



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

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES A BASE DE  
ESTANHO(IV), PARA PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS DE  
ÁCIDOS GRAXOS, VIA TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO**

**Por**

**TATIANA MACIEL SERRA**

Dissertação apresentada a Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia-UFAL  
para obtenção do grau de mestre.

Maceió-AL  
2010

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

**Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale**

- S487d Serra, Tatiana Maciel.  
Desenvolvimento de catalisadores a base de estanho (IV), para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos, via transesterificação e esterificação / Tatiana Maciel Serra, 2010.  
xvii, 62 f. : il., tabs., grafs.
- Orientador: Mario Roberto Meneghetti.  
Co-Orientadora: Simoni Margareti. Plentz Meneghetti.  
Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2010.
- Bibliografia: f. 57-62.
1. Biodiesel. 2. Alcoólise. 3. Lipase. 4. Óleo e gordura residual de frituras.  
5. Energia – Fontes alternativas. I. Título.

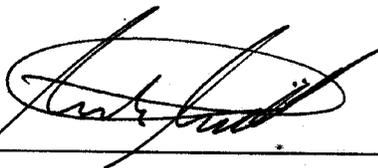
CDU: 662.756.3

**Desenvolvimento de catalisadores a base de estanho (IV), para  
produção de ésteres metílicos de ácidos graxos, via  
transesterificação e esterificação**

por

**Tatiana Maciel Serra**

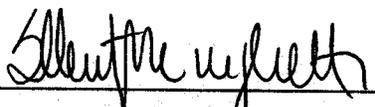
Dissertação defendida e julgada em sua forma final em 29 de março de 2010  
pela comissão examinadora, para obtenção de título de Mestre em Engenharia  
Química.



---

Prof. Dr. Mário Roberto Meneghetti

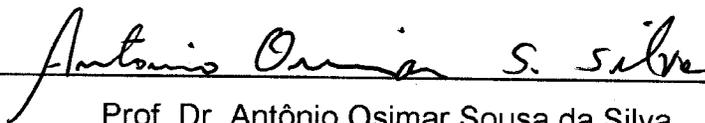
(Orientador)



---

Profª. Drª. Simoni Margaret Plentz Meneghetti

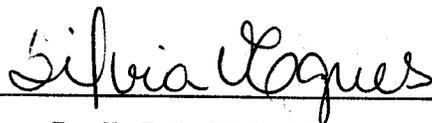
(Co-orientadora - PPGEQ/UFAL)



---

Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva

(PPGEQ/UFAL)



---

Profª. Drª. Sílvia Maria da Silva Egues

(Membro Externo)

**Desenvolvimento de catalisadores a base de estanho (IV), para  
produção de ésteres metílicos de ácidos graxos, via  
transesterificação e esterificação**

por

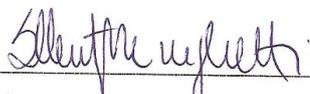
**Tatiana Maciel Serra**

Dissertação defendida e julgada em sua forma final em 29 de março de 2010,  
pela comissão examinadora, para obtenção de título de Mestre em Engenharia  
Química.



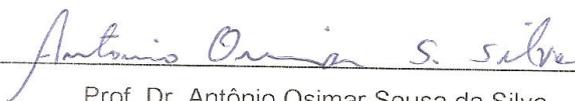
---

Prof. Dr. Mário Roberto Meneghetti  
(Orientador)



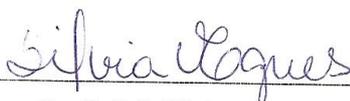
---

Profª. Drª. Simoni Margareti Plentz Meneghetti  
(Co-orientadora - PPGEQ/UFAL)



---

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



---

Profª. Drª. Silvia Maria da Silva Egues  
(Membro Externo)

*“Por mais que estudemos, sabemos pouco perto do que saberemos,  
e jamais saberemos tudo. Tudo a nossa volta é possível de nos ensinar algo.  
Estar formado é um grande contentamento,  
mais não encerra a busca profissional, muito menos o ideal da profissão :  
Fazer o máximo pelo próximo”.*

*A meus Pais,  
Kleber Cavalcanti Serra e Fátima Serra,  
a quem devo a formação de uma vida.*

## AGRADECIMENTOS

"A cada vitória o reconhecimento devido ao meu Deus, pois só Ele é digno de toda honra, glória e louvor". Senhor, obrigada pelo fim de mais essa etapa.

Chegou a hora de agradecer àquelas pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho. Pessoas que me incentivaram de diferentes maneiras. A todos vocês o meu sincero "MUITO OBRIGADO"!

À minha grande família, pelo amor e apoio de sempre. Pela alegria de cada etapa alcançada. Aos meus pais (Kleber e Fátima, por todo amor e toda dedicação), aos meus irmãos por em alguns momentos terem que agüentar os meus aborrecimentos, ao meu sobrinho Arthur (MINHA VIDA), aos meus tios e tias (em especial a TIA VÂNIA) que mesmo longe, de alguma forma estão sempre por perto.

Ao meu namorado Rodrigo Lessa, pelo amor, apoio e compreensão nas horas de ausência. Por toda dedicação e sempre estar ao meu lado, principalmente nesses últimos dias, onde "tivemos" que abrir mão de alguns momentos de descontrações. Você foi muito importante nessa etapa da minha vida !

