biodiesel em baixas quantidades a lubricidade do petrodiesel é restabelecida;

(9) pode ser produzido a partir de uma grande variedade de fontes. Nesse aspecto, podemos ressaltar o grande número de espécies de plantas oleaginosas, cuja escolha depende muito da vocação agrícola regional (KNOTHE et al., 2005). Além disso, óleos com alto teor de ácidos graxos livres, usados ou não, podem ser empregados como matéria-prima. Por exemplo, o óleo de fritura utilizado em cocções de alimentos pode ser aproveitado para a produção de biodiesel evitando o descarte e a poluição de recursos hídricos.

(11) contribui para a fixação do homem no campo (PARENTE, 2003);

Nesse contexto, o biodiesel produzido a partir da transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais vem ao encontro da necessidade, cada vez maior, de suprimento de energia renovável no mundo. Apesar da transesterificação já ser conhecida e estudada amplamente, faz-se necessária a contínua investigação das particularidades dessa reação quando emprega-se novas e diferentes matérias-primas, álcoois e catalisadores; de modo que,

2 – A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação é uma reação que ocorre entre um éster e um álcool em presença de catalisadores. Quando ela ocorre entre óleos vegetais ou gorduras animais (triglicerídeos) e álcoois é produzida uma mistura de monoésteres alquílicos (KNOTHE et al., 2005). A transesterificação é uma reação de equilíbrio e ocorre essencialmente pelo contato entre os reagentes. Como pode-se observar na Figura 3, a estequiometria da reação global de transesterificação requer três mols de álcool e um mol de triglicerídeo para produzir três mols de ésteres de ácidos graxos e um mol de glicerol. A mistura destes ésteres de ácidos graxos é denominada biodiesel. O glicerol gerado nessa reação é considerado um co-produto, devido a sua importância industrial (SCHUCHARDT et al.,2004).

A reação de transesterificação dos óleos vegetais ou das gorduras animais é também chamada de alcoólise. Metanólise é o termo empregado para a transesterificação em que se utiliza o metanol como álcool reagente. Igualmente, o termo etanólise é usado quando o etanol é o agente de alcoólise. Os produtos formados na metanólise e na etanólise são denominados ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) e ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEEs), respectivamente.

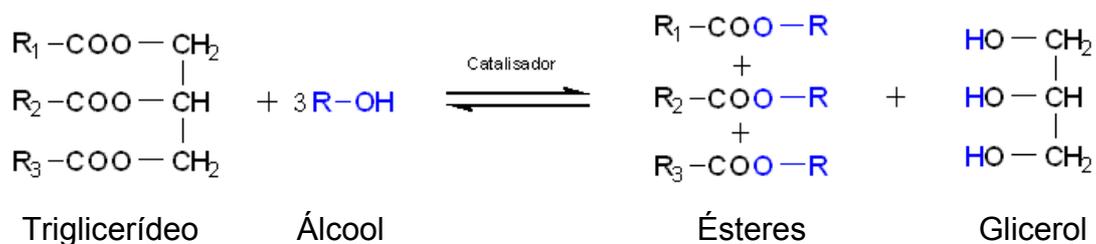


Figura 3. Reação global de transesterificação de triglicerídeos (SCHUCHARDT et al.,2004).

Sendo a transesterificação uma reação reversível, logo ela tende a um equilíbrio após um determinado tempo. Assim, normalmente é empregado um excesso de álcool reagente para que o equilíbrio da reação seja deslocado na direção dos produtos da reação, promovendo, por conseqüência, um aumento no rendimento de monoésteres.

A Figura 4 apresenta a transesterificação de um triglicerídeo com um álcool. Essa reação ocorre em três etapas consecutivas e reversíveis. Na primeira etapa (1) o triglicerídeo reage com uma molécula de álcool formando um diglicerídeo e a primeira molécula de éster, que são liberados na mistura reacional. Na segunda etapa (2) o diglicerídeo formado na primeira etapa reage com outra molécula de álcool formando uma molécula de monoglicerídeo e uma segunda molécula de éster. Após isso, ocorre a terceira etapa (3) da transesterificação, que é a reação do monoglicerídeo (formado na segunda etapa) com mais uma molécula de álcool. Esta reação produz uma molécula de éster e uma molécula de glicerol. Os diglicerídeos e os monoglicerídeos são considerados produtos intermediários. Os ésteres (biodiesel) e o glicerol são os produtos principais. Depois da transesterificação de triglicerídeos, os produtos podem ser uma mistura de ésteres, glicerol, álcool, catalisador, triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos (MA e HANNA, 1999).

A Figura 5 nos mostra um exemplo da cinética de uma transesterificação do óleo de soja com o álcool metílico (DIASAKOU et al.,1998). Note que à medida que o óleo de soja (triglicerídeo) é consumido (conversão) ocorre a formação de diglicerídeos, monoglicerídeos e ésteres metílicos (biodiesel).

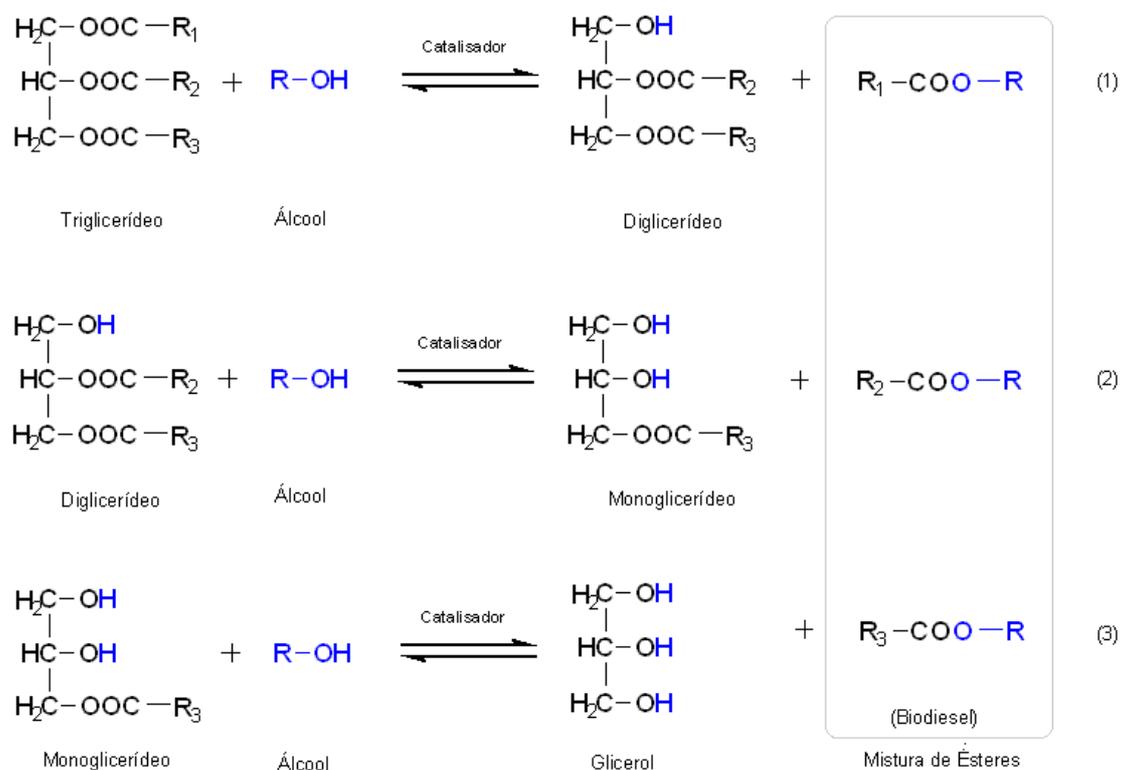


Figura 4. Etapas da transesterificação dos triglicerídeos (MA e HANNA, 1999 - adaptado).

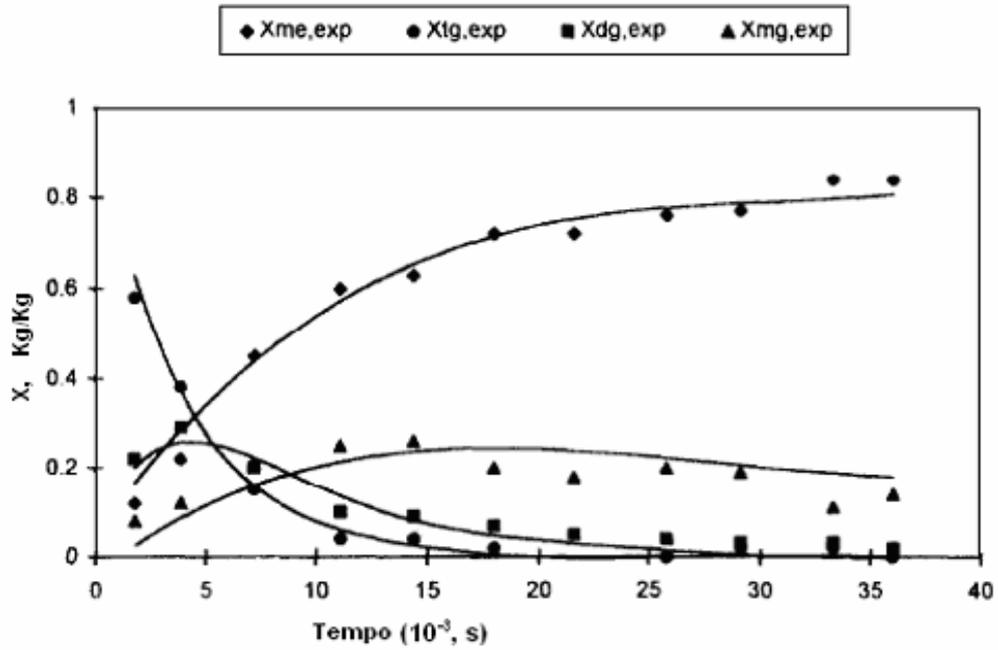


Figura 5. Cinética da transesterificação de triglicerídeos (DIASAKOU et al.,1998). Xme = , Xtg, Xdg, Xmg são as frações mássicas dos ésteres metílicos, triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos, respectivamente.

3 – CATALISADORES EMPREGADOS NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

A reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais ocorre normalmente na presença de um catalisador. Porém, em condições extremas a transesterificação pode se desenvolver sem a presença dessas substâncias. Catalisadores são espécies químicas que alteram a velocidade das reações químicas para atingir o equilíbrio, provendo um caminho molecular diferente (um mecanismo), para a reação. Normalmente os catalisadores são referidos como aquelas substâncias que aumentam a velocidade de reação, embora, eles possam tanto acelerar quanto desacelerar a formação de uma espécie de produto em particular. Um catalisador afeta apenas a velocidade de uma reação; ele não afeta o equilíbrio (FOGLER, 2002).

Assim, vários estudos têm sido realizados buscando-se catalisadores que sejam ativos para a transesterificação de triglicerídeos. É importante que um catalisador além de apresentar altas conversões em ésteres de ácidos graxos, possa realizar isso em tempos reduzidos de reação. Além da alcoólise de triglicerídeos ser tecnicamente viável, a produção de biodiesel também precisa ser economicamente atrativa frente a produção de outros combustíveis. Nesse aspecto de viabilidade econômica, o tipo de catalisador empregado no processo produtivo influencia no custo final do produto. Assim os custos relativos ao processo de separação e purificação dos produtos e o tratamento dos efluentes gerados no fim do processo são dependentes das propriedades apresentadas pelo catalisador empregado no processo de produção (ZHANG et al., 2003A e 2003B).

Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são os tipos como ácidos e as bases de Brønsted. Além dessas espécies, as enzimas têm sido estudadas na alcoólise de triglicerídeos e ácidos graxos. Existe uma ampla literatura científica abordando o emprego dessas três espécies químicas como catalisadores (MADRAS et al., 2004, OLIVEIRA et al., 2004, VICENTE et al., 2004, LEUNG E GUO, 2006, MENEGHETTI et al., 2006B e ROYON et al., 2007). Uma breve exposição será feita sobre os ácidos e bases de Brønsted no item 3.1 . Outras espécies químicas que têm sido investigadas mais recentemente na transesterificação de óleos vegetais, são as que possuem caráter ácido de Lewis, particularmente os complexos a base de estanho(IV). Esses tipos de

catalisadores serão apresentados no item 3.2, juntamente com outros compostos de estanho, e complexos metálicos apresentados pela literatura científica.

3.1 – ÁCIDOS E BASES DE BRÖNSTED COMO CATALISADORES PARA A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS

Os ácidos e bases de Brønsted largamente empregados como catalisadores na reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais são: ácidos sulfúrico, fosfórico e clorídrico; e os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou potássio. As transesterificações catalisadas por bases ocorrem mais rapidamente que as transesterificações catalisadas por ácidos. Elas, além de serem as mais comuns comercialmente, ocorrem sob condições mais brandas. Por esse motivo, junto ao fato de que os catalisadores alcalinos são menos corrosivos que os compostos ácidos, os processos industriais geralmente preferem catalisadores básicos. Contudo, se o óleo possuir um alto teor de ácidos graxos livres ou uma grande quantidade de água presente, o emprego de catalisadores ácidos são desejáveis (VICENTE et al., 2004, KNOTHE et al., 2005 e DALAI, 2007).

O mecanismo da transesterificação, catalisada por base, dos óleos vegetais é mostrado na Figura 6. A primeira etapa é a reação da base com o álcool, produzindo um alcóxido e o catalisador protonado. O ataque nucleofílico (Anexo A) do alcóxido ao grupo carbonila do triglicerídeo gera um intermediário tetraédrico (etapa 2), dos quais o alquil éster e o ânion correspondente do diglicerídeo são formados (etapa 3). Após desprotonar o catalisador (etapa 4), este está agora pronto para reagir com uma molécula de álcool, iniciando novamente o ciclo catalítico. Diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelos mesmos mecanismos formando uma mistura de alquil ésteres e glicerol (MA e HANNA, 1999, SCHUCHARDT et al., 2004).

Alcóxidos de metais alcalinos, como por exemplo o metóxido de sódio (CH_3ONa), são os catalisadores mais ativos, dando uma alta conversão (> 98 % em condições de metanólise) em um curto espaço de tempo (30 min), mesmo se eles forem usados em baixa concentração (0,5 mol %). Hidróxidos de metais alcalinos (KOH e NaOH) são mais baratos que os alcóxidos

metálicos, mas são menos ativos. Contudo, os hidróxidos de sódio e de potássio são uma boa alternativa, sendo que estes dois catalisadores podem dar as mesmas altas conversões de óleos vegetais só pelo acréscimo na concentração do catalisador para 1 ou 2 mol %.

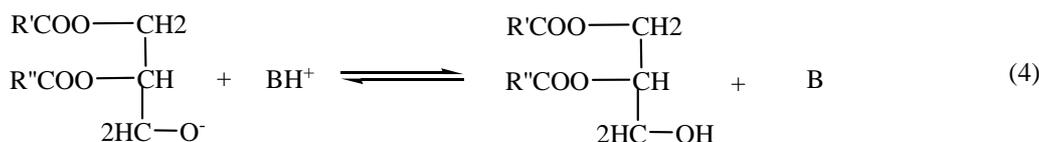
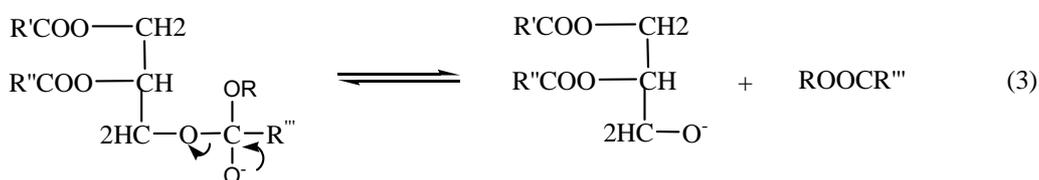
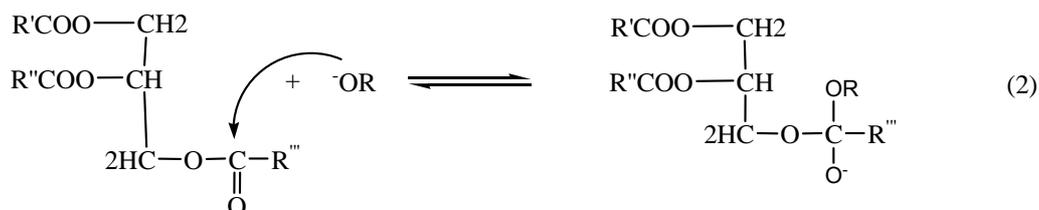
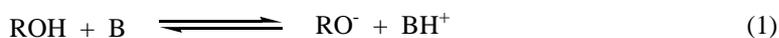


Figura 6. Mecanismo da transesterificação de óleos vegetais catalisada por base (SCHUCHARDT et al., 2004).