A Professora Simoni Meneghetti (PPPPPPPP...) que sempre procura fazer tudo de melhor pelos seus alunos, e que não é apenas a professora e sim a PROFESSORA, uma grande mãezona e amiga. Ao professor Mario Meneghetti (MEU ORIENTADOR), por sentir em mim toda a felicidade de ter entrado no mestrado e, por estar FELIZ por tudo que consegui nesses últimos 2 anos. A eles dedico a minha mais nova conquista (DOUTORADO).

Aos professores do LABOL, Rusiene, Janaína, Cristiano, Vanessa e Hemyrian, por estarem sempre disponíveis a discussões.

Ao Professor Antônio Osimar, por acompanhar o desenvolvimento deste trabalho desde a qualificação, e estar sempre disponível a nos ajudar.

A Professora Silvia M. da Silva Egues, pela acolhida em seu laboratório na UNIT e por aceitar a fazer parte dessa banca.

Aos colegas do ITP-UNIT, em especial ao Carlos Eduardo, Marcio, Marcela e Ju, pelo suporte ao desenvolvimento desse trabalho.

Aos colegas do mestrado de Engenharia Química, em especial a Jailma Barros, que me apoiou e incentivou nos momentos mais difíceis, pelas vezes que ficamos até 23:30 hs na UFAL, fazendo listas e mais listas de métodos matemáticos e termodinâmica.

A todos os colegas do LABOL, mais principalmente á todas as pessoas que contribuíram para a reflexão e realização deste trabalho, especialmente: Daniel, Jhosianna, Nereu, Monique, Daniela e Mônica.

A minha amiga-irmã Amanda Medeiros, que está comigo em todos os momentos da minha vida.

A todos que já citei, agradeço por acreditarem no meu potencial, na minha profissão, nas minhas idéias, nos meus devaneios, principalmente quando nem eu mais acreditava.

## RESUMO

Neste trabalho foi investigada a atividade catalítica de quatro complexos metálicos exibindo caráter ácido de Lewis: dibutildiacetato de estanho, dibutildilaurato de estanho, óxido de dibutil estanho e ácido butilestanóico. Esses complexos catalíticos foram testados na alcoólise do óleo de soja e de mamona, visando a obtenção de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, denominada biodiesel.

Nos experimentos de transesterificação dos óleos vegetais, as reações foram realizadas em três tipos de reatores. O primeiro equipamento foi composto de um reator de vidro acoplado a um condensador de refluxo (RVCR). O segundo equipamento foi composto de um reator de aço inox (RP), hermeticamente fechado, equipado com um manômetro e um controlador de temperatura. O terceiro reator empregado era adaptado para ser utilizado em um sistema de microondas. Nos dois últimos sistemas de reatores, a alcoólise dos triglicerídeos foi desenvolvida em condições mais enérgicas de reação, em temperaturas que variaram entre 80 °C e 150 °C.

Comparando-se todas as reações, os resultados obtidos indicam que o emprego do RVCR na metanólise do óleo de soja, os catalisadores mais ativos são o DBTDA e o DBTDL com desempenhos comparáveis. Por outro lado, empregando-se o óleo de mamona, nessa condição reacional, os rendimentos foram muito baixos, não permitindo obter generalizações. Quando do uso do RP, rendimentos superiores aos observados com o RVCR são obtidos e à medida que a temperatura aumenta de 80 a 150 °C as reatividades dos sistemas catalíticos tornam se bastante semelhantes, indicando que fatores como temperatura e solubilidade têm influência significativa nesse tipo de sistemas catalíticos. Com o emprego do reator microondas, os rendimentos reacionais foram inferiores, provavelmente devido à baixa velocidade de agitação que tal reator pode realizar.

Numa segunda parte do trabalho, foi realizado um estudo do desempenho de catalisadores a base de óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), sulfatado ou não, em reações de transesterificação ou esterificação de óleo de soja e seus ácidos graxos, respectivamente, na presença de metanol. A baixa atividade dos catalisadores foi relacionada às características texturais dos mesmos.

**Palavras-chave:** transesterificação, esterificação, óxido de estanho (IV), complexos metálicos, estanho(IV), biodiesel, óleo de soja, óleo de mamona.

## ABSTRACT

The catalytic activity of metal complex exhibiting Lewis acid character (dibutyltin diacetate, dibutyltin dilaurate, butylstannoic acid and di-*n*-butyl-oxo-stannane) was investigated. These catalytic complexes have been tested in the alcoholysis of soybean and castor oils, aiming to obtain a mixture of fatty acid alkyl esters, called biodiesel.

In the transesterification experiments of vegetable oils, the reactions were performed using three types of reactors. The first one consisted in a glass reactor connected to a reflux condenser (RVCR). The second device consisted of a stainless steel reactor (RP), hermetically sealed, fitted with a pressure gauge and a temperature controller. The third one was adapted to be used on a microwave system. On the last two reactor systems, the alcoholysis of triglycerides was also developed at vigorous conditions, at temperatures ranging from 80 °C and 150 °C.

Comparing all reactions, the results show that the most reactive catalysts using the RVCR on the methanolysis of soybean oil are DBTDA and DBTDL with comparable performances. However, in the same reaction conditions, very low yields were observed using castor oil, and no generalizations could be pointed out. When RP were employed, better yields were obtained. When the temperature raise from 80 to 150 °C, all catalytic systems display similar performances, indicating that temperature and solubility have significant influences on these type of catalytic systems. Very low reaction yield were observed when the microwave reactor was employed. This observation must be due to the very low rate of stirring performed on this type of reactor.