A Figura 7 mostra a reação de formação de um alcóxido a partir de um hidróxido com um álcool. Essa reação entre o álcool e a base tem o inconveniente de formar uma molécula de água para cada molécula de alcóxido formado (VICENTE et al., 2004, KNOTHE et al., 2005).

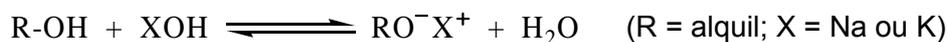
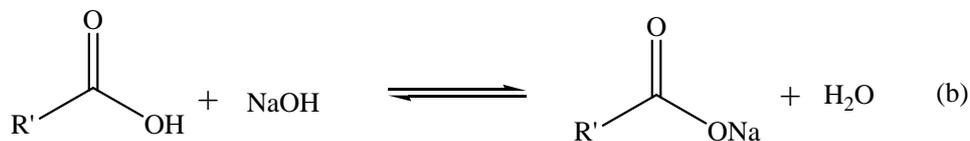
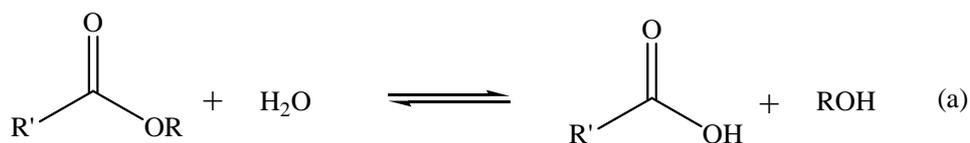


Figura 7. Reação de uma base com um mono-álcool (KNOTHE et al., 2005).

A presença de água dá origem à hidrólise de alguns ésteres produzidos (Figura 8a), com a conseqüente formação de sabão (Figura 8b). Essa reação de saponificação é indesejável e reduz o rendimento da reação, dificultando consideravelmente a purificação dos ésteres e do glicerol devido à formação de emulsões (MENEGHETTI, 2006A).



R' = cadeia carbônica do ácido graxo
R = grupo alquil do álcool

Figura 8. (a) Reação de hidrólise de ésteres de ácidos graxos; (b) Reação de saponificação de ácidos graxos. (SCHUCHARDT et al.,2004)

Estudos foram realizados empregando-se o carbonato de potássio. Altas conversões de alquil ésteres de ácidos graxos foram obtidas e observou-se que o sistema não formou sabão. Isto pode ser explicado pela formação de bicarbonato ao invés de água o qual não hidrolisa os ésteres. Essa reação pode ser observada na Figura 9, logo abaixo (SCHUCHARDT et al.,2004).

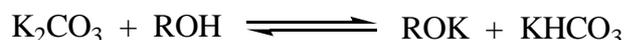


Figura 9. Reação do carbonato de potássio com o álcool (SCHUCHARDT et al.,2004).

O mecanismo da transesterificação de triglicerídeos catalisada por ácido, é esquematicamente representado na Figura 10, a partir da reação de transesterificação de um monoéster. Este mesmo mecanismo pode ser estendido para mono e diglicerídeos. A protonação do grupo carbonila do éster, leva ao carbocátion (II) que, depois do ataque nucleofílico (Anexo A) do álcool, produz o tetraedro intermediário (III), que elimina glicerol para formar um novo éster (IV) e regenerar o próton (H_3O^+).

De acordo com esse mecanismo, ácidos carboxílicos podem ser formados pela reação do carbocátion (II), com água presente na mistura. Isso sugere que uma transesterificação catalisada por ácido, da mesma forma que a catalisada por base, deve ser realizada com ausência de água, de maneira a

evitar a formação competitiva dos ácidos carboxílicos (Figura 8a) que reduzem o rendimento de ésteres alquílicos de ácidos graxos (SCHUCHARDT et al.,2004).

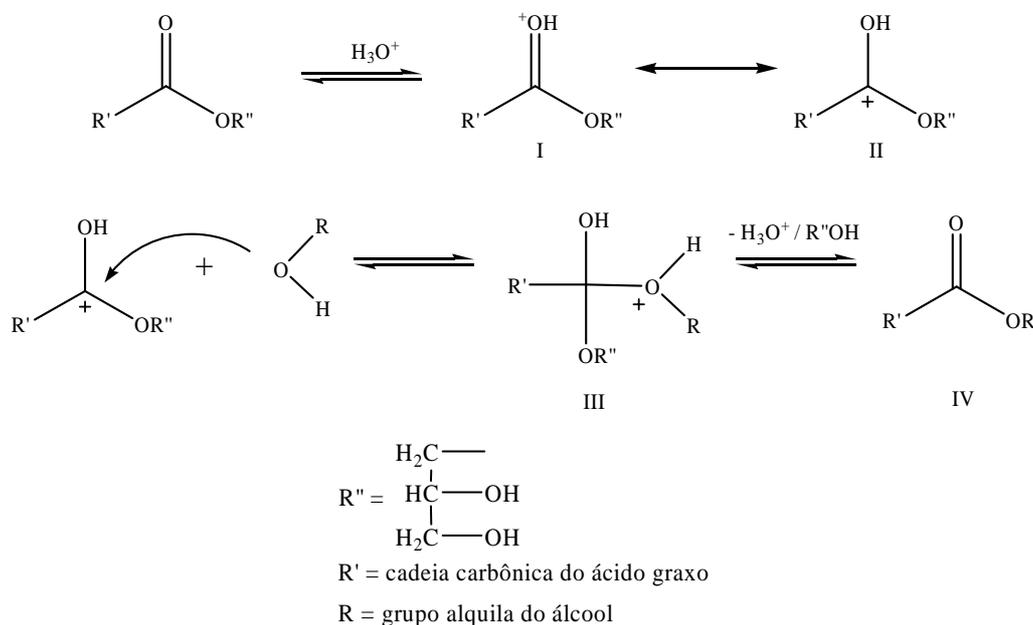


Figura 10. Mecanismo da transesterificação de óleos vegetais catalisada por ácido (SCHUCHARDT et al.,2004).

3.2 - EMPREGO DE COMPLEXOS COM CARÁTER ÁCIDO DE LEWIS NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Como já mencionado anteriormente, algumas espécies químicas que possuem caráter ácido de Lewis, têm sido investigadas como catalisadores de transesterificação de óleos vegetais. Nessa classe situam-se alguns compostos a base de estanho e de outros metais, que serão mostrados a seguir.

O estanho é um elemento metálico, não ferroso, que pode ser obtido a partir de jazidas do minério cassiterita (SnO_2). Na forma metálica o estanho é quimicamente inerte, portanto não é tóxico, sendo muito útil no revestimento de chapas de aço para a fabricação de embalagens para alimentos e bebidas (folha de flandres, *tinplate*). O estanho também forma ligas com outros metais, por exemplo com o chumbo e o cobre, para diversos usos, principalmente a fabricação de soldas. Além dessas aplicações os compostos derivados do estanho são empregados em cerâmicas (óxidos de estanho), tintas (tributil

estanho e trifenil estanho), como pesticidas (acetato de trifenil estanho e hidróxido de trifenil estanho), plásticos (R_2SnX_2), preservantes de madeira, retardantes de fogo e etc. (SANTIAGO-SILVA et al., 2003 e RODRIGUES, 2001).

Compostos a base de estanho têm sido também empregados como catalisadores em diversos tipos de processos, como por exemplo: (i) o $SnCl_2/H_2PtCl_6$ é empregado em reações de carboxilação e hidrogenação de olefinas e dienos (KNIFTON, 1976 e FENTON, 1973); (ii) os sais de Sn(II) e Sn(IV), o $(CH_3)_2Sn=O$ e os compostos do tipo $Sn_4R_8O_2X_2Y_2$ (Figura 11) são empregados em reações de esterificação e transesterificação para a produção de polímeros (OTERA et al., 1991 e HABIB, 1976); (iii) o octoato de estanho(II), o laurato de estanho(II) e o dibutil estanho são utilizados na obtenção de poliuretano e de silicones (BAJAJ et al., 1979 e MAYHAN, 1977); e (iv) o Sn^0 é usado em reações de polimerização (SHAH, 1984).

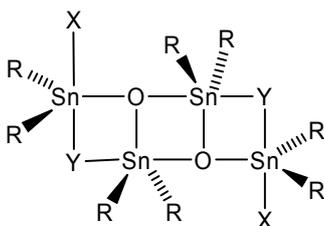


Figura 11. Estrutura química de catalisadores do tipo $Sn_4R_8O_2X_2Y_2$ empregados na transesterificação e esterificação para produção de polímeros.

Onde: R = CH_3 ou C_4H_7 ; X = Cl ou NCS e Y = Cl, OH ou NCS

(OTERA et al., 1991).

Nesse contexto, as atividades catalíticas de alguns óxidos metálicos e complexos organometálicos a base de estanho foram investigadas na transesterificação de óleos vegetais. Esses estudos visavam otimizar os processos industriais de alcoólise de triglicerídeos, buscando compostos mais ativos e menos sensíveis à presença de ácidos graxos livres e água (FURUTA et al., 2004, SUAREZ et al., 2005 e 2006; FERREIRA et al., 2007).

Recentemente, complexos organometálicos do tipo $M(C_6H_5O_3)_2(H_2O)_2$, onde M = Sn, Zn, Pb ou Hg, foram empregados como catalisadores para reações de transesterificação de triglicerídeos em presença de álcoois. Os complexos testados como catalisadores na metanólise do óleo de soja foram ativos, com destaque para o complexo de estanho que apresentou uma forte

atividade comparada aos outros complexos e aos catalisadores convencionais hidróxido de sódio e ácido sulfúrico nas mesmas condições reacionais (SUAREZ et al., 2003). Em outro estudo esses mesmos complexos (M = Sn, Zn e Pb) mostraram-se ativos na transesterificação de diversos óleos vegetais e álcoois de cadeias maiores que a do metanol, onde o complexo de estanho foi novamente o que apresentou os melhores rendimentos em ésteres de ácidos graxos (SUAREZ et al., 2004). Esse tipo de complexo de estanho investigado, além de ser um catalisador ativo na alcoólise de óleos vegetais, não apresentou o inconveniente de formar tensoativos e, conseqüentemente, emulsões ao fim das reações. Dessa forma, o complexo $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ além de apresentar atividade catalítica superior em relação aos demais, tem a grande vantagem de facilitar a purificação dos ésteres obtidos na transesterificação. As mesmas observações em termos de purificação final dos produtos da reação, foram descritas por SILVA et al. (2006) quando estudou o emprego de complexos do tipo $\text{M}(\textit{n}\text{-butóxido})_x(\textit{pirona})_{4-x}$, onde M = Ti ou Zr e x = 3 ou 2, na transesterificação metálica do óleo de soja.

Recentemente, uma família de compostos a base de estanho(IV) foi investigada na metanólise do óleo de soja em diversas condições reacionais. Nesse estudo a ordem de reatividade em termos de rendimento em ésteres metálicos de ácidos graxos foi: dibutil dilaurato de estanho > óxido de dibutil estanho > óxido de dibutil estanho modificado > ácido butilestanóico (TECNHICAL INFORMATION 1, 2, 3, e 4). Todos os complexos foram ativos nas condições estudadas, mas nenhum deles foi capaz de converter os triglicerídeos completamente em ésteres. Segundo FERREIRA et al. (2007), a atividade catalítica desses compostos provavelmente estava ligada a sua estrutura química e a sua solubilidade no meio reacional. Também aqui não foi observada a formação de emulsão nesses sistemas.

Complexos organometálicos a base de estanho(IV) tem-se apresentado promissores, quando empregados como catalisadores na alcoólise de óleos vegetais. Portanto, a proposta desse trabalho é investigar a atividade catalítica dos compostos: ácido butilestanóico(IV) (BTA), óxido de dibutilestanho(IV) (DBTO) e dibutil dilaurato de estanho(IV) (DBTDL) em condições reacionais mais enérgicas. Paralelamente, outro complexo organometálico, o diacetato de dibutilestanho(IV) (DBTDA), é estudado em condições reacionais idênticas aos dos três primeiros catalisadores, de modo que seus comportamentos possam

ser comparados. Os dados experimentais obtidos estão apresentados na Parte II desse trabalho.

3.2.1 – PROPOSTA DE MECANISMOS REACIONAIS PARA OS COMPLEXOS DE ESTANHO(IV) NOS SISTEMAS CATALÍTICOS

Em termos de mecanismos reacionais propõe-se que os catalisadores empregados neste trabalho sejam divididos, em dois grupos: (a) BTA e DBTO e (b) DBTDL e DBTDA. Os complexos metálicos desses dois grupos foram separados de acordo com as suas semelhanças estruturais e funcionais. Essa divisão em grupos permitirá entender as colocações que serão feitas sobre o mecanismo de atuação de cada catalisador nos sistemas reacionais em que foram aplicados.

O primeiro grupo é formado pelos catalisadores BTA e DBTO. As estruturas desses dois catalisadores são apresentadas no Anexo B, onde suas similaridades podem ser visualizadas mais facilmente. O provável mecanismo pelo qual essas duas espécies (BTA e DBTO) atuam na reação de transesterificação de triglicerídeos pode ser semelhante ao proposto por PARSHALL et al. (1992) para o catalisador óxido de dimetil estanho na esterificação do ácido benzóico. Como pode ser visto na Figura 12, o início do ciclo catalítico para a reação de esterificação empregando-se o óxido de dimetil estanho, se dá após a formação da espécie ativa (i). Após essa etapa, ocorre a adição do álcool ao Me_2SnO (ii) para formar a espécie hidróxido/alcóxido (iii). Na esterificação deste composto com um ácido carboxílico (iv), por exemplo, gera-se o intermediário $(\text{ArCOO})\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ (v). No ataque nucleofílico intramolecular (vi), no grupo carbonila pelo ligante alcóxido, produz-se um éster (vii) e a espécie Me_2SnO para completar o ciclo. Assim, pela semelhança estrutural entre o catalisador óxido de dimetil estanho e os complexos BTA e DBTO sugere-se que essas duas últimas apresentem mecanismos análogos para a reação de transesterificação.