In a second part of this work, it was evaluated the performance of catalysts based on tin oxide (SnO<sub>2</sub>), sulfated or not, in transesterification or esterification reactions of soybean oil and its fatty acids derivatives, respectively, in the presence of methanol. The low activity verified on these systems must be related to their structural characteristics.

**Keywords:** transesterification, esterification, tin oxide (IV) metal complexes, tin(IV), biodiesel, soybean oil, castor oil.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Transesterificação de acilgliceróis: Três reações reversíveis e consecutivas, onde R', R'' e R''' representa os grupos alquilas. TG= triglicerídeo; DG= diglicerídeos; MG= monoglicerídeo.	7
<b>Figura 2:</b> Mecanismo da reação de transesterificação dos óleos vegetais por catálise básica.	10
<b>Figura 3:</b> Mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais por catálise ácida.	11
<b>Figura 4:</b> Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa).	12
<b>Figura 5:</b> Mecanismo de esterificação com emprego de catalisador ácido de Bronsted.	13
<b>Figura 6:</b> Mecanismo proposto para transesterificação de triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos e esterificação de ácidos graxos.	16
<b>Figura 7:</b> Sítios ácidos de Bronsted e Lewis sulfatado em óxido metálico.	19
<b>Figura 8:</b> Espectros de absorção na região do infravermelho, para TiO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> com diferentes razões TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mol/mol) empregados na síntese (a=5; b=10 e c=20).	20
<b>Figura 9:</b> Cacho de Mamona.	23
<b>Figura 10:</b> Grão de Soja	24
<b>Figura 11:</b> Aparelho de Espectrofotômetro no infravermelho.	29
<b>Figura 12:</b> Aparelho de análise BET.	29
<b>Figura 13:</b> Esquema da reação de esterificação.	30
<b>Figura 14:</b> Reator de vidro acoplado a um Condensador de refluxo – RVCR.	32
<b>Figura 15:</b> Reator Pressurizado de aço inoxidável – RP.	32
<b>Figura 16:</b> Reator microondas Synthos 3000, base giratórias e tubos de quartzo.	34
<b>Figura 17:</b> Aparelho de Cromatografia Gasosa.	36
<b>Figura 18:</b> Espectro na região do infravermelho do BTA, obtidos na fase sólida pelo método ATR.	40
<b>Figura 19:</b> Espectro na região do infravermelho do DBTO, obtidos na fase sólida pelo método ATR.	41
<b>Figura 20:</b> Espectro na região do infravermelho do DBTDL obtidos por Transmissão.	42
<b>Figura 21:</b> Espectro na região do infravermelho do DBTDA obtidos por transmissão.	42

<b>Figura 22:</b> Ácido ricinolêico12- hidroxí-cis-9-enóico.	43
<b>Figura 23:</b> Rendimento em FAMES (%) obtidos pela metanólise do óleo de soja e mamona, empregando-se o RP e o RVCR. Condições reacionais: DBTDA, razão molar álcool: óleo vegetal: catalisador: 400:100: 1 e agitação magnética constante: 1000rpm.	46
<b>Figura 24:</b> Rendimento em FAMES (%) obtidos pela metanólise do óleo de soja empregando-se o RP e o RVCR, nas diferentes temperaturas. Condições reacionais: razão molar álcool: óleo vegetal: catalisador: 400:100: 1, 4 horas de reação e agitação magnética constante: 1000rpm.	51
<b>Figura 25:</b> Rendimento em FAMES (%) obtidos pela metanólise do óleo de mamona empregando-se o RP e o RVCR, nas diferentes temperaturas. Condições reacionais: razão molar álcool: óleo vegetal: catalisador: 400:100: 1, 4 horas de reação e agitação magnética constante: 1000rpm.	52
<b>Figura 26:</b> Espectros de absorção na região do infravermelho, Para $n\text{-SnO}_2$ e $n\text{-SnO}_2/\text{SO}_4$ calcinado a diferentes temperaturas (400, 500 e 700 °C).	54
<b>Figura 27:</b> Isoterma de adsorção/ dessorção do $\text{SnO}_2/\text{SO}_4$ .	55
<b>Figura 28:</b> Isoterma de adsorção/ dessorção do $n\text{-SnO}_2/\text{SO}_4$ .	56
<b>Figura 29:</b> Curvas de distribuição de diâmetro de poros, de acordo com o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH), para o $\text{SnO}_2$ .	57
<b>Figura 30:</b> Curvas de distribuição de diâmetro de poros, de acordo com o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) , para o $n\text{-SnO}_2$ .	57
<b>Figura 31:</b> Saponificação do óleo de soja.	71
<b>Figura 32:</b> Sabão obtido da saponificação do óleo de soja.	71
<b>Figura 33:</b> Processo de separação do ácido graxo e água. T= 180 °C.	72
<b>Figura 34:</b> Ácido graxo (a); água (b).	72
<b>Figura 35:</b> Eliminação do HCl.	72
<b>Figura 36:</b> Ácido graxo + Éter etílico1: 1(a); Sulfato de Magnésio(b).	73
<b>Figura 37:</b> Ácido graxo+ carvão ativado.	73
<b>Figura 38:</b> Separação do ácido graxo e o carvão ativado, com auxílio de um funil sinterizado.	73