O segundo grupo de catalisadores é formado pelos complexos DBTDA e DBTDL. Suas estruturas químicas podem ser visualizadas no Anexo B. De forma análoga aos catalisadores do primeiro grupo, pode-se supor que os catalisadores DBTDA e DBTDL atuam na transesterificação de triglicerídeos

através de um mecanismo similar ao mecanismo proposto por ABREU et al. (2004) para o complexo $\text{Sn}(3\text{-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

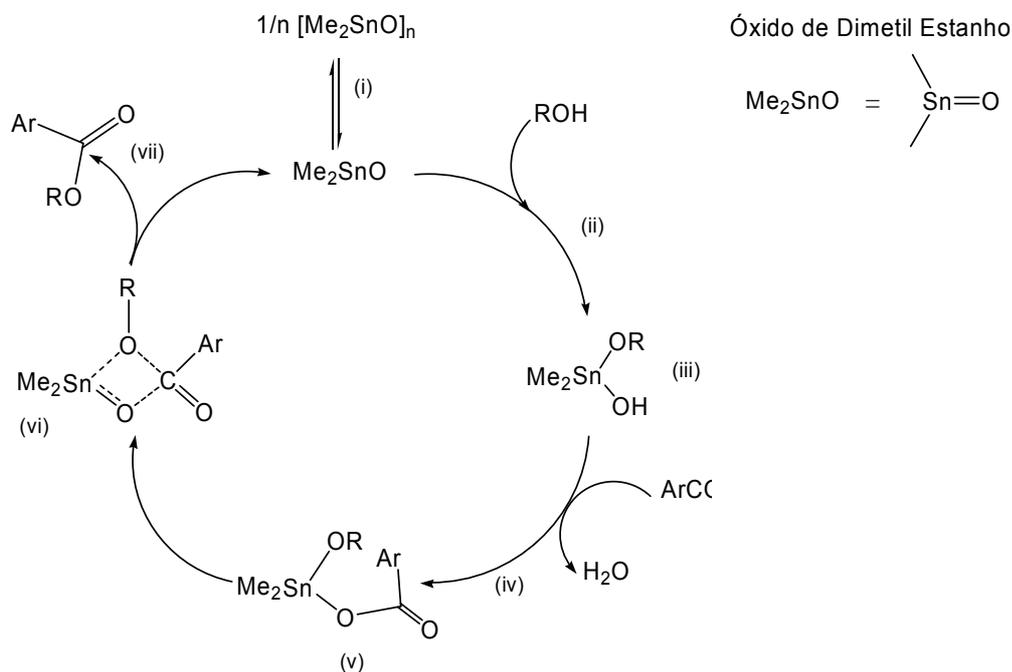


Figura 12. Esterificação do ácido Benzóico catalisada pelo complexo óxido de dimetil estanho (Adaptado de Parshall, 1992).

O mecanismo proposto por ABREU et al. (2004) foi recentemente confirmado (DaSilveira Neto et al., 2007) e a Figura 13 apresenta todas as etapas deste mecanismo. Resumidamente, a alcoólise do óleo de soja, empregando-se o complexo $\text{Sn}(3\text{-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ pode ser explicado da seguinte forma: na presença do metanol, a espécie cataliticamente ativa (5) é formada, a qual permite a coordenação do grupo carbonila do triglicerídeo (6). Essa coordenação aumenta a polarização natural da carbonila do composto, facilitando assim o ataque nucleofílico pelo álcool (7) e fornecendo, em seguida o éster metílico desejado juntamente com a espécie ativa que inicia novamente o ciclo.

Por serem complexos metálicos que apresentam diferentes estruturas químicas, os catalisadores BTA, DBTO, DBTDL e DBTDA possuem diferentes mecanismos reacionais. Porém, assume-se que nesses catalisadores o centro metálico atue como ácido de Lewis durante as reações de transesterificação.

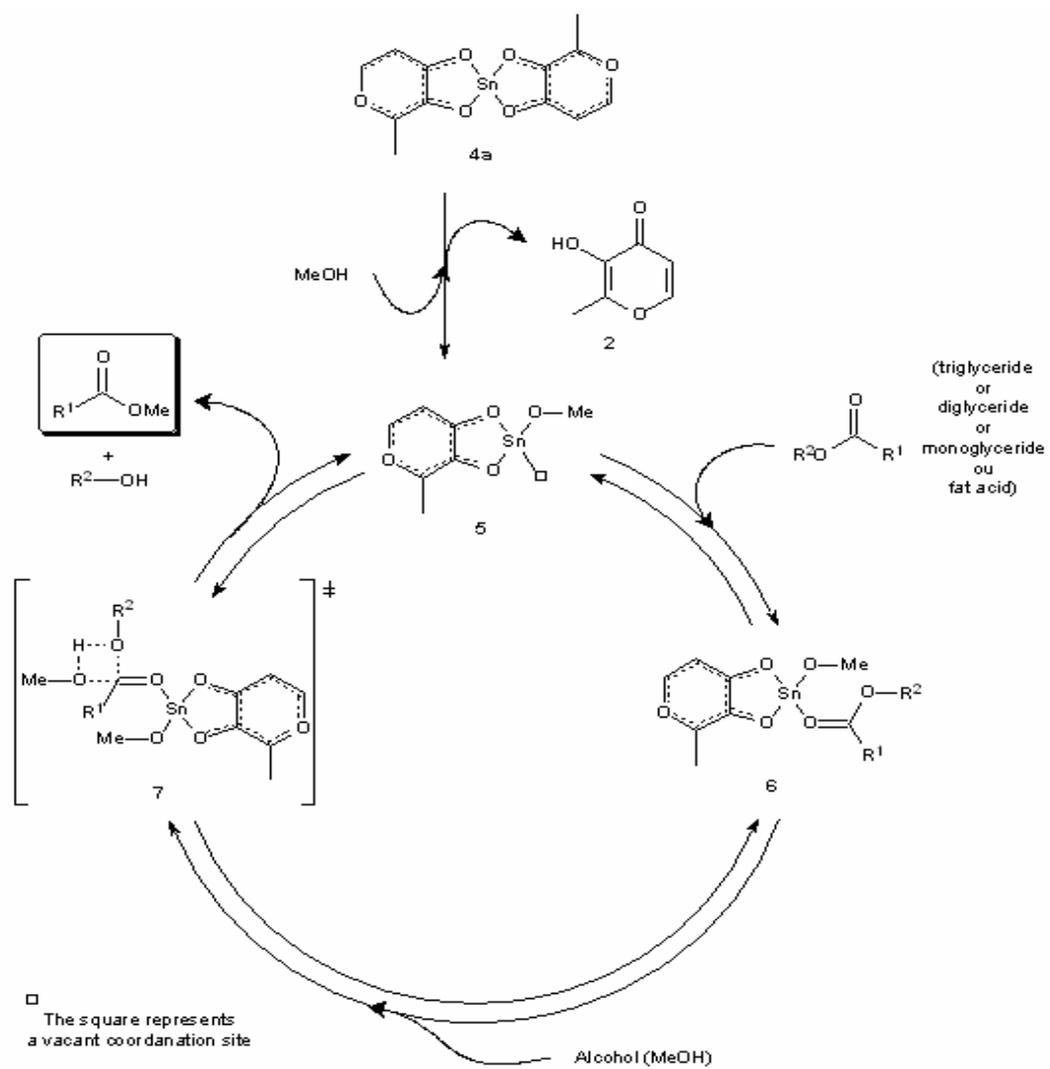


Figura 13. Ciclo catalítico proposto para o complexo $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (DaSilveira Neto et al., 2007).

4 – PARTE EXPERIMENTAL

4.1 – REAGENTES

Os experimentos deste trabalho foram realizados com a utilização dos reagentes e solventes apresentados na Tabela 1. Quando necessário, os solventes foram secos sob refluxo sobre um agente dessecante adequado (PERRIN E ARMAREGO, 1996) e, após, estocados sob atmosfera inerte em *Schlenks*. Os óleos foram usados sem qualquer tratamento prévio.

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

Reagentes	Pureza	Fornecedor
Metanol	> 99,5 %	Dinâmica
Etanol	> 95 %	Dinâmica
Isopropanol	>99 %	Dinâmica
Butanol	>99,4 %	Vetec
Isobutanol	> 99 %	Vetec
Ácido butilestanóico(IV)	> 95 %, mínimo 55 % Sn	Atochem
Óxido de dibutil estanho(IV)	> 98 %, mínimo 47 % Sn	Atochem
Dibutil dilaurato de estanho(IV)	>95 %, mínimo 18 % Sn	Miracema-Nuodex
Dibutil diacetato de estanho(IV)	Mínimo 33,3 % Sn	Acros Organics
Hexano	> 98,5 %	Dinâmica
Clorofórmio	> 99 %	Dinâmica
Trioctanoato de glicerila (Tricaprilina)	> 99 %	Sigma
Sulfato de magnésio anidro	98 %	Vetec
Etóxido de sódio	21 % em EtOH	Basf
Óleo de soja	Refinado	Bunge Alimentos
Óleo de mamona	Refinado Exportação. Tipo I	Bióleo - Bariri Comercial de Óleos

4.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS

Os óleos de soja e de mamona adquiridos foram analisados e os valores de algumas propriedades físico-químicas estão relacionados na Tabela 2.

Tabela 2. Características dos óleos de soja e de mamona

	Óleo		Norma
	Soja	Mamona	
Índice de lodo (g I ₂ /100 g óleo)		83	AOCS Cd 3d-63
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	0,118	2,32	ASTM D465-9
Viscosidade cSt (40 °C)	30,6	225,8	ASTM D445
Massa específica a 20 °C (kg/m ³)	919,7	957,8	ASTM D4052

4.3 – REATORES

Dois tipos de equipamentos foram empregados nos experimentos de transesterificação. O primeiro equipamento compôs-se de um reator de vidro de 50 mL acoplado a um condensador de refluxo – RVCR. Este equipamento foi ajustado para que o balão de vidro permanecesse imerso em um banho de óleo, o qual foi aquecido por uma chapa de aquecimento equipada com controlador automático de temperatura e agitação magnética. Um balão de látex foi colocado na extremidade superior do condensador de refluxo, para evitar a perda do álcool, por evaporação do reagente, durante o desenvolvimento da reação (Figura 14).

O segundo equipamento utilizado constituiu-se de um reator de aço inox pressurizado – RP (vaso de pressão) de 200 mL, acoplado a um manômetro. Esse reator era dotado de um “poço” onde foi instalado o controlador de temperatura da chapa de aquecimento. Esse dispositivo permitiu o controle da temperatura no interior do reator. O equipamento foi colocado diretamente sobre uma chapa de aquecimento equipada com controlador automático de

temperatura (adaptada dentro do poço, como dito anteriormente) e agitação magnética (Figura 15).

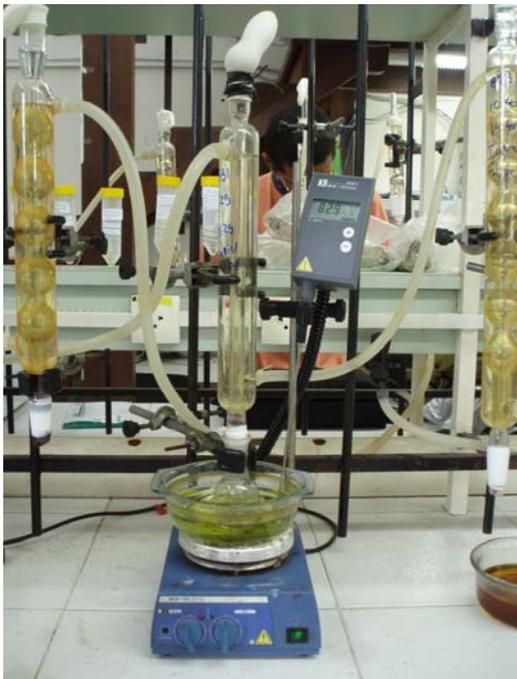


Figura 14. Reator de vidro acoplado a um condensador de refluxo - RVCR.



Figura 15. Reator pressurizado de aço inoxidável (vaso de pressão) – RP.

4.4 – REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO E TRATAMENTO DOS PRODUTOS OBTIDOS

4.4.1 – EXPERIMENTOS CATALÍTICOS

Todos os experimentos foram realizados em reator batelada, usando as mesmas razões molares 400:100:1 para o álcool, óleo vegetal e catalisador, respectivamente. Os óleos vegetais (0,01 mol) foram transesterificados na presença dos álcoois (0,04 mol) e dos catalisadores (10^{-4} mol) com agitação magnética (aproximadamente 1000 rpm) durante o tempo de reação determinado. Os tempos de reação variaram de 1 h até 10 h. As temperaturas empregadas foram 80 °C, 120 °C e 150 °C, com exceção daqueles experimentos nos quais a reação ocorria na temperatura de ebulição do álcool,

ou seja, em condições de refluxo. O produto obtido na alcoólise dos óleos vegetais foi lavado com água destilada e centrifugado (5 minutos/2500 rpm). Esse processo de lavagem e centrifugação foi repetido por duas vezes. Após ser lavada e centrifugada três vezes a mistura reacional (fase orgânica) foi transferida para um frasco adequado e estocada com o agente dessecante sulfato de magnésio anidro. Após esse tratamento as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa (CG).

4.4.2 – SÍNTESE DO BIODIESEL PADRÃO DE SOJA PARA USO NA CROMATOGRAFIA GASOSA

Na análise cromatográfica dos produtos obtidos na alcoólise dos óleos vegetais, faz-se necessária a injeção de amostras com teores de ésteres já previamente conhecidos, para que o cromatógrafo possa ser calibrado. Essa amostra, com o teor de ésteres conhecido, é chamada “padrão”, a qual não deve ser confundida com o “padrão interno” que se refere à substância adicionada em todas as amostras a serem analisadas no cromatógrafo. Neste trabalho o padrão interno utilizado nas análises cromatográficas foi o trioctanoato de glicerila. A calibração do cromatógrafo, por meio de um padrão fornece o fator de correção adequado para que se possa calcular o rendimento em ésteres de ácidos graxos contidos em uma determinada amostra. Na síntese do biodiesel padrão empregou-se a razão molar 600:100:20, para o óleo de soja, o álcool metílico e o etóxido de sódio, respectivamente. Essa reação de transesterificação foi realizada a 65°C, durante 1h, em um reator de vidro acoplado a um condensador de refluxo e equipado com um agitador magnético. Após o tempo determinado a reação foi finalizada adicionando-se água destilada, e a mistura reacional foi centrifugada durante 5 minutos a 2500 rpm. Esse processo de lavagem e centrifugação da amostra foi repetido por duas vezes. Em seguida a mistura reacional foi transferida para um frasco adequado e estocada com o agente dessecante sulfato de magnésio anidro.

4.4.3 – SÍNTESE DO BIODIESEL PADRÃO DE MAMONA PARA USO EM CROMATOGRAFIA GASOSA

Igualmente foi preparado o biodiesel padrão de mamona, para que fosse obtido o fator de resposta para análise de ésteres sintetizados a partir do óleo de mamona. Na síntese do biodiesel padrão de mamona empregou-se a razão molar 800:100:20, para o óleo de mamona, o álcool metílico e o etóxido de sódio, respectivamente. Essa reação de transesterificação foi realizada a 65°C, durante 4h, em um reator de vidro acoplado a um condensador de refluxo e equipado com um agitador magnético. Após o tempo determinado a reação foi finalizada adicionando-se água destilada, e a mistura reacional foi centrifugada durante 5 minutos a 2500 rpm. Esse processo de lavagem e centrifugação da amostra foi repetido por duas vezes. Após a lavagem e a centrifugação das amostras a mistura reacional foi colocada em banho de óleo durante aproximadamente 1 h, a uma temperatura de 100°C. A amostra foi retirada do banho de óleo quando se apresentou límpida e foi estocada com o agente secante sulfato de magnésio anidro.

4.5 - PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

4.5.1 – ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) pode ser empregada no monitoramento de uma reação de transesterificação de triglicerídeos como a que está apresentada na Figura 16, através do acompanhamento dos sinais de prótons: **A** - Multiplete entre 2,2 e 2,4 ppm; **G** - Multiplete entre 4,0 e 4,5 ppm e **M** - Singlete a $\approx 3,6$ ppm (KNOTHE, 2000).

Todos os picos referentes a esses sinais estão apresentados na Figura 17, que traz o espectro da ressonância magnética nuclear de hidrogênio de uma transesterificação em progresso (cinco minutos de reação, conforme

KNOTHE, 2000). As letras A, G e M representam os prótons $\alpha - \text{CH}_2$, os prótons glicerídicos e os prótons dos ésteres metílicos, respectivamente.

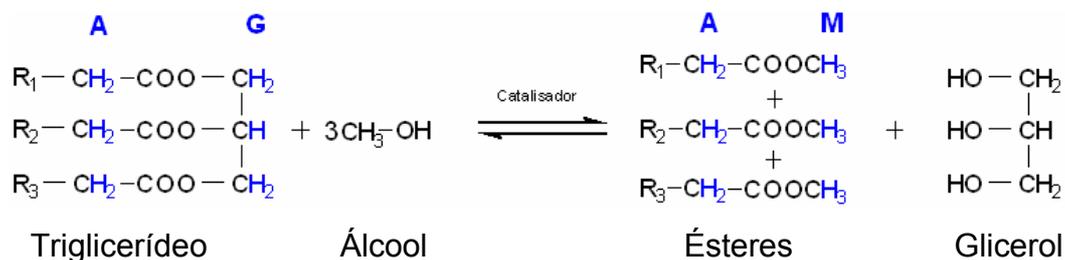


Figura 16. Sinais de prótons detectados pela espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (KNOTHE, 2000).