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Composição, em ácidos graxos, dos óleos de soja e mamona.	25
<b>Tabela 2.</b> Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.	26
<b>Tabela 3.</b> Características dos óleos de soja e de mamona.	27
<b>Tabela 4.</b> Composição química, nomenclatura e estrutura molecular dos catalisadores a base de estanho(IV) empregados nesse trabalho.	39
<b>Tabela 5.</b> Rendimento dos compostos a base de estanho (IV): dibutil diacetato de estanho (DBTDA), dibutil dilaurato de estanho (DBTDL), óxido de dibutil estanho (IV) (DBTO) e ácido butilestanóico (BTA), nos sistemas com RP e RVCR.	44
<b>Tabela 6.</b> Rendimento em FAMES (%) obtidos pela metanólise do óleo de mamona e soja, empregando reator microondas. As condições de reação foram: razão molar 400:100:1 (álcool:óleos:catalisador).	49
<b>Tabela 7.</b> Caracterização dos materiais catalíticos através da adsorção física de N <sub>2</sub> .	58
<b>Tabela 8.</b> Reações de esterificação dos ácidos graxos de soja com metanol, conduzidas por 1 h, a 140 °C e com a proporção molar 400: 100: 1 (álcool: ácido graxo: catalisadores).	60

## LISTA DE EQUAÇÕES E ESQUEMAS

<b>Equação 1.</b> Reação de transesterificação.	6
<b>Equação 2.</b> Conversão dos Ácidos Graxos em Ésteres Metílicos.	31
<b>Equação 3.</b> Rendimento (% FAMES).	37
<b>Esquema 1.</b> Reação de saponificação.	9

## LISTA DE ABREVIÇÕES

BJH - Método de Barret, Joyner e Halenda

BTA - *Butylstannoic acid* - Ácido butilestanóico

CG- cromatografia gasosa

DBTDA - *Dibutyltin diacetate* - Dibutil diacetato de estanho

DBTDL - *Dibutyltin dilaurate* - Dibutil dilaurato de estanho

DBTO - *Dibutyltin oxide* - Óxido de Dibutilestanho

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

FFAs ou AGL's – Ácidos Graxos Livres

*n*-SnO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub> - Óxido de estanho nanoestruturado sulfatado

R – Rendimento em FAMEs (%)

RP - Reator de aço inox

RVCR- Reator de vidro acoplado a condensador de refluxo

rpm – Rotações por minuto

FTIR - Espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier

SnO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub> – Óxido de estanho Sulfatado

TG = triglicerídeo; DG = diglicerídeos; MG = monoglicerídeo

$\nu_{as}$  e  $\nu_{s}$  – Estiramento assimétrico e Estiramento simétrico

$\delta_{as}$  e  $\delta_{s}$  – Deformação assimétrica e Deformação Simétrica

## **ANEXO**

### **ANEXO 1- Obtenção de Ácidos Graxos**

## SUMÁRIO

1-INTRODUÇÃO	1
2- OBJETIVOS	3
• Gerais	3
• Específicos	3
3-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1- Oleoquímica e Biocombustíveis	4
3.2- Processos Utilizados para Produção de biodiesel	5
3.2.1 – Transesterificação	6
3.2.2- Esterificação	12
3.3- Catalisadores Alternativos para Transesterificação e Esterificação	14
3.3.1- Catalisadores ácidos, contendo sítios ácidos de Lewis	15
3.3.2- Catalisadores heterogêneos superácidos	19
3.4 - A Utilização do Microondas em Reações de Transesterificação	21
3.5- Óleos vegetais empregados nesse estudo	22
3.5.1- Mamona	23
3.5.2- Soja	24
4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
4.1- REAGENTES	26
4.2- SELEÇÃO DE CATALISADORES	27
4.2.1- Síntese dos Catalisadores $\text{SnO}_2/\text{SO}_4$ e $n\text{-SnO}_2/\text{SO}_4$ .	27
4.3- CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.	28
4.3.1- Análise Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio	28
4.3.2 - Análises Texturais	29
4.4 – REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO	30
4.4.1- Testes Catalíticos	30
4.4.2 - Conversão dos Ácidos Graxos em Ésteres Metílicos	30
4.5 - REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO	32
4.5.1- Testes Catalíticos empregando Reator de Vidro Acoplado ao Condensador de Refluxo (RCVR) e Reator Pressurizado (RP)	32
4.5.2 - Reações de Transesterificação via Microondas	33
4.6- CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DAS	35

REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO, POR CROMATOGRAFIA GASOSA.	
4.6.1- Preparo da Solução do Padrão Interno Trioctanoato de Glicerila	36
4.6.2 - Caracterização dos Produtos de Reação por Cromatografia Gasosa	36
5- RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
5.1- Estudos Envolvendo Complexos de Estanho(IV)	38
5.1.1- Caracterização dos Catalisadores a Base de Estanho (IV) por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio.	40
5.1.2- Estudos da Atividade Catalítica dos Complexos a Base de Estanho(IV) na Transesterificação dos Óleos de Soja e Mamona, Empregando Diferentes Condições Reacionais.	43
5.1.2.1- Influência do Tempo Reacional	45
5.1.2.2- Estudos Comparativos dos Reatores RVCR (temperatura de refluxo) e RP (80 °C)	45
5.1.2.3- Influência da Temperatura Empregando o Reator RP.	47
5.1.2.4- Estudos Comparativos dos Reatores RP e Microondas	48
5.1.2.5- Metanólise do Óleo de Soja e do Óleo de Mamona, nas Diferentes Condições Reacionais.	50
5.1.2.6- Reatividade dos Catalisadores, nas Diferentes Condições Reacionais	50
5.2- Estudos Envolvendo Óxidos de Estanho(IV)	52
5.2.1- Caracterização dos Catalisadores por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio	53
5.2.2- Estudos de Área Superficial e Porosidade dos Catalisadores	54
5.2.3- Estudo da Atividade Catalítica dos Materiais SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> e <i>n</i> -SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> , aplicado na esterificação e/ou transesterificação.	59
6- CONCLUSÕES	62
7- PERSPECTIVAS	63
8- BIBLIOGRAFIAS	64
9- ANEXO	71

## 1-INTRODUÇÃO

As atuais preocupações econômicas e ambientais, além da previsão de maiores custos de extração associado às reservas de petróleo atualmente disponíveis, tem incentivado a busca de novas fontes de energia, tais como, energia solar, energia eólica e os biocombustíveis.

No Brasil, cerca de 40% da energia gerada é proveniente da queima de combustíveis derivados do refino do petróleo. Dentre esses, o óleo diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil, sendo empregado no transporte terrestre, transporte ferroviário, transporte aquático, na alimentação de equipamentos industriais e em termoelétricas [MME, 2005].

O uso energético de óleos vegetais no Brasil esteve sempre presente nas discussões envolvendo a diversificação dos combustíveis líquidos. No início da década de 1940 foram realizados estudos no sentido de usar óleos vegetais “in natura” ou hidrocarbonetos obtidos pelo seu craqueamento como combustíveis alternativos ao óleo diesel [SUAREZ, 2005].

O Brasil por ser um país de grande biodiversidade, o que explica sua riqueza em oleaginosas, tem restringindo suas culturas para fins alimentícios, desprezando algumas espécies com alto rendimento lipídico. Entretanto, existe um grande potencial a ser explorado, tanto em relação ao aproveitamento energético de culturas temporárias e perenes quanto ao aproveitamento energético de óleo residual proveniente da alimentação.

A obtenção de combustíveis alternativos, a partir da transformação catalítica de óleo vegetal é uma possibilidade promissora, que recebeu incentivo a partir das crises mundiais do petróleo, pois apresenta a vantagem sobre as demais fontes de energia por não esgotar o solo e não agredir o meio ambiente (GONZALEZ e NUNES, 2000).

Os biocombustíveis podem ser preparados a partir da transesterificação de triglicerídeos de origem vegetal ou animal, da esterificação de ácidos graxos, enquanto o bio-óleo pode ser obtido por craqueamento [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 e pode ser

usado puro ou misturado com óleo diesel de petróleo [SANT'ANNA, 2003 e ZHANG *et al.*, 2003 A ].

A transesterificação de óleos vegetais por catálise homogênea em meio alcalino é o processo mais comumente empregado para a produção de biodiesel, particularmente devido a sua maior rapidez, simplicidade e eficiência. Porém, essa rota apresenta inconvenientes ligados à necessidade de emprego de matérias-primas de alta pureza e dificuldades na purificação do biocombustível obtido [SOLDI, OLIVEIRA e RAMOS, 2006].

A rota de esterificação, que ocorre principalmente na presença de ácidos inorgânicos, se reveste de importância no caso do uso de matérias-primas que contenham elevados teores de ácidos graxos livres. O uso de catalisadores ácidos inorgânicos apresenta o grande inconveniente da corrosão dos equipamentos industriais [LOTERO *et al.*,2005].

Muitos estudos têm sido realizados para o desenvolvimento de catalisadores alternativos homogêneos ou heterogêneos, de transesterificação e/ou esterificação, que sejam eficientes e que não apresentem os inconvenientes citados acima.

Compostos a base de estanho (IV) são empregados, com grande eficiência e em grande escala, como precursores catalíticos industriais em reações de esterificação, transesterificação e policondensação, para obtenção de polímeros e intermediários.

Devido a essa importante atividade catalítica, pode-se vislumbrar a ampliação de seu uso em catálise, com perspectivas de seleção e síntese de compostos, que possuam potencial em reações de interesse comercial e estratégico, como a reação de transesterificação e esterificação para obtenção de biodiesel.

## 2- OBJETIVOS

### **Gerais:**

Desenvolver catalisadores à base de Sn(IV), para a obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos, empregando diferentes sistemas e parâmetros reacionais.

### **Específicos:**

- Selecionar catalisadores alternativos homogêneos com potencial de catalisar reações de transesterificação;
- Sintetizar catalisadores heterogêneos sólidos superácidos a partir de óxido de estanho, com potencial de catalisar reações de esterificação ou transesterificação;
- Estudar a atividade e a eficiência dos catalisadores (testes catalíticos) em reações de esterificação ou transesterificação, empregando diferentes sistemas (reator com condensador, reator de inox fechado e reator microondas) e parâmetros reacionais;
- Caracterizar os catalisadores por diversas técnicas analíticas (Espectroscopia na região do infravermelho, análise textural, etc.);
- Caracterizar os ésteres empregando a técnica de cromatografia gasosa (CG).