A partir das Figuras 20 e 21, pode-se deduzir que quando analisamos o espectro do biodiesel, o desaparecimento do sinal entre 4,0 e 4,5 ppm, presente no óleo (ver o multipletto “G” da Figura 17), indica que todo o triglicerídeo foi transformado em monoésteres (ver o singletto “M” da Figura 21). Cabe salientar que o sinal a $\approx 3,6$ ppm é um indicativo da formação de monoésteres (biodiesel).

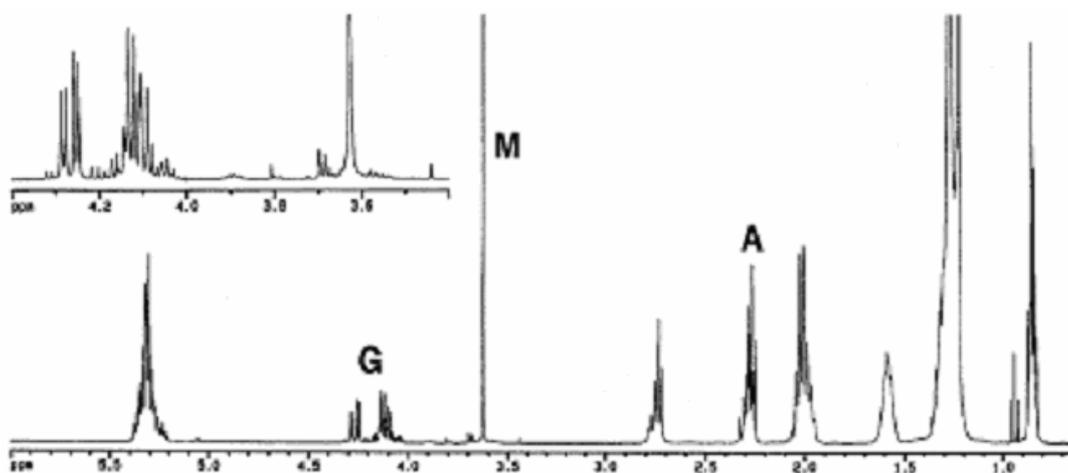


Figura 17. Espectro Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio de uma reação de transesterificação de triglicerídeos em andamento (cinco minutos) (KNOTHE, 2000).

Assim a técnica analítica RMN ^1H foi empregada para comprovar a completa conversão dos triglicerídeos em ésteres na reação de transesterificação para obtenção do biodiesel padrão de soja (item 5.4.2) e de

mamona (item 5.4.3). O espectro de RMN ^1H do biodiesel metílico de soja é apresentado na Figura 18.

As Figuras 19 e 20 apresentam os espectros de RMN ^1H do óleo de mamona e do biodiesel metílico de mamona, respectivamente. Observa-se que os sinais referentes ao triglicerídeo (multiplete entre 4,0 e 4,5 ppm) estão presentes no óleo de mamona (Figura 19). Mas, após a reação de transesterificação para a síntese do biodiesel padrão de mamona, este sinal desaparece (Figura 20), e o espectro de RMN ^1H apresenta um novo sinal, que é referente aos ésteres metílicos formados (singlete a $\approx 3,6$ ppm).

SpinWorks 2.2: 672

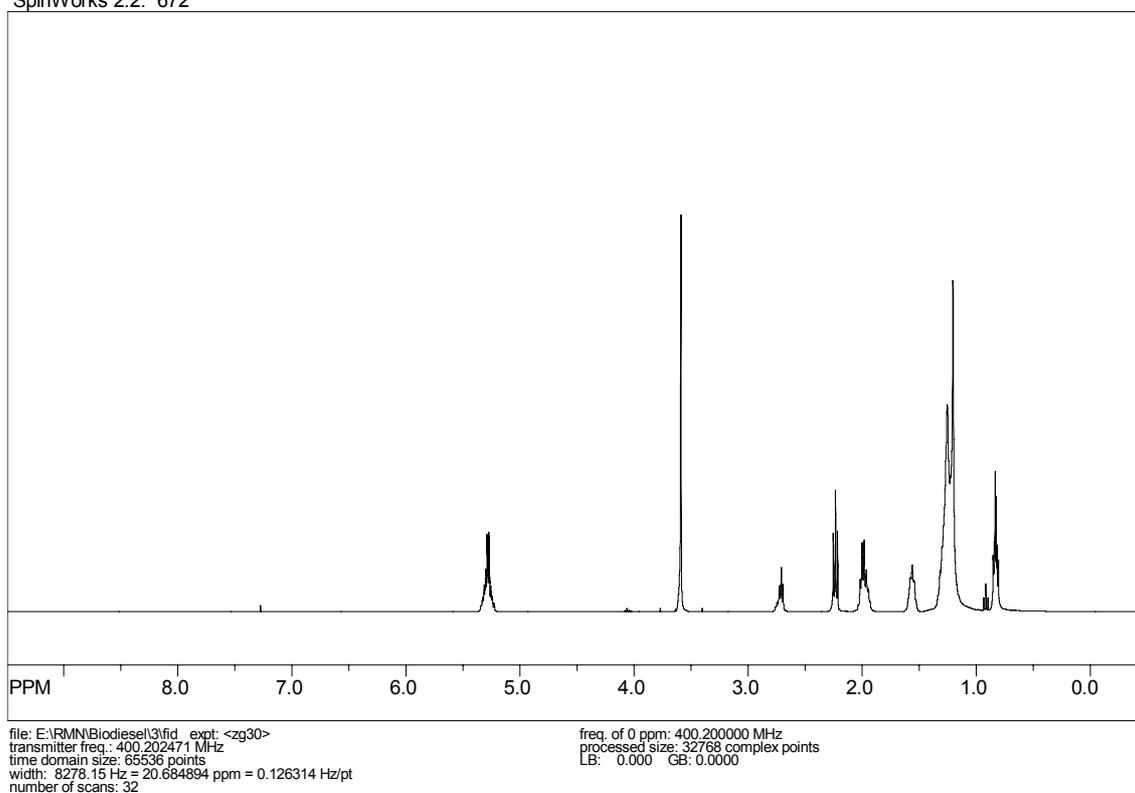


Figura 18. Espectro da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio de uma amostra do biodiesel de soja empregado como padrão em análises de cromatografia gasosa.

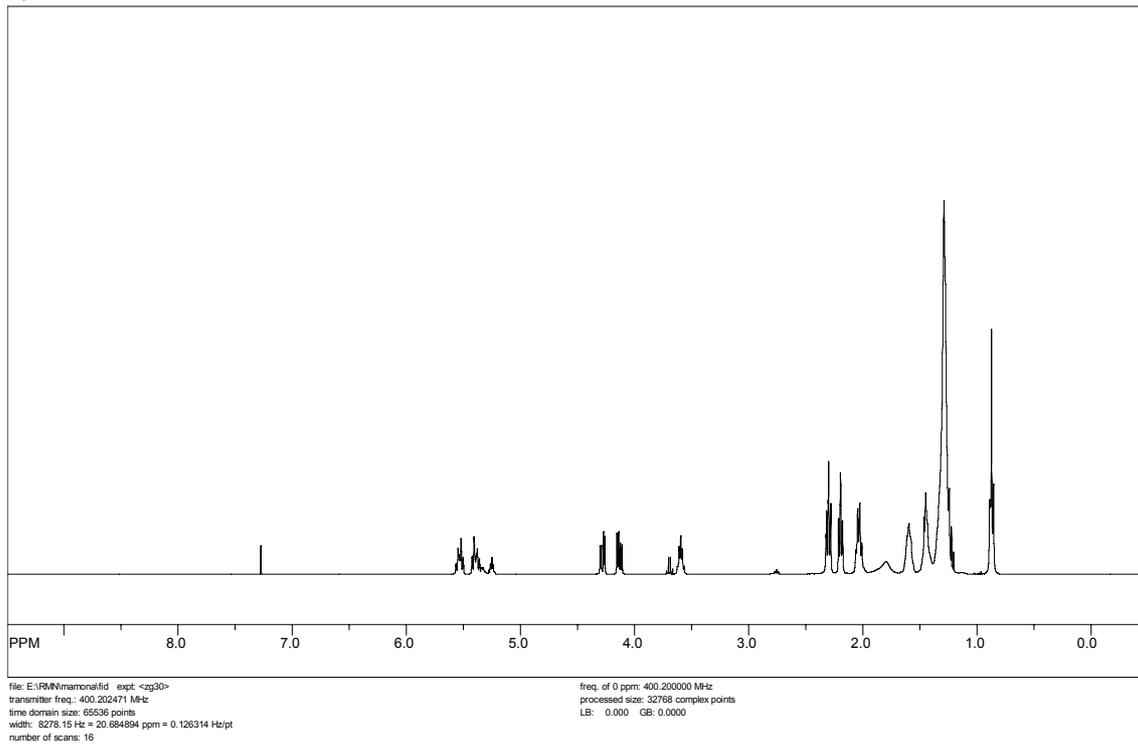


Figura 19. Espectro da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio de uma amostra de óleo de mamona empregado como padrão em análises de cromatografia gasosa.

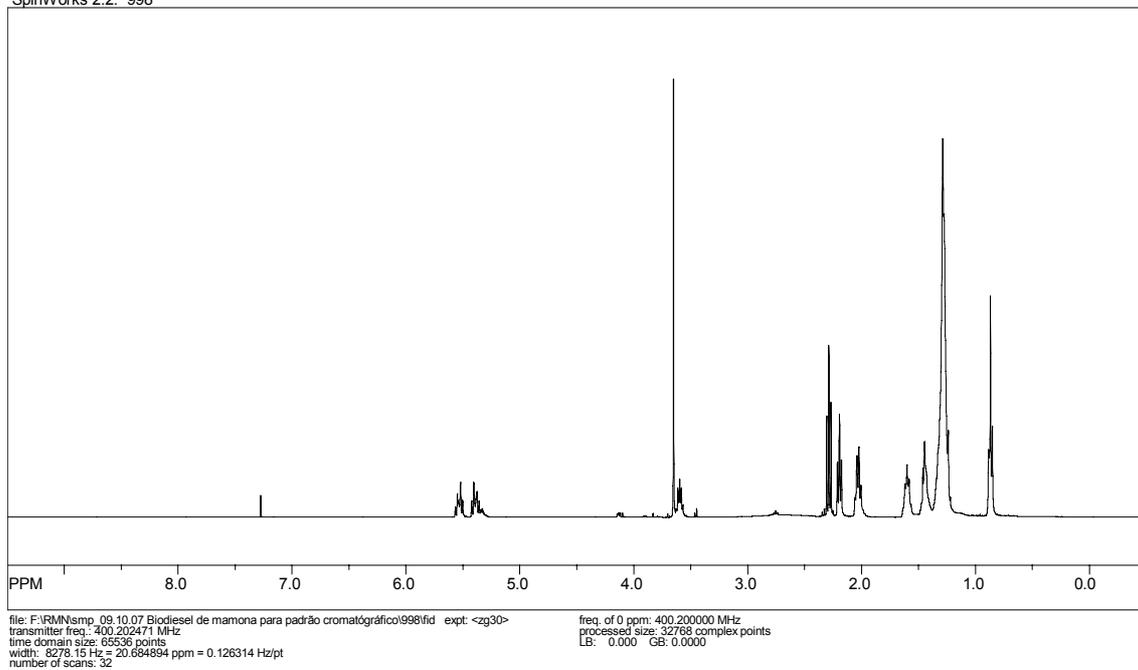


Figura 20. Espectro da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio de uma amostra do biodiesel de mamona empregado como padrão em análises de cromatografia gasosa.

4.5.2 – CROMATOGRAFIA GASOSA

Os produtos obtidos da reação de transesterificação foram analisados por cromatografia gasosa, 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 1µL. 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.

4.5.3 – PREPARO DA SOLUÇÃO DO PADRÃO INTERNO TRIOCTANOATO DE GLICERILA

Para adição do padrão interno trioctanoato de glicerila em amostras provenientes da alcoólise do óleo de soja preparou-se, uma solução com concentração igual a 0,08g de trioctanoato de glicerila por mL de solução, empregando-se o hexano como solvente. Para as amostras provenientes da alcoólise do óleo de mamona foi preparada uma segunda solução com concentração igual a 0,10g de trioctanoato de glicerila por mL de solução, usando-se o clorofórmio como solvente.

4.5.4 – PREPARO DAS AMOSTRAS PARA INJEÇÃO NO CROMATÓGRAFO

O rendimento em ésteres de ácidos graxos (% R) foi quantificado na presença de trioctanoato de glicerila, que foi usado como padrão interno. Aproximadamente 0,15g dos produtos obtidos na alcoólise dos óleos vegetais foram pesados em um frasco. Em seguida, adicionou-se a essa massa 1 mL de

solução de trioctanoato de glicerila (0,08g/mL ou 0,10g/mL, dependendo do tipo de óleo empregado na transesterificação). Essa solução foi injetada no cromatógrafo e as áreas dos picos dos compostos foram integradas. O rendimento (% de ésteres de ácidos graxos) foi calculado pela seguinte fórmula:

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

onde: m_{PI} é o peso do padrão interno (0,08g ou 0,1g de trioctanoato de glicerila, dependendo do tipo de óleo empregado na transesterificação), A_S é a soma das áreas dos picos referentes aos ésteres contidos na amostra (picos detectados entre 8 min e 13 min), F é o fator de resposta, A_{PI} é a área do pico referente ao padrão interno (trioctanoato de glicerila - pico detectado entre 15 min e 18,5 min) e m_S é o peso da amostra.

A Figura 21 apresenta o cromatograma do biodiesel padrão de soja (item 5.4.2). O espectro de RMN 1H desse mesmo biodiesel padrão de soja já foi apresentado anteriormente na Figura 18. A Figura 22 apresenta o cromatograma do biodiesel padrão de mamona (5.4.3) e o espectro de RMN 1H desse mesmo biodiesel padrão de mamona já foi apresentado anteriormente na Figura 20.

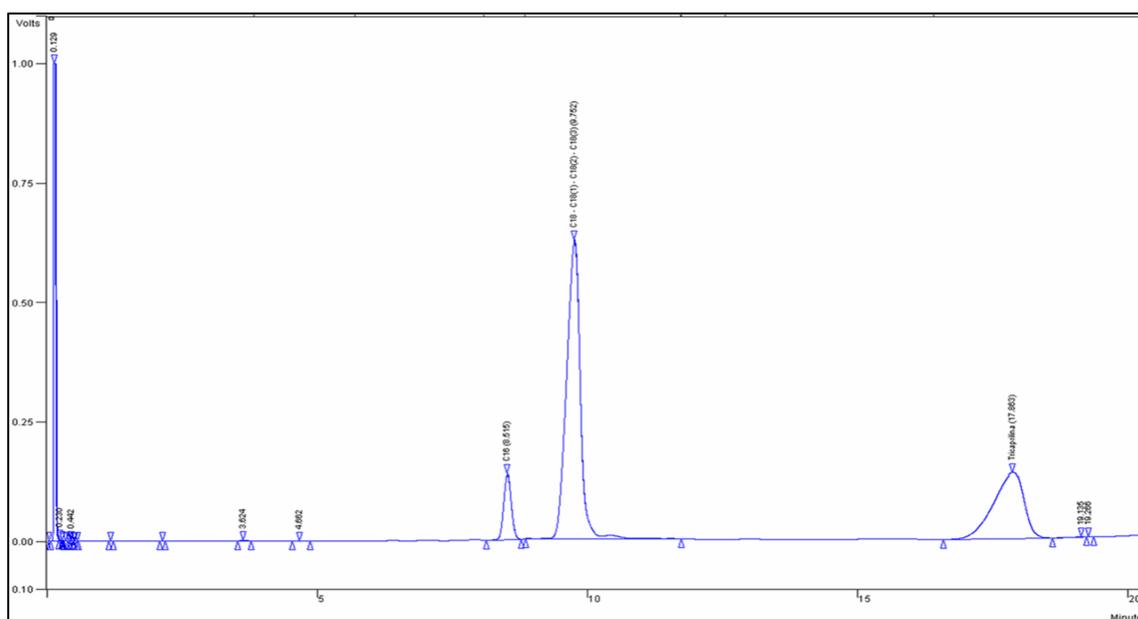


Figura 21. Cromatograma de uma amostra de biodiesel de soja empregado como padrão em cromatografia gasosa.

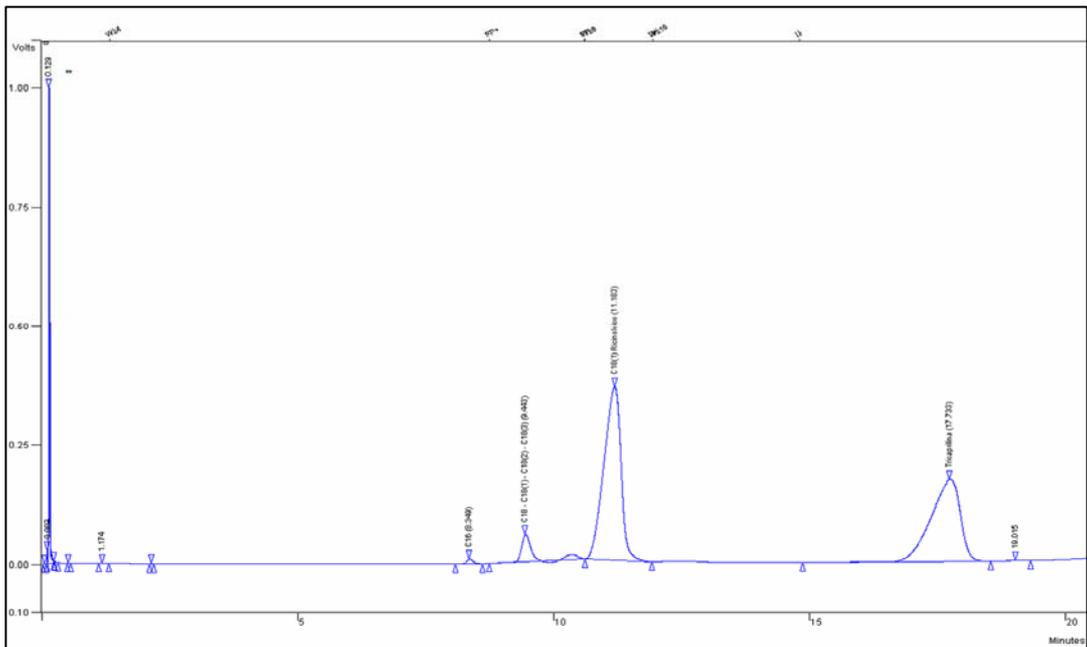


Figura 22. Cromatograma de uma amostra do biodiesel de mamona empregado como padrão em cromatografia gasosa.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esse trabalho visa ampliar a discussão iniciada em torno da atividade catalítica apresentada por complexos a base de estanho(IV) na transesterificação de óleos vegetais (MENEGETTI et al. 2007). No âmbito desse estudo foram realizadas reações de transesterificação com diferentes tempos, óleos vegetais, tipos de reatores empregando-se os compostos Dibutil diacetato de estanho(IV), Dibutil dilaurato de estanho(IV), Óxido de dibutilestanho(IV) e Ácido butilestanóico(IV) como catalisadores (Tabela 3). Os dados obtidos a partir desses experimentos são apresentados e o comportamento dos catalisadores nas diversas condições reacionais são discutidos.

Tabela 3. Composição química e nomenclatura comercial dos catalisadores a base de estanho(IV) empregados nesse trabalho (MENEGETTI, 2007).

Catalisador	Fórmula Química	Nomenclatura	Nomenclatura CAS
BTA	$(C_4H_9)SnO(OH)$	Ácido butilestanóico	Butylstannoic acid
DBTO	$(C_4H_9)_2SnO$	Óxido de dibutil estanho	Dibutyltin oxide
DBTDL	$(C_4H_9)_2Sn(C_{12}H_{23}O_2)_2$	Dibutil dilaurato de estanho	Dibutyltin dilaurate
DBTDA	$(C_4H_9)_2Sn(C_2H_3O_2)_2$	Dibutil diacetato de estanho	Dibutyltin diacetate

Em estudos anteriores ficou evidenciado que a eficiência de uma família de catalisadores a base de estanho(IV) está ligada a sua composição química e solubilidade no meio reacional e que o efeito da temperatura sobre o rendimento parecia estar relacionado ao aumento da solubilidade dos catalisadores no meio. Buscando esclarecer o efeito da composição química sobre a atividade catalítica dessa classe de substâncias, investigou-se o desempenho do dibutil diacetato de estanho(IV), como catalisador, na metanólise do óleo de soja, em diferentes tempos de reação.

5.1 – ATIVIDADE CATALÍTICA DO DIBUTIL DIACETATO DE ESTANHO(IV)

Para que os rendimentos em ésteres metílicos de ácidos graxos do dibutil diacetato de estanho(IV) pudesse ser comparado aos demais catalisadores, esse catalisador foi inicialmente testado em condições

semelhantes àquelas estudadas anteriormente por MENEGHETTI et al. (2007). Para efeitos de comparação, parte dos resultados está indicada na Figura 23.

Nessas condições de reação, todos os complexos exibiram atividade e o rendimento reacional (determinado como % de FAMES) aumenta com o aumento do tempo de reação. O catalisador dibutil diacetato de estanho(IV), foi o que apresentou a maior atividade catalítica frente aos complexos anteriormente testados por MENEGHETTI et al. (2007), cerca de 44 % em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) após um período de reação de 10 h. De forma comparável, após o mesmo tempo reacional o dibutil dilaurato de estanho(IV) apresentou o rendimento de 43 % em FAMES. Os sistemas menos ativos foram o óxido de dibutil estanho(IV) e o ácido butilestanóico(IV), que mostraram rendimentos, em 10 horas de reação, de 19 % e 7 %, respectivamente.

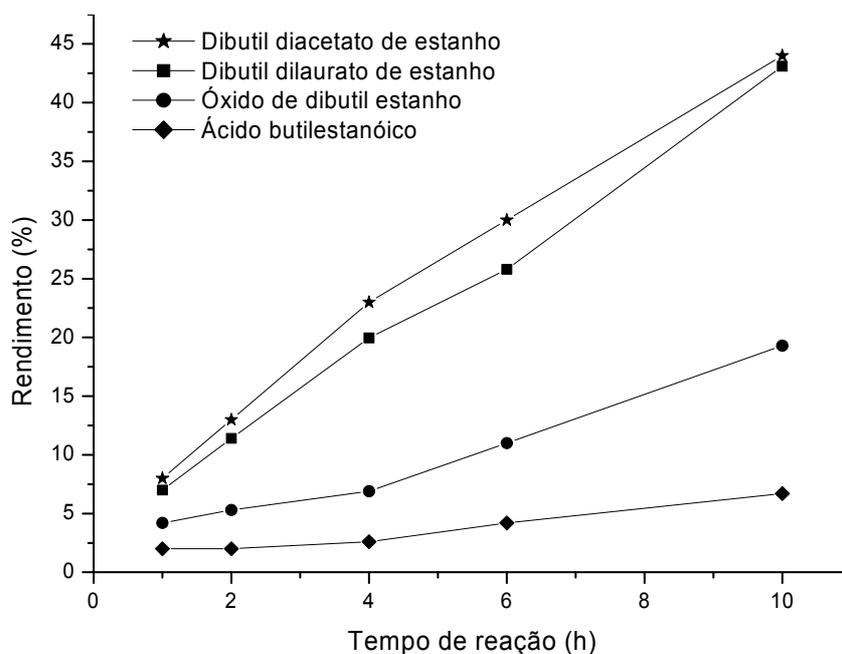


Figura 23. Rendimento em FAMES (%) na metanólise do óleo de soja na presença de catalisadores de estanho(IV). As condições de reação foram: razão molar 400:100:1 para o metanol, óleo de soja e catalisador, respectivamente; temperatura: 80 °C, RVCR e agitação magnética constante: 1000 rpm.

Os dois catalisadores mais ativos, o dibutil diacetato de estanho e o dibutil dilaurato de estanho, mostraram um desempenho similar e apenas observa-se uma leve tendência a maior atividade para o dibutil diacetato de

estanho na obtenção de ésteres metílicos. Esse comportamento pode ser atribuído aos grupos alquila, $-\text{CH}_3$ e $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, ligados a carbonila, que influenciam de diferentes formas as características físico-químicas dos compostos. Provavelmente a maior influência deve estar relacionada ao efeito estéreo desses grupos alquila. No caso da presença do grupamento $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ há uma maior dificuldade de acesso do substrato ao centro metálico, conforme o mecanismo apresentado na revisão bibliográfica (ver Figura 13). Além disso $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ pode ter maior influência que o $-\text{CH}_3$ sobre questões como a compatibilidade no meio reacional (CAREY e SUNDBERG, 1990). Assim, a combinação das diversas características físicas e químicas que esses ligantes conferem à estrutura dos compostos resulta, portanto, em diferentes atividades catalíticas e essa influência é refletida, conseqüentemente, no desempenho dos catalisadores durante as reações.

5.2 – REATOR DE VIDRO ACOPLADO AO CONDENSADOR DE REFLUXO (RVCR) X REATOR PRESSURIZADO (RP)

Com o objetivo de verificar a influência do tipo de reator sobre o comportamento dos sistemas reacionais que os empregam, algumas reações foram realizadas comparativamente utilizando dois tipos de reatores: reator de vidro com condensador de refluxo – RVCR (Figura 14) e reator pressurizado de aço inoxidável – RP (Figura 15). A Figura 24 apresenta os rendimentos em FAMES obtidos pelo emprego do catalisador dibutil diacetato de estanho na metanólise do óleo de soja. As reações ocorreram a $80\text{ }^\circ\text{C}$ nos dois tipos de reatores mencionados acima.

Todos os rendimentos obtidos na transesterificação do óleo de soja usando-se o RP foram superiores aos rendimentos alcançados pelo RVCR. Empregando-se o RP, observa-se que o maior rendimento em FAMES foi de 70 %, após 10 h de reação. Além disso, em apenas 2 h de reação esse sistema reacional já havia alcançado um rendimento de 63 %, que é superior ao maior rendimento obtido pelo outro sistema reacional que empregava o RVCR, que foi 44 % em ésteres metílicos após 10 h de reação. Assim, nas condições reacionais estudadas o uso do RP mostra-se vantajoso frente ao RVCR. Porém,

a conversão completa do óleo de soja em FAMES não foi alcançada em nenhum dos dois sistemas estudados.

Percebe-se que os comportamentos dos dois sistemas são semelhantes dentro do intervalo de tempo estudado. No RP, por exemplo, o rendimento em FAMES aumenta significativamente durante as primeiras horas de reação. Mas esse rendimento varia pouco entre 6 h e 10 h de reação. O sistema que empregou o RVCR apresentou um comportamento com contínuo crescimento dos valores do rendimento em FAMES, até 10 h de reação, como pode ser visto na Figura 24. Essa diferença de comportamento parece estar ligada ao fato de que nos dois tipos de reatores empregados, condições reacionais distintas se estabelecem e têm influência sobre os resultados obtidos em cada reação.

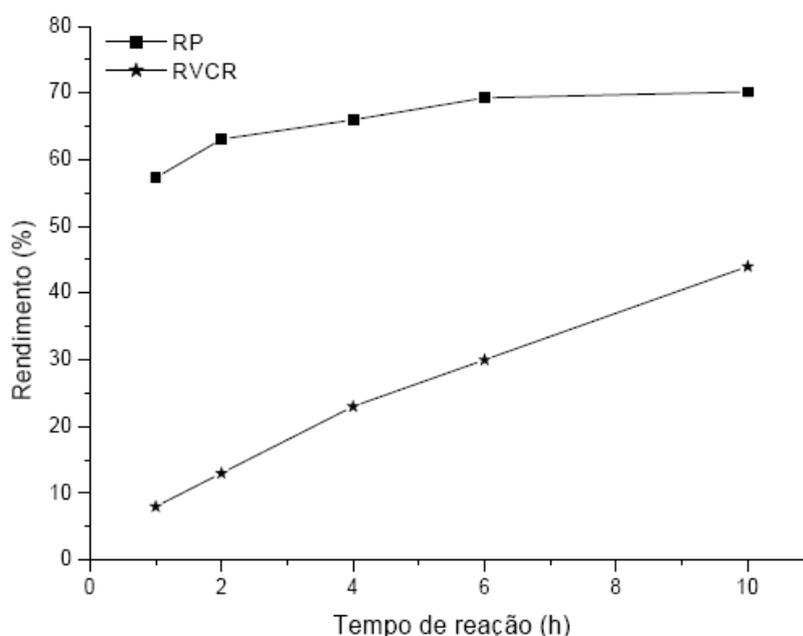


Figura 24. Rendimento em FAMES (%) obtidos pela metanólise do óleo de soja empregando-se dois diferentes tipos de reatores: Reator pressurizado de aço inoxidável – RP e Reator de vidro acoplado a um condensador de refluxo - RVCR. As condições de reação foram: razão molar 400:100:1 para o metanol, óleo de soja e dibutil diacetato de estanho, respectivamente; temperatura: 80 °C e agitação magnética constante: 1000 rpm .

Por exemplo, o RP é um recipiente de aço inoxidável que possui paredes rígidas e, que após ter sido fechado, apresenta um volume constante. Ao contrário do RVCR, que na extremidade superior possui um balão de látex que veda esse lado. Esse balão se dilata sem oferecer resistência quando a

fase vapor dos reagentes se expande aumentando, assim, o volume útil do equipamento. Assim temos dois sistemas agindo de formas diferentes frente às mesmas condições da reação de transesterificação: o RP que trabalha com mudanças de estado a volume constante e o RVCR que trabalha com mudanças de estado a pressão constante. Nos Anexos C e D foram feitas breves explicações das implicações termodinâmicas dessas duas mudanças de estado. Segundo CASTELLAN (1975), o calor absorvido nas vizinhanças do sistema que emprega o RP é traduzido em um aumento de temperatura nesse sistema e conseqüentemente um aumento na energia interna do mesmo. Assim as moléculas dos reagentes apresentam-se em um nível de energia superior ao seu estado de energia original (por exemplo, quando passam da temperatura ambiente, 25°C, e são aquecidas até a temperatura de reação, 80 °C). No caso do outro sistema, que emprega o RVCR nem sempre a absorção de calor pelas vizinhanças do reator se traduzem em um aumento efetivo de energia do sistema como um todo. Assim a quantidade de energia embutida nas moléculas dos reagentes desse outro tipo de sistema podem não ter modificado de maneira significativa a sua reatividade.

Além disso, pode-se supor que o equilíbrio de fases estabelecido dentro dos reatores RP e RVCR influencia a concentração do álcool (que é o composto mais volátil) na mistura reacional, ou seja, na fase líquida (ORLOVIC, 2007). É desejável que haja um excesso de álcool na reação de transesterificação, que é uma reação de equilíbrio, porque o excesso desse reagente, na fase onde ocorre a reação, desloca o equilíbrio da reação no sentido dos produtos, favorecendo a produção dos ésteres metílicos.

Como foi observado anteriormente, no sistema que utiliza o RP, entre 6 h e 10 h de reação, os valores dos rendimentos em FAMES pouco variam. Supõe-se que nesse intervalo de tempo o sistema tenha alcançado um equilíbrio termodinâmico. Esse comportamento apresentado pelo sistema que empregou o RP difere-se do sistema que empregou o RVCR, visto que os rendimentos apresentados por esse sistema, até 10 h de reação, exibem valores que crescem continuamente. Como a transesterificação é uma reação de equilíbrio entre os ésteres e os álcoois, nas situações onde os rendimentos estão aumentando (RP até 6 horas e RVCR durante as 10 horas de reação) pode-se considerar que a reação possa estar sob um controle cinético antes de alcançar um equilíbrio termodinâmico. E para que esse fato possa ser

definitivamente comprovado, estudos a respeito desses dois sistemas catalíticos, empregando-se tempos de reação maiores (acima de 10 h) necessitam ser realizados.