### 3-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1- Oleoquímica e Biocombustíveis

A indústria oleoquímica envolve a produção global de óleos e gorduras e as principais matérias-primas utilizadas por este segmento industrial são o sebo animal, óleo de soja, óleo de palma e coco. Os produtos mais importantes, obtidos da indústria oleoquímica, são ácidos graxos, ésteres metílicos, glicerol, álcoois e aminas graxas. Estes são empregados nas indústrias de cosméticos, aromas, alimentos, perfumaria, lubrificantes, anticorrosivos, tintas, látex, borrachas, produtos de limpeza, laminação de alumínio, fabricação de pigmentos, auxiliares têxteis, sabões, sabonetes, creme de barbear entre outros. Atualmente, a obtenção de biocombustíveis à partir de óleos e gorduras vegetais ou animais tem constituído um interesse da indústria oleoquímica [NETO, 2002].

Após a crise do petróleo iniciada no final de 1973, todos os países importadores de petróleo foram prejudicados, principalmente aqueles em desenvolvimento como o Brasil. Essa crise causou uma necessidade de se obter novas fontes alternativas de energia. Uma das alternativas colocada em pauta foi a utilização de óleo vegetal em substituição ao óleo diesel, pois estes óleos poluem menos e têm o poder calorífico bastante elevado. No Brasil, a opção para enfrentar esta crise se iniciou com a criação do Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL), porém os veículos de cunho comercial, como caminhões, ainda continuaram a utilizar o diesel como combustível [ARAUJO *et al.*, 2009]. Nos dias atuais, a procura por combustíveis renováveis tem sido bastante intensificada, de forma que o biodiesel surge como alternativa em relação aos derivados de petróleo, visando reduzir emissões de poluentes na atmosfera e gerar independência energética.

Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de monoésteres alquílicos de ácidos graxos. A definição adotada no âmbito do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel - PNPB segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, conceitua biodiesel como: *“Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”* [[http://www.biodiesel.gov.br/docs/lei11097\\_13jan2005.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/lei11097_13jan2005.pdf)] (acessado em 13/02/2010).

Devido à sua perfeita miscibilidade, o biodiesel pode ser misturado ao diesel mineral em quaisquer proporções, para uso em motores do ciclo diesel sem necessidade de adaptações [ROCHA *et al.*, 2008]. Mundialmente passou-se a adotar uma nomenclatura bastante apropriada para identificar a concentração do biodiesel na mistura. No caso de misturas a concentração de biodiesel é informada através de nomenclatura específica, definida como BX, onde X refere-se à percentagem em volume do biodiesel. Assim, B2, B5 e B20 referem-se, respectivamente, aos combustíveis com uma concentração de 2%, 5% e 20% de biodiesel adicionado ao diesel [FANGRUI *et al.*, 1999].

Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel (B5). Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis [<http://www.anp.gov.br>].

O Brasil conta hoje com uma capacidade de produção de, aproximadamente, 4.629.830,7 m<sup>3</sup>/ano (11/02/2010) [<http://www.anp.gov.br>]. Para incentivar a ampliação da produção, foi criada a Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB), pelo Ministério da Ciência e Tecnologia, em março de 2005 (MCT, 2007) [OLIVEIRA *et al.*, 2008]

Através do seu efeito multiplicador, o biodiesel representará no mercado futuro uma nova etapa para a agroindústria, por envolver a produção de óleos vegetais, álcool e mais os insumos e co-produtos da produção dos ésteres.

### **3.2- Processos Utilizados para Produção de biodiesel**

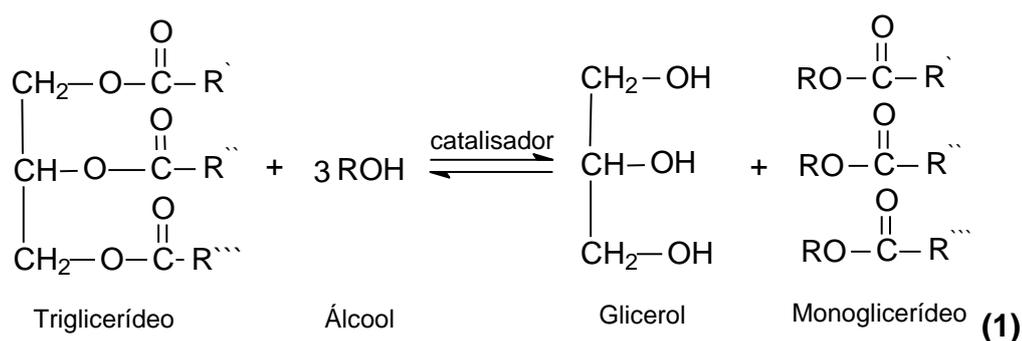
O biodiesel pode ser obtido por transesterificação e esterificação, e algumas considerações sobre essas rotas serão apresentadas a seguir.