Adicionalmente aos experimentos realizados com o catalisador dibutil diacetato de estanho(IV) nos sistemas apresentados na Figura 24, verificou-se o rendimento em FAMEs obtido com o complexo dibutil dilaurato de estanho, na metanólise do óleo de soja. Os resultados podem ser comparados a partir dos dados mostrados na Tabela 4. Percebe-se que o rendimento obtido pelo dibutil dilaurato de estanho (reações 1 e 2) continua sendo inferior ao do dibutil diacetato de estanho (4 e 5), principalmente quando o reator RP é utilizado (reações 3 e 6). Visto que as estruturas químicas dos dois compostos são bastante semelhantes, provavelmente, nos demais tempos de reação com RP, o DBTDL apresente um comportamento similar ao comportamento do DBTDA, e alcance rendimentos maiores que 48 % em ésteres metílicos.

Tabela 4. Rendimentos do dibutil diacetato de estanho e dibutil dilaurato de estanho nos sistemas com RP e RVCR. (R.M.: 400:100:1, metanol:óleo de soja:catalisador).

Reação	Reator	Temp (°C)	Tempo (h)	Catalisador	R (%)
1	RP	80	1	DBTDL	35
2	RP	80	2	DBTDL	48
3	RVCR	80	2	DBTDL	11
4	RP	80	1	DBTDA	32
5	RP	80	2	DBTDA	63
6	RVCR	80	2	DBTDA	13

Como foi observado na Figura 24 e na Tabela 4, o uso do RP mostrou-se mais vantajoso frente ao uso do RVCR. Assim, a partir desses resultados, optou-se por investigar os catalisadores em condições reacionais mais enérgicas empregando o RP.

5.3 - REATOR PRESSURIZADO E TEMPERATURAS ELEVADAS: OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS

Na Figura 25 são apresentados os resultados obtidos na metanólise do óleo de soja a 120 °C e 150°C; empregando os catalisadores dibutil diacetato de estanho, dibutil dilaurato de estanho, óxido de dibutil estanho e ácido butilestanóico; em 1 e 2 horas de reação, utilizando o RP.

Todos os rendimentos em termos de FAMEs, após 1 h de reação no sistema com RP, foram maiores que os seus respectivos rendimentos obtidos após o período de 10 h com o uso do RVCR a 80 °C (Figura 23 e Figura 25). Entre os resultados obtidos nesse novo sistema, o que mais se destaca é o alcançado pelo ácido butilestanóico, que teve rendimento de 40 % em ésteres metílicos ao fim de 1 h de reação. Esse resultado é cerca de seis vezes maior que os melhores resultados alcançados empregando-se o RVCR a 80 °C (6,7 % em FAMEs) e a 120 °C (7 % em FAMEs), (FERREIRA et al., 2007). Não se pode afirmar que nesse intervalo de tempo estudado o sistema já tenha alcançado o equilíbrio termodinâmico porque, segundo o seu comportamento, como apresentado na Figura 23, durante as primeiras horas de reação, esse catalisador foi o que apresentou a menor taxa de reação para a obtenção de FAMEs dentre todos. Contudo, para o ácido butilestanóico, o incremento na temperatura reacional parece ter sido o principal responsável pelo aumento em sua atividade catalítica.

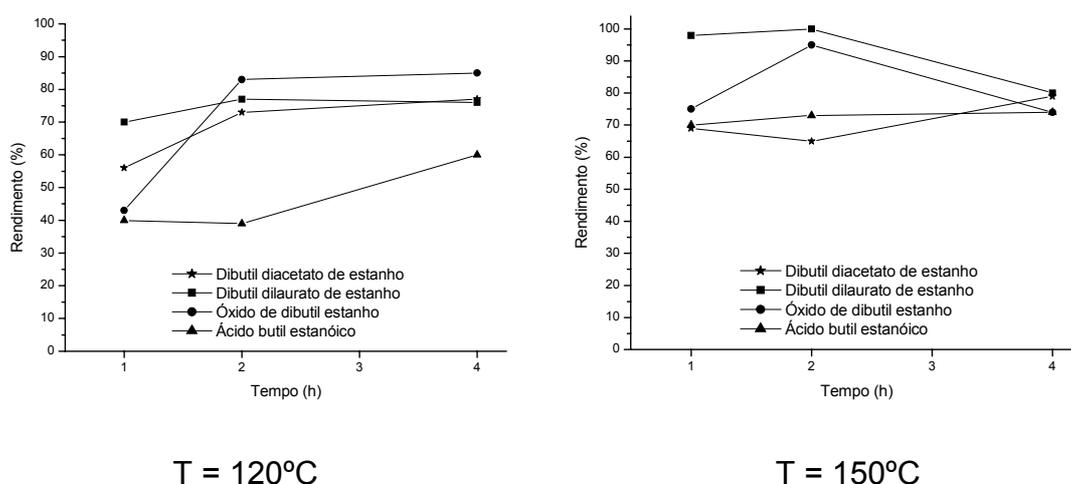


Figura 25. Rendimento em FAMEs (%) através da metanólise do óleo de soja usando o RP a 120 °C e 150 °C. Razão molar 400:100:1 para o metanol, óleo de soja e catalisador, respectivamente e agitação magnética constante: 1000 rpm.

Dentro do intervalo de tempo estudado, o óxido de dibutilestanho(IV) apresentou o maior rendimento dentre todos os catalisadores; 83 % em ésteres metílicos de ácidos graxos após 2 h de reação. Observa-se através da Figura 25 que o DBTO possui a taxa de reação mais elevada que os outros catalisadores, resultando em um elevado rendimento reacional ao fim do período, ultrapassando, inclusive os patamares alcançados pelo DBTDA e DBTDL ao final do intervalo de tempo estudado.

Em cada temperatura utilizada para realizar os experimentos de transesterificação (80 °C, 120 °C e 150 °C), é estabelecido um equilíbrio de fases diferente dentro do reator, quando se emprega o RP (ver Figuras 17 e 18 e Tabela 4) . Na medida em que se eleva a temperatura de reação dentro do recipiente, diminui-se a concentração do álcool na fase líquida, onde ocorrem as reações de transesterificação. Apesar de ocorrer essa diminuição da concentração do álcool na fase líquida do sistema quando a reação ocorre em temperaturas mais elevadas, observou-se que o rendimento em FAMEs, ao final das reações a 120° e 150 °C (Figura 25) aumentou. Esse fenômeno, que pode ser observado comparando-se os dados da Tabela 4 com os dados apresentados nas Figuras 17 e 18, pode ser devido a um intenso aumento da atividade catalítica. Esse aumento de atividade ocorre quando emprega-se condições mais energéticas no sistema reacional. Essa atividade é tão intensa que os seus efeitos, ou seja, um acréscimo no rendimento reacional final, sobrepõe-se aos efeitos da diminuição do excesso de álcool na fase líquida do meio reacional.

Em sinergia ao fenômeno do aumento da reatividade dos catalisadores pelo aumento da temperatura de reação (aumento da energia contida do sistema), deve-se contabilizar o aumento da solubilidade dos reagentes no meio reacional. Esse aumento da solubilidade ocorre simultaneamente ao aumento da temperatura. Nos trabalhos de FERREIRA et al. (2007) ficou claro que a solubilidade é um fator relevante na atividade do catalisador. De fato, os catalisadores mais solúveis produziram maiores quantidades de ésteres metílicos em todas as condições estudadas. Nesse contexto, os melhores resultados obtidos, como mostrado na Figura 25, confirmam a importância dessa propriedade no desempenho dos sistemas catalíticos, com destaque para o DBTO, tanto pelos resultados (% FAMEs) quanto pela taxa de reação apresentados a 120°C e 150 °C.

O único catalisador que apresentou uma diminuição considerável no rendimento reacional, com o aumento de temperatura, foi o DBTDA (Figura 25). Isso pode estar relacionado ao seu ponto de ebulição, que é igual a 139°C. Após o sistema reacional ter atingido essa temperatura parte do catalisador vaporiza, passando para a fase gasosa. Essa diminuição da concentração do catalisador na fase líquida pode ter contribuído para a diminuição do rendimento em ésteres metílicos ao fim da reação. Esse fato passa a ser melhor visualizado quando considera-se a tendência inicial DBTDA em apresentar maiores rendimentos em FAMEs frente aos rendimentos alcançados pelo DBTDL em até dez horas de reação (Figura 23). Ao empregarem-se condições mais enérgicas de reação, a situação se inverte: o DBTDL passa a apresentar melhores rendimentos reacionais em FAMEs em relação ao complexo DBTDA (ver Figura 25), tanto a 120 °C quanto a 150 °C.

Pode-se afirmar que o uso do RP, combinado com condições mais enérgicas de reação, permite que se obtenham elevados rendimentos na produção de ésteres metílicos em tempos menores. O exemplo mais contundente é a completa conversão do óleo de soja em ésteres metílicos em apenas 1 h, no caso do DBTDL (as condições relativas a esse experimento estão indicadas na Figura 25). Essa otimização das condições de reação pode implicar em um aumento da capacidade de produção de uma planta que venha a trabalhar em condições similares as estabelecidas nesse trabalho. Uma rápida comparação dos resultados obtidos com o uso do DBTDL, como catalisador apresentado nas Figuras 16, 17 e 18, comprovam essa afirmação.

5.4 – INFLUÊNCIA DO TIPO DE ÁLCOOL NO RENDIMENTO

A fim de verificar-se a influência do tipo de álcool sobre o rendimento reacional, a alcoólise do óleo de soja foi realizada usando cinco tipos de álcoois em diferentes temperaturas. As fórmulas estruturais destes álcoois podem ser visualizadas no Anexo B. Empregou-se nesses experimentos o catalisador DBTDL por ser um catalisador muito ativo em temperaturas elevadas, ser estável e não ter o efeito indesejado de vaporizar-se nas reações realizadas a 150 °C. O DBTDL mostrou-se ativo em todas as reações de transesterificação do óleo de soja, destacando-se em sistemas com álcoois de cadeias maiores

que o metanol e o etanol, que são os dois álcoois comumente utilizados nesse tipo de reação. Nesses sistemas foram atingidos altos rendimentos reacionais a 120° e 150 °C.

Inicialmente os sistemas catalíticos foram testados no RVCR, utilizando-se as temperaturas de refluxo dos respectivos álcoois. Os valores podem ser visualizados na Tabela 5 (reações 7 até 11).

Tabela 5. Transesterificação do óleo de soja usando diversos álcoois. As condições de reação foram: Tempo = 2 h, R.M.: 400:100:1 para o álcool, óleo de soja e DBTDL, respectivamente e agitação magnética constante: 1000 rpm.

Reação	Álcool	Temperatura (°C)	Reator	Rendimento (%)
7	Metanol	64	RVCR	6
8	Etanol	78	RVCR	<5
9	Isopropanol	82	RVCR	0
10	Butanol	117	RVCR	39
11	Isobutanol	108	RVCR	26
12	Metanol	64	RP	38
13	Etanol	78	RP	30
14	Isopropanol	82	RP	7
15	Butanol	117	RP	78
16	Isobutanol	108	RP	67
17	Metanol	120	RP	70
18	Etanol	120	RP	71
19	Isopropanol	120	RP	17
20	Butanol	120	RP	85
21	Isobutanol	120	RP	81
22	Metanol	150	RP	100
23	Etanol	150	RP	82
24	Isopropanol	150	RP	57
25	Butanol	150	RP	88
26	Isobutanol	150	RP	82

Nessas condições reacionais os experimentos realizados com o metanol (7) e o etanol (8) tiveram rendimentos comparáveis. De todos os sistemas testados, o único que não apresentou atividade foi o que empregou o álcool iso-propílico (reação 9).

De forma análoga aos testes realizados com os sistemas catalíticos (Figura 24), que empregavam o RVCR e o RP, testou também os diferentes tipos de álcoois nesses dois tipos de reatores (RVCR e RP). Os rendimentos obtidos podem ser visualizados na Tabela 5, nas reações 7 a 11 para os testes realizados no RVCR e 12 a 16 para os testes com o RP. Como havia sido anteriormente observado nos testes com o catalisador DBTDA na metanólise do óleo de soja (Figura 24) todos rendimentos obtidos com os sistemas que empregaram o RP (reações 12 a 16) são superiores aos rendimentos obtidos pelos sistemas que empregaram o RVCR. Os fenômenos que justificam os rendimentos alcançados pelo RP comparados aos obtidos pelo RVCR já foram discutidos no item 5.2, e supõe-se que aqui esses fenômenos também ocorram.

SUAREZ et al. (2004) observou que os rendimentos obtidos na alcoólise do óleo de soja eram dependentes da natureza dos álcoois empregados. Na medida em que o tamanho da cadeia do álcool aumentava o rendimento em ésteres de ácidos graxos diminuía; semelhantemente, o emprego de álcoois ramificados resultava em menores rendimentos que os álcoois não ramificados.

Esse comportamento pode ser claramente observado nos sistemas que empregaram o metanol, etanol e isopropanol (reações 7 a 9, 12 a 14, 17 a 19 e 22 a 24). Semelhantemente, no caso do uso do butanol, que não é um álcool ramificado, em comparação com o isobutanol, que é ramificado, os rendimentos obtidos com o butanol são ligeiramente superiores aos rendimentos obtidos com o uso do isobutanol (reações 10 e 11, 15 e 16, 20 e 21 e 25 e 26). Essa diferença de rendimentos apresentada pelos sistemas que utilizavam o butanol e o isobutanol são mais evidentes em temperaturas mais baixas (reações 10 e 11 e reações 15 e 16). Sendo que, a medida em que essas temperaturas aumentam (reações 25 e 26), essa diferença entre os rendimentos obtidos pelo butanol e o isobutanol tende a diminuir. Observa-se que, apesar do butanol e do isobutanol serem álcoois de cadeias longas, os rendimentos obtidos por ambos foram muito bons, demonstrando que o complexo DBTDL é eficiente também para esses álcoois.

Quando se compara as reações conduzidas na presença dos dois álcoois ramificados testados (isopropanol e isobutanol) observa-se um rendimento significativamente superior no caso do isobutanol. Esse comportamento pode estar relacionado ao menor impedimento estérico do grupo hidroxila nesse álcool, permitindo uma maior disponibilidade para sua participação na reação de transesterificação.

Além da constatação de que o complexo DBTDL é muito ativo na transesterificação do óleo de soja com álcoois de cadeia longa, observou-se que somente um pequeno excesso de álcool nessa reação foi necessário para que ela ocorresse com altos rendimentos. Ou seja, enquanto a razão molar estequiométrica é 300:100 (razão molar álcool:óleo), nesses experimentos utilizou-se apenas uma razão de 400:100. Do ponto de vista operacional e econômico isso é muito desejável e vantajoso em qualquer processo.

Da mesma forma, nos experimentos realizados com diversos álcoois (Tabela 5) à medida que a temperatura reacional aumenta para cada um dos álcoois, também há um aumento nos rendimentos obtidos por cada sistema. Isso pode ser percebido comparando as reações 7,12,17 e 22 para o metanol; 8, 13, 18 e 23 para o etanol; 9, 14, 19 e 24 para o propanol (todos da Tabela 5); e assim sucessivamente. Esse comportamento segue a tendência observada nos experimentos apresentados nas Figuras 16 e 17 e Tabela 4, que empregavam os complexos DBTDL e DBTDA como catalisadores na metanólise do óleo de soja. Além disso, o aumento do rendimento em FAMES ocorre independente do equilíbrio de fases, formado por cada um dos álcoois, dentro do RP; porque os álcoois têm diferentes características físico-químicas (ponto de ebulição, polaridade, solubilidade no meio, tamanho da cadeia, etc).

Observou-se ainda nesses experimentos que o único sistema a alcançar a conversão completa foi o que empregou o metanol (reação 22 da Tabela 5). Condições mais enérgicas de reação, ou tempos mais longos, podem ser necessárias para que a completa conversão de triglicerídeos em ésteres, nesses sistemas, seja alcançada.

5.5 – TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE MAMONA

O óleo de mamona é obtido a partir das sementes de *Ricinus communis* por extração mecânica e/ou por extração por solventes. Ele é constituído por aproximadamente 90 % de triglicerídeos formados pelo ácido ricinolêico (Figura 26). Esse é um ácido graxo atípico para óleos vegetais, porque possui uma hidroxila ligada ao C-12 de sua cadeia, e isso lhe confere propriedades químicas e físicas particulares. O óleo de mamona possui elevada viscosidade e, além disso, é solúvel nos álcoois, propriedade que torna vantajoso o seu uso em reações, pois a maioria dos óleos vegetais tem uma solubilidade muito limitada, necessitando de agitação mais energética para promover o contato entre os reagentes. Por isso, seu uso é amplo na indústria de cosméticos, de tintas e de plásticos (MENEGETTI, 2006A)

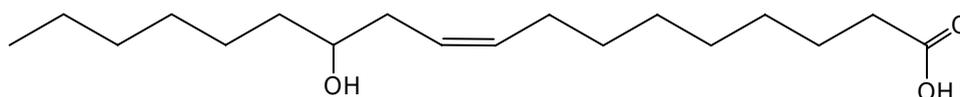


Figura 26. Ácido ricinolêico (Ácido 12-hidroxi-*cis*-octadec-9-enóico)
(MENEGETTI, 2006A)

A metanólise do óleo de mamona usando diferentes catalisadores foi realizada, em períodos de 2 h. Os resultados obtidos nesses experimentos são apresentados na Tabela 6, e para fins comparativos, os rendimentos da metanólise do óleo de soja também estão apresentados nessa mesma tabela.

Como já observado anteriormente, em todas as reações o rendimento reacional tende a aumentar com o uso do RP (em lugar do RVCR). De uma maneira geral essa tendência também é observada quando aumenta-se a temperatura do sistema reacional. Entretanto, os valores de rendimentos em FAMES alcançados na transesterificação metílica do óleo de mamona são geralmente inferiores àqueles obtidos pelo sistema com óleo de soja.

Estudos recentes desenvolvidos por ABREU et al. (2004), empregando sistemas catalíticos com óleo de soja, andiroba, babaçu, cumaru, palma e piqui, relacionaram os rendimentos obtidos na metanólise de óleos vegetais com o tamanho da cadeia dos ácidos graxos que compõem o triglicerídeo e com o grau de saturação dos óleos. Ficou constatado que os sistemas reacionais

mais ativos foram aqueles que continham óleos vegetais com maior grau de insaturação e/ou com ácidos graxos com cadeias de tamanhos menores.

Tabela 6. Metanólise do óleo de mamona e soja utilizando catalisadores e temperaturas diferentes. As condições de reação foram: R.M.: 400:100:1 para o metanol, óleo e catalisador, respectivamente; tempo de reação: 2 h e agitação magnética constante: 1000 rpm.

Reação	Catalisador	Temp (°C)	Reator	Rendimento (%)	
				Mamona	Soja
27	BTA	80	RVCR	< 5	< 5
28		80	RP	15	10
29		120	RP	68	76
30		150	RP	49	73
31	DBTO	80	RVCR	6	5
32		80	RP	36	54
33		120	RP	71	83
34		150	RP	41	95
35	DBTDL	80	RVCR	6	11
36		80	RP	31	48
37		120	RP	58	77
38		150	RP	64	100
39	DBTDA	80	RVCR	4	13
40		80	RP	35	63
41		120	RP	64	73
42		150	RP	43	61

A Tabela 7 traz a composição típica do óleo de mamona e do óleo de soja encontrados na literatura (LIMA et al., 2004). Analisando-se os dados da Tabela 7 verifica-se que o óleo de mamona é composto, majoritariamente, por ácidos graxos insaturados. Porém, devido a sua concentração de ácidos graxos mono e poliinsaturados, o seu grau de insaturação é menor que o do óleo de soja. E em comparação com o óleo de soja percebe-se que o óleo de

mamona possui um percentual menor de ácidos graxos com cadeias pequenas (C-16). Dentro desse contexto, as menores atividades alcançadas pelos sistemas catalíticos que utilizaram o óleo de mamona, comparadas com as atividades do sistema com óleo de soja, podem ser justificadas pelo menor grau de insaturação do óleo de mamona e a menor porcentagem de ácidos graxos com cadeia curta nesse óleo.

Porém, outro fator a ser considerado é a possível influência do grupo hidroxila, presente no C-12 da cadeia do ácido ricinolêico, sobre as atividades dos catalisadores. Essa hidroxila pode estar interagindo com o centro metálico do catalisador e impedindo a atividade desse na transesterificação. A interferência causada pelo grupo hidroxila já tinha sido detectada anteriormente na transesterificação do óleo de mamona utilizando catalisadores básicos convencionais (MENEGETTI et al., 2006A e 2006B).

Assim, pode-se inferir que cada um dos efeitos causados pelo tamanho da cadeia dos ácidos graxos do óleo de mamona, pelo grau de insaturação do óleo e pela interferência do grupo hidroxila na desativação do catalisador, pode ter colaborado para as atividades inferiores observadas na transesterificação do óleo de mamona.

TABELA 7. Ácidos graxos presentes nos óleos de mamona e de soja (LIMA et al., 2004).

Óleo	Ácidos Graxos (%)					
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C18:1 -OH
Mamona	2,0	3,0	5,0	2,0	-	88,0
Soja	14,0	4,0	24,0	52	6,0	-

Analisando-se a Tabela 6, parece que a melhor opção em termos operacionais para a produção de biodiesel, pela metanólise do óleo de mamona seria o uso dos catalisadores DBTO (29) seguido pelo ácido (33), ambas as reações operando a 120 °C, em tempos de 2 h.

Interessante notar que em reações a 150 °C o BTA e o DBTO apresentaram rendimentos inferiores que aqueles obtidos a 120 °C - reações 29 e 30 e reações 33 e 34, do sistema com óleo de mamona. Contudo, essa diminuição nos valores dos rendimentos para o BTA e para o DBTO pode estar ligada a dois fatores: (i) desativação e/ou desestabilização dos catalisadores

nessas condições reacionais; (ii) problemas relacionados à transferência de massa, visto que esses dois complexos são insolúveis no meio reacional óleo de mamona-metanol. Assim, apesar do óleo de mamona ser solúvel no metanol (óleo de mamona e metanol formam uma mistura homogênea), a adição do catalisador (BTA ou DBTO) forma uma segunda fase. Aliada a essa formação de fase tem-se a diminuição da concentração do álcool na fase líquida, devido à elevação de temperatura da reação (120 °C para 150 °C) do sistema reacional. Esses fatores combinados (insolubilidade dos catalisadores e diminuição da concentração do álcool na fase líquida do sistema reacional) podem estar limitando o rendimento da reação, mesmo com o aumento da temperatura.

Observa-se na reação 42, que a diminuição do rendimento reacional no sistema que emprega o óleo de mamona (em comparação com a reação 41) é similar àquele observado no sistema com óleo de soja empregando o mesmo catalisador. Esse fenômeno já foi considerado anteriormente (ver ítem 6.3 e Figura 25) e está relacionado com o ponto de ebulição do complexo DBTDA (P.E. = 139°C), que é o catalisador da reação de transesterificação dos óleos de soja e de mamona. Assim o efeito da vaporização do catalisador DBTDA, com a conseqüente diminuição de sua concentração na fase líquida do sistema reacional, em reações que ocorrem a 150 °C, é percebido também na reação do sistema que emprega o óleo de mamona.

6 – CONCLUSÃO

Quando os catalisadores, empregados nesse estudo, foram testados na metanólise do óleo de soja a 80 °C, em RVCR, eles apresentaram a seguinte ordem de atividade: DBTDA \approx DBTDL > DBTO > BTA.

Todos os experimentos (sistemas catalíticos) que empregavam o RP apresentaram maiores rendimentos frente ao RVCR, quando operavam nas mesmas condições reacionais. Em temperaturas elevadas (120 °C e 150 °C) os catalisadores apresentaram altas atividades catalíticas. De uma maneira geral, o rendimento reacional dos sistemas que empregavam esses catalisadores aumentava com o aumento da temperatura e com o aumento do tempo de reação, com exceção das reações conduzidas na presença do complexo DBTDA.

Nos testes realizados com diferentes álcoois empregando o catalisador DBTDL, esse mostrou-se muito ativo e versátil, destacando-se: (i) os rendimentos obtidos a 120 °C e 150 °C, e (ii) os ótimos rendimentos obtidos com os álcoois de cadeia longa (butanol e isobutanol), em apenas duas horas de reação e empregando-se um pequeno excesso de álcool.

Todos os catalisadores são ativos na transesterificação metílica do óleo de mamona. Nesse tipo de sistema destacaram-se os catalisadores BTA e DBTO, que apresentaram os melhores rendimentos em ésteres metílicos de ácidos graxos a 120 °C em apenas duas horas de reação. O grupo hidroxila, presente no C12 da cadeia do ácido ricinoleico, pode ter influenciado negativamente nos rendimentos reacionais (% FAMES).

O uso de complexos organometálicos na alcoólise de triglicerídeos é vantajoso, pois além de altos rendimentos reacionais obtidos em condições mais enérgicas de reação, não foi observada a formação de emulsão, semelhante àquelas que são formadas quando os hidróxidos são empregados como catalisadores nesse tipo de reação (NaOH e KOH, por exemplo).

7 – PERSPECTIVAS

Os complexos metálicos a base de estanho(IV) empregados neste trabalho são promissores para o uso na alcoólise de óleos vegetais. Contudo existe a necessidade de se aprofundar a pesquisa em outros aspectos que ainda não foram investigados nesse trabalho, como por exemplo, óleos vegetais não refinados (brutos), óleos com índice de acidez elevado (>5 %) ou com presença de água. Outro ponto a ser explorado por nosso grupo de pesquisas é a modificação química desses complexos (BDTDA, DBTDL, DBTDO e BTA) do ponto de vista eletrônico e estérico. Outros trabalhos estão sendo desenvolvidos no sentido de ancorar o centro metálico ativo(estanho(IV)) em um suporte adequado para que ao final da reação, o catalisador possa ser recuperado.

8 – REFERÊNCIAS

- ABREU, F.R.; LIMA, D.G.; HAMÚ, et al.; 2004. "Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohol". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 209, pp. 29-33.
- ABREU, F.R.; LIMA, D.G.; HAMÚ, E.H.; et al.; 2003. "New metal catalysts for soybean oil transesterification". *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 80, n. 6, pp. 601-604.
- ARMAREGO, W.L.F.; PERRIN, D.D.; 1996. "*Purification of Laboratory Chemicals*" 4° Ed., New York, Elsevier.
- BAJAJ, P.; KHANNA, D.N.; BABU, G.N.; 1979. "Aromatic-aliphatic copolyesters - I. Synthesis and characterization". *European Polymer Journal*, v. 15, pp. 1083-1088.
- CAREY, F.A.; SUNDBERG, R.J.; 1990; *Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms*; 3° ed.; New York; Plenum Publishing.
- CASTELLAN, G.W.; 1975; *Físico-Química – Volume 1*; 2° ed.; Rio de Janeiro; Livros Técnicos e Científicos Editora.
- DALAI, A.K.; KULKARINI, M.G.; BAKHSHI, N.N.; 2007; "Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive". *Bioresource technology*, v. 98, n. 10, pp. 2027-2033.
- DASILVEIRA NETO, B.A.; ALVES, M.B.; LAPIS, A.A.M.; et. al.; 2007. "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, pp. 154-161.

- DI SERIO, M.; TESSER, R.; DIMICCOLI, M.; et al.; 2005. "Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 239, pp. 111-115.
- ERHAN, S. Z.; 2005. *Industrial uses of vegetable oils*. 1° ed., Champaign, AOC Press.
- FENTON, D.M.; 1973. "Noble metal catalysis. II. Hydratocarbonylation reaction of olefins with carbon monoxide to give saturated acids". *The Journal of Organic Chemistry*, v. 38, n. 18, pp 3192–3198.
- FERREIRA, D.A.C.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, S.M.P.; et al.; 2007. "Methanolysis of soybean oil in the presence of tin(IV) complexes". *Applied Catalysis A: General*, v. 317, pp. 58-61.
- FOGLER, H.S.; 2002. *Elementos de engenharia das reações químicas*. 3° ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos.
- FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K.; 2004. "Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure". *Catalysis Communications*, v. 5, n.12, pp. 721-723.
- GONG, J.; MA, X.; WANG, S.; et al.; 2004. "Transesterification of dimethyl oxalate with phenol over MoO₃/SiO₂ catalysts". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 207, n. 2, pp. 213-218.
- GUO, Y; LEUNG D.Y.C.; 2006. "Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production". *Fuel Processing Technology*, v. 87, pp. 883-890.
- HABIB, O.M.O.; MALEK, J.; 1976. "Esterification of benzene-carboxylic acids with ethylene-glycol .8. Activity of metal-ions in catalytic esterification of aromatic carboxylic-acids with aliphatic glycols". *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, v. 41, n. 9, pp 2724-2736.

- HOYDONCKX, H.E.; DE VOS, D.E.; CHAVAN, S.A. et al.; 2004. "Esterification and transesterification of renewable chemicals". *Topics in Catalysis*, v. 27, n. 1-4, pp. 83-96.
- KNIFTON, J.F.; 1976. "Linear Carboxylic Acid Esters from a Olefins. 2. Catalysis by Homogeneous Palladium Complexes". *J. Org. Chem.*, v. 41, n. 17, pp. 2885-2890.
- KNOTHE, G.; 2000. "Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near spectroscopy with correlation to ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy". *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 77, n. 5, pp. 489-493.
- KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J.V.; 2005. *The Biodiesel Handbook*. 1° ed., Champaign, AOC Press.
- LEUNG, D.Y.C.; GUO, Y.; 2006. "Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production". *Fuel Processing Technology*, v. 87, pp. 883-890.
- LIMA, D.G.; SOARES, V.C.D; RIBEIRO, E.B.; et al.; 2004. "Diesel-like fuel by pyrolysis of vegetable oils". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 71, n. 2, pp. 987-996.
- MA, F.R.; HANNA, M.A.; 1999. "Biodiesel production: a review". *Bioresource Technology*, v. 70, n. 1; pp. 1-15.
- MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R.; 2004. "Synthesis of biodiesel in supercritical fluids". *Fuel*, v. 83, n. 14-15, pp. 2029-2033.
- MAYHAN, K.G.; HAHN, A.W.; DORTCH S.W.; et al.; 1977. "Effect of catalyst concentration of cured properties of a medical grade RTV silicone elastomer". *International Journal of Polimeric Materials*, v. 5, pp. 231-249.

- MCLEAN, D.D.; DUBÉ, M.A.; ZHANG, Y. et al.; 2003. "Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment". *Bioresource Technology*, v. 89, n. 1, pp. 1-16.
- MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R.; et al.; 2006A. "Ethanolysis of castor and cottonseed oil: a systematic study using classical catalysts". *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 83, n. 9, pp. 819-822.
- MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R.; et al.; 2006B. "Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis". *Energy and Fuels*, v. 20, pp. 2262-2265.
- OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J.V.; FACCIO, C.; et al.; 2004. "Influência das variáveis de processo na alcoólise enzimática de óleo de mamona". *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 24, n. 2, pp. 178-182.
- OLIVEIRA, F.C.C.; BRANDÃO, C.R.R.; RA,ALHO, H.F.; et al.; 2007. "Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy". *Analytica Chimica Acta*, v. 587, pp. 194-199.
- ORLOVIC, A.; GLISIC, S.; MONTOYA, O.; et al.; 2007; "Vapor-liquid equilibria of triglycerides-methanol mixtures and their influence on the biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol". *Journal of the Serbian Chemical Society*, v. 72, n. 1, pp. 13-27.
- OTERA, J.; DAN-OH, N., NAZAKI, H.; 1991. "Novel template effects of distannoxane catalysts in highly efficient transesterification and esterification". *Journal of Organic Chemistry*, v. 56, n. 18, 5307-5311.
- PARENTE, E. J. S.; 2003. *Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado*. Disponível em: <www.tecbio.com.br>. Acesso em: 23 jan. 2008.