### 3.2.1 – Transesterificação

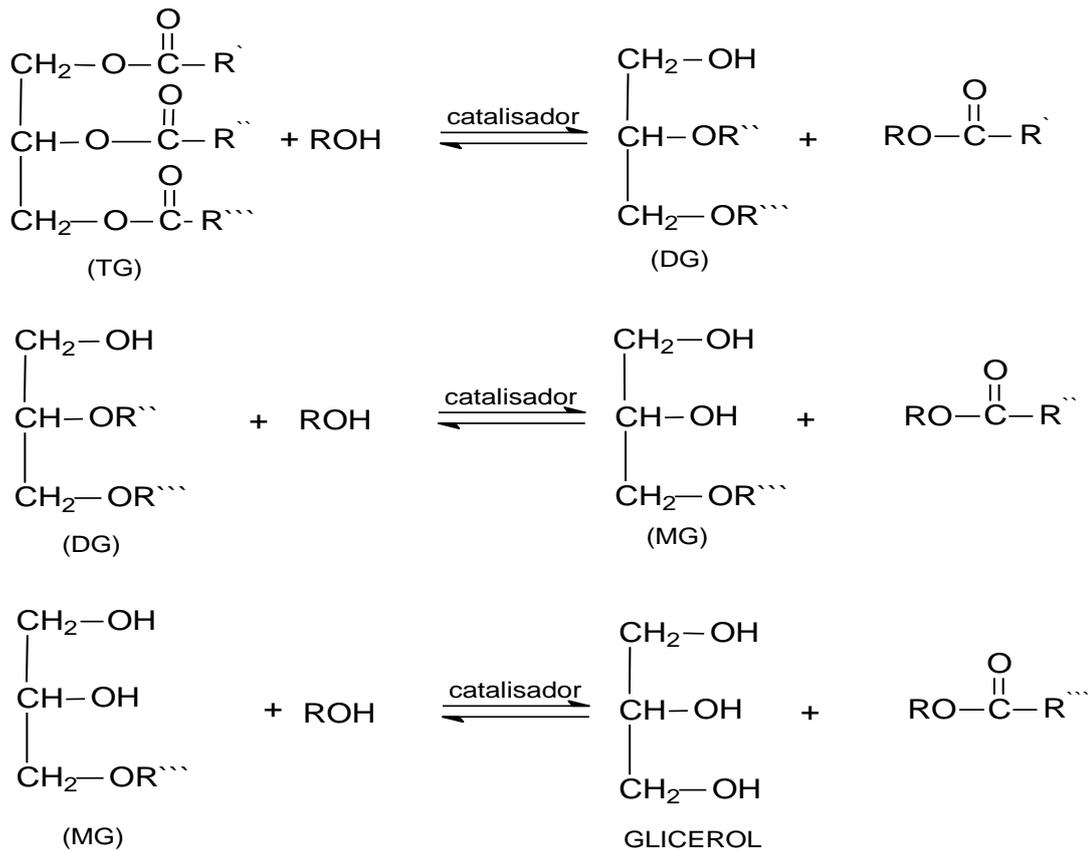
A transesterificação é um processo químico que tem por objetivo modificar a estrutura do óleo vegetal, tornando-a compatível quimicamente com a do óleo diesel (propriedades físico-químicas semelhantes). Por outro lado, pode-se perceber que a grande vantagem do óleo vegetal transesterificado é a possibilidade de substituir parcialmente o óleo diesel sem nenhuma alteração nas estruturas do motor [CONCEIÇÃO *et al.*, 2005].

A transesterificação de óleos vegetais, que é a reação de um triglicerídeo com álcool na presença de catalisadores (convencionalmente bases ou ácidos de Brønsted), produz uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. O glicerol é um co-produto, que tem necessidade de ser recuperado e purificado devido ao seu valor como produto químico, para o qual as principais aplicações hoje são: indústria alimentícia, cosméticos, farmacêutica e outras.

Apesar da estequiometria geral da equação requerer 3 mols de mono-álcool para cada mol de triglicerídeo, torna-se necessário um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento dos ésteres alquílicos deslocando o equilíbrio para a formação dos produtos permitindo a separação de fase do glicerol formado. A reação de transesterificação é representada pela equação (1) [SCHUCHARDT *et al.*, 2004].



O processo total da transesterificação corresponde a três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados monoglicerídeos e diglicerídeos como intermediários, conforme mostra a Figura 1.



**Figura 1:** Transesterificação de acilgliceróis: Três reações reversíveis e consecutivas, onde R', R'' e R''' representa os grupos alquilas. TG= triglicerídeo; DG= diglicerídeos; MG= monoglicerídeo.

Diversos aspectos, incluindo o tipo de catalisador (básico ou ácido), a relação molar do óleo vegetal/álcool, a temperatura, a pureza dos reagentes (principalmente teor de água), o índice de ácido graxo livre e umidade têm uma influência no curso da transesterificação [MEHER *et al.*, 2006].

Os álcoois mais frequentemente empregados são os de cadeia curta, tais como metanol ou etanol. Nesta competição, o metanol leva vantagem em relação ao etanol, devido ao seu menor preço no mercado internacional e por ter maior reatividade, devido a sua menor cadeia e maior polaridade [FUKUDA *et al.*, 2001].

Apesar das desvantagens em relação ao metanol, no Brasil, o etanol é o álcool preferido para a produção do biodiesel por questões estratégicas, pois o país é um dos maiores produtores de etanol.

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 à produção de outros combustíveis.