- PARSHALL, W. O.; ITTEL, S. D.; 1992. *Homogeneous catalysis*. 2° ed., New York, Wiley Interscience.
- RODRIGUES, A.F.S.; *Estanho*. In: Balanço Mineral Brasileiro, Departamento Nacional de Produção Mineral – AM, 1-29; 2001
- ROTHERBERG, G.; KISS, A. A.; OMOTA, F.; et al.; 2006. "The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation". *Topics in Catalysis*, v. 40, n 1-4, pp. 141-149.
- ROYON, D.; DAZ, M.; ELLENRIEDER, G.; et al.; 2007. "Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using *t*-butanol as a solvent". *Bioresource Technology*. V. 98, pp. 648–653.
- SANT'ANNA J.P.; 2003. "Biodiesel alimenta motor da economia". *Química e Derivados*, n. 414, pp. 1-11.
- SANTIAGO-SILVA, M.; GODOI, A.F.L.; FAVORETO, R.; 2003. "Contaminação ambiental por compostos organoestênicos". *Química nova*, v. 26, n. 5, pp. 708-716,.
- SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M.; 2004. "Transesterification of vegetable oils: a Review". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 9, n. 1, pp. 199-210.
- SHAH, T.H.; BATTY, J.Y.; GAMLEN, G. A.; et al.; 1984. "Aspects of the Chemistry of poly(ethylene terephthalate): 5. Polymerization of bis(hydroxyethyl) terephthalate by various metallic catalysts". *Polymer*, v. 25, pp. 1333-1336.
- SILVA, E.C.; LIMA, G.E.S.; MACEDO, C.C.S.; et al.; 2006. "Emprego de Complexos de Ti e Zr como Catalisadores na Transesterificação de Óleo de Soja e Metanol". *Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, v. 2, pp 295-299, Brasília, Agosto.

SUAREZ, P.A.Z.; ABREU, F.R.; ALVES, B.M.; et al.; 2005. "New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 227, pp. 263-267.

SUAREZ, P.A.Z.; MACEDO, C.C.S.; ALVES, B.M.; et al.; 2006. "New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil transesterification". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 17, n. 7, pp. 1291-1296.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; 2007. "70° Aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil". *Quim. Nova*, v. 30, n. 8, pp. 2068-2071.

TECNICAL INFORMATION 1: Bulletin 345 revision 3/91 2M, Elf Atochem North America, Inc.

TECNICAL INFORMATION 2: Bulletin 346 revision 7/92 1M, Elf Atochem North America, Inc.

TECNICAL INFORMATION 3: Bulletin LIOCAT® 118 REVISION 08/99, Miracem-Nuodex Ind. Química Ltda.

TECNICAL INFORMATION 4: Bulletin 362 revision 10/93 2M, Elf Atochem North America, Inc.

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

ZHANG, Y.; DUBÉ, M.A.; MCLEAN, D.D.; KATES, M.; 2003A; "Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment". *Bioresource Technology*, v. 89, pp. 1-16.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M.A.; MCLEAN, D.D.; KATES, M.; 2003B; "Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis". *Bioresource Technology*, v. 90, pp. 229-240.

ANEXO A – GRUPO CARBONILA, ALQUILA, ARILA E ATAQUE NUCLEOFÍLICO

A carbonila é um grupamento C=O que pode estar ligado a 2 grupos R (cetonas), um grupo R e um H (aldeídos), um grupo R e um OH (ácidos carboxílicos) ou um grupo R e um grupo OR (ésteres), conforme esquemas apresentados na Figura 27 (MORRISON e BOYD, 1996).

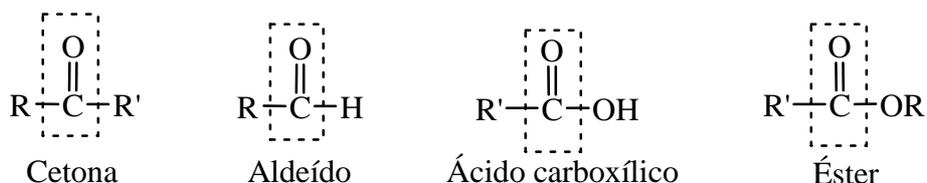


Figura 27. Grupamentos carbonila em diversos tipos de compostos.

O grupo alquila (R-) é um derivado de um alcano (RH) pela remoção de um átomo de hidrogênio. Por exemplo, o metano (CH₄) menos um átomo de hidrogênio (H) gera o metil (-CH₃), o etano (C₂H₆) gera o etil (-C₂H₅) e assim por diante.

O grupo arila (Ar-) é um derivado de um areno (ArH) pela remoção de um átomo de hidrogênio. Por exemplo, o benzeno (C₆H₆) menos um átomo de hidrogênio (H) gera o Benzil (-C₆H₅) e assim por diante (MORRISON e BOYD, 1996).

Nucleófilo: é qualquer íon negativo, ou qualquer molécula que tenha pelo menos um par de elétrons não-compartilhados. Ele é um reagente que procura um centro positivo. Quando a reação de substituição é iniciada por um nucleófilo ela é chamada de reação de substituição nucleofílica. Um exemplo desse ataque é mostrado na Figura 28, logo abaixo (MORRISON e BOYD, 1996).

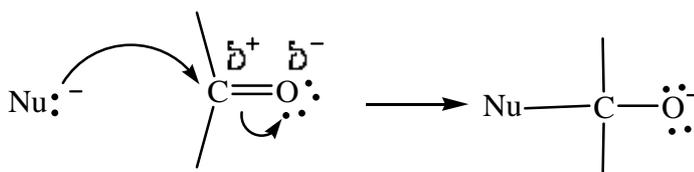
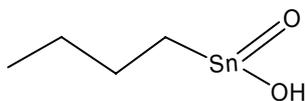


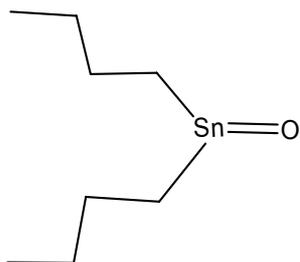
Figura 28. Ataque nucleofílico.

ANEXO B – FÓRMULAS ESTRUTURAIS DOS COMPLEXOS A BASE DE ESTANHO(IV) E DOS ÁLCOOIS EMPREGADOS NOS EXPERIMENTOS

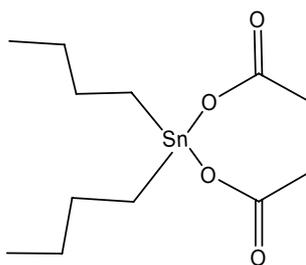
Ácido butilestanóico (*n-Butylstannoic acid* – BTA*)



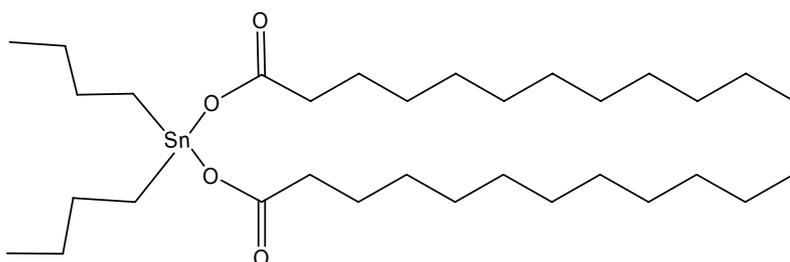
Óxido de Dibutilestanho (*Di-n-butyltin oxide* – DBTO*)



Dibutil diacetato de estanho (*Di-n-butyltin diacetate* – DBTDA)

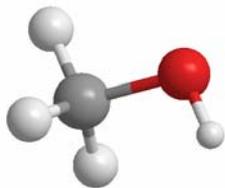


Dibutil dilaurato de estanho (*Di-n-butyltin dilaurate* - DBTDL)

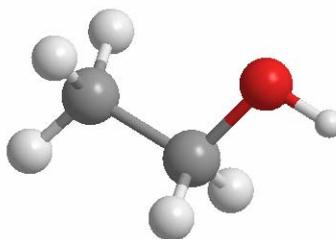


* Note que as abreviações utilizadas não correspondem necessariamente aos nomes dos compostos em inglês

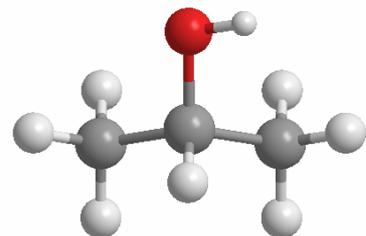
Álcool metílico ($\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$)



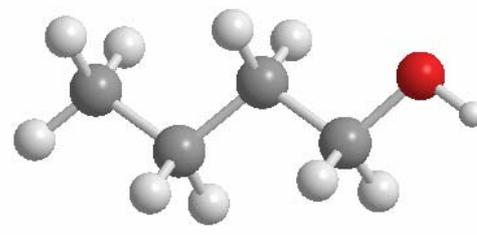
Álcool etílico ($\text{H}_5\text{C}_2-\text{OH}$)



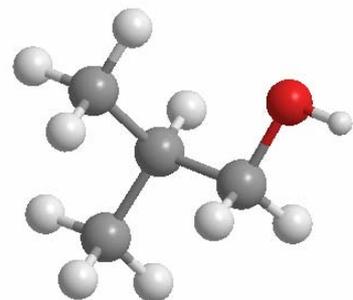
Álcool *iso*-propílico (H_3C)₂CH-OH



Álcool *n*-butílico $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$



Álcool *iso*-butílico (H_3C)₂C₂H₃-OH



Legenda: ● Carbono ● Hidrogênio ● Oxigênio

ANEXO C – MUDANÇAS DE ESTADO A VOLUME CONSTANTE

O texto abaixo foi extraído na íntegra do Livro de CASTELLAN (1975). Mas uma abordagem completa sobre esse assunto pode ser acessada no capítulo “A energia e o primeiro princípio da termodinâmica” desse mesmo livro. Observação: A numeração original das equações foi mantida.

“Se o volume de um sistema for constante na mudança de estado, então $dV = 0$, e o primeiro princípio

$$dE \equiv dQ - dW, \quad (7-10)$$

torna-se

$$dE = dQ_V, \quad (7-15)$$

onde o índice indica a restrição de volume constante. Mas a volume constante temos que,

$$dQ_V - P_{op} \cdot dV = (\partial E / \partial T)_V \cdot dT + (\partial E / \partial V)_T \cdot dV, \quad (7-14)$$

torna-se

$$dQ_V = (\partial E / \partial T)_V \cdot dT, \quad (7-16)$$

que relaciona o calor extraído das vizinhanças, dQ_V , com o aumento de temperatura dT do sistema a volume constante. A relação dQ_V/dT entre o calor extraído das vizinhanças e o aumento de temperatura do sistema é a capacidade calorífica (C_V) do sistema a volume constante. Portanto dividindo a Equação (7-16) por dT , obtemos

$$C_V \equiv dQ_V/dT = (\partial E / \partial T)_V, \quad (7-17)$$

Substituindo na Equação (7-13) a derivada por C_V , obtemos, já que $dV = 0$,

$$dE = C_V dT \text{ (variação infinitesimal)}, \quad (7-18)$$

ou integrando, temos

$$\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (7-19)$$

Usando a Equação (7-19) podemos calcular ΔE exclusivamente a partir de propriedades do sistema. Integrando a Equação (7-15), obtemos a relação adicional

$$\Delta E = Q_v \quad (7-20)$$

Tanto a Equação (7-19) como a (7-20) expressam a variação de energia numa transformação a volume constante em termos de quantidades mensuráveis. Essas equações se aplicam a qualquer tipo de sistema: sólidos, líquidos, gases misturas, etc”.

ANEXO D – MUDANÇAS DE ESTADO A PRESSÃO CONSTANTE

O texto abaixo foi extraído na íntegra do Livro de CASTELLAN (1975). Mas uma abordagem completa sobre esse assunto pode ser acessada no capítulo “A energia e o primeiro princípio da termodinâmica” desse mesmo livro. Observação: A numeração original das equações foi mantida.

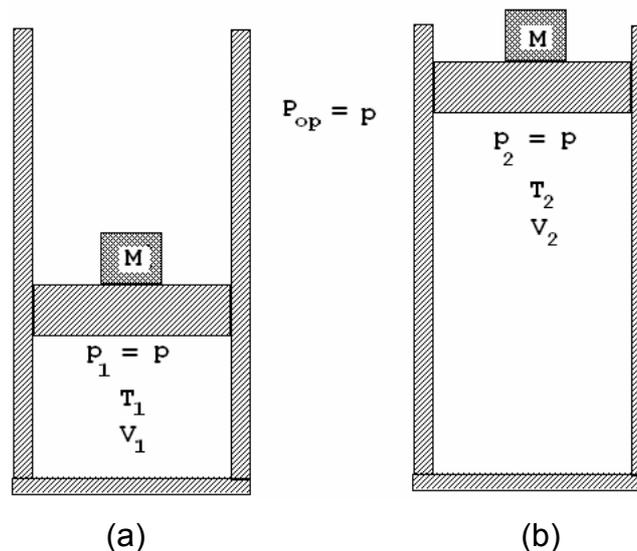


Figura 7-8. Mudança de estado a pressão constante. (a) estado inicial, (b) estado final

“Na prática de laboratório, a maioria das mudanças de estado são levadas a efeito sob pressão atmosférica constante, que é igual à pressão do sistema. A mudança de estado à pressão constante pode ser visualizada encerrando o sistema num cilindro fechado por um pistão pesado que flutua livremente, isto é, ao invés do pistão ser mantido na posição por um conjunto de presilhas (Fig 7-8), ele flutua livremente, sua posição de equilíbrio sendo determinada pelo balanceamento da pressão que se opõe, desenvolvida pela massa M , e pela pressão do sistema. Não importando o que façamos com o sistema o pistão se moverá até que prevaleça a condição $p = P_{op}$. A pressão p no sistema pode ser levada a qualquer valor constante ajustando adequadamente a massa M . Em condições comuns de laboratório, a massa da coluna de ar acima do sistema mantém a pressão do sistema no valor constante p . Como $P_{op} = p$, o primeiro princípio

$$dE \equiv dQ - dW, \quad (7-10)$$

torna-se, para uma mudança de estado a pressão constante,

$$dE \equiv dQ_P - p dV, \quad (7-25)$$

Como p é constante, esta é integrada para fornecer

$$\int_1^2 dE = \int_1^2 dQ_P - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$E_2 - E_1 = Q_P - p(V_2 - V_1).$$

Recompondo, obtemos

$$(E_2 + pV_2) - (E_1 + pV_1) = Q_P. \quad (7-26)$$

Como $p_1 = p_2 = p$, na Equação (7-26) o primeiro p pode ser substituído por p_2 e o segundo por p_1 :

$$(E_2 + p_2V_2) - (E_1 + p_1V_1) = Q_P. \quad (7-27)$$

Como a pressão e o volume e o volume do sistema dependem apenas do estado do sistema, o produto pV também será função apenas do estado do sistema. A função $E + pV$, sendo uma combinação de variáveis de estado, é em si uma variável de estado H . Definimos,

$$H \equiv E + pV, \quad (7-28)$$

H é chamada entalpia do sistema uma propriedade de estado extensiva. Usando a definição de H , podemos escrever a Equação (7-27) como $H_2 - H_1 = Q_P$, ou

$$\Delta H \equiv Q_P, \quad (7-29)$$

Que mostra que num processo a pressão constante, o calor extraído das vizinhanças é igual ao aumento de entalpia do sistema. Comumente os efeitos de calor são medidos a pressão constante; portanto esses efeitos de calor indicam variações de entalpia do sistema, e não significam variações em sua energia. Para calcular a variação de energia num processo a pressão constante, a Equação (7-26) é escrita como:

$$\Delta E + p\Delta V = Q_P. \quad (7-30)$$

Conhecendo Q_P e a variação de volume ΔV , podemos calcular o valor de ΔE .