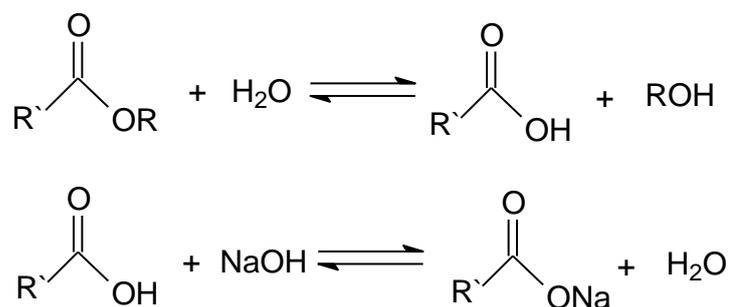
Nesse aspecto de viabilidade econômica, o tipo de catalisador empregado no processo produtivo influencia no custo final do produto. Assim os custos relativos ao processo de separação e purificação dos produtos e o tratamento dos efluentes gerados no fim do processo são dependentes das propriedades apresentadas pelo catalisador empregado no processo de produção [ZHANG *et al.*, 2003 ].

Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e os ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou potássio e os ácidos sulfúrico e clorídrico, além dessas espécies, as enzimas também 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.*, 2006 e ROYON *et al.*, 2007].

Os catalisadores básicos mais eficazes são os hidróxidos e metóxidos de sódio ou potássio [MEHER *et al.*, 2006]. Se o óleo tiver o índice de ácido graxo livre elevado e água, a transesterificação por catálise ácida é a mais apropriada, os catalisadores ácidos mais utilizados são, principalmente, ácido sulfúrico, ácido clorídrico.

Para se obter uma reação de transesterificação completa catalisada por base, é preciso que os óleos possuam um valor de ácido graxo livre menor que 3%, expresso como % de ácido oléico (FFA), pois quanto mais elevado for índice de acidez do óleo, menor é a eficiência da conversão, pois pode ocorrer a formação do sabão, como mostrado na reação de saponificação (Esquema 1) [MEHER *et al.*, 2006].

### Esquema 1



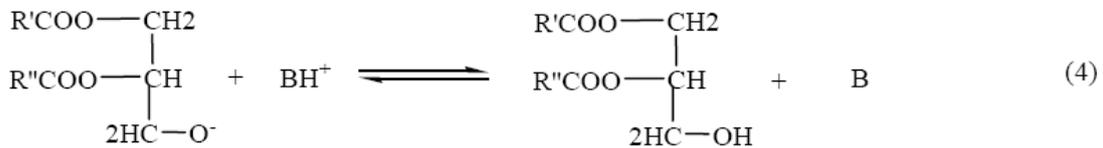
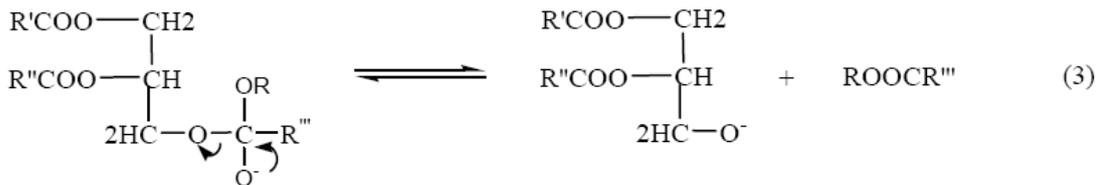
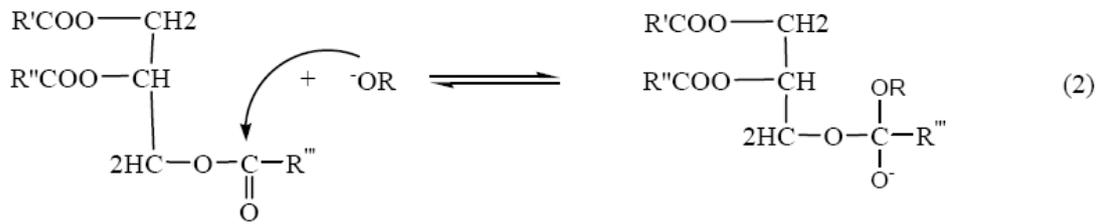
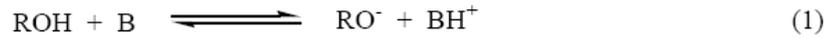
R' = Cadeia Carbonica do Ácido Graxo

R = Grupo Alquil do Álcool

Assim, os triglicerídeos devem ter um teor de ácidos graxos livres baixo e todo o material deve ser usado em forma anidro. A adição de uma maior quantidade de catalisador pode compensar uma acidez elevada, porém a reação de saponificação não será evitada e as conseqüências da formação de sabão (aumento na viscosidade ou a formação de géis) interferem na reação tanto quanto na separação entre os ésteres alquílicos e a glicerina. Quando as condições da reação não se atendem às exigências acima, os rendimentos dos ésteres são reduzidos significativamente. O contato prolongado com o ar diminuirá a eficácia destes catalisadores através da interação com o dióxido de carbono e com umidade [MEHER *et al.*, 2006].

O mecanismo da reação de transesterificação dos óleos vegetais por catálise básica está apresentado na Figura 2 [SCHUCHARDT *et al.*, 2004].

A primeira etapa (1) envolve o ataque do íon do alcóxido ao carbono da carbonila da molécula de triglicerídeo, que resulta na formação de um intermediário tetraédrico. A reação deste intermediário com um álcool produz o íon do alcóxido na segunda etapa (2). Na última etapa o rearranjo do intermediário tetraédrico forma um éster e um diglicerídeo (3). Os diglicerídeos e os monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo a uma mistura de ésteres alquílicos e glicerol [LOTTERO *et al.*, 2005].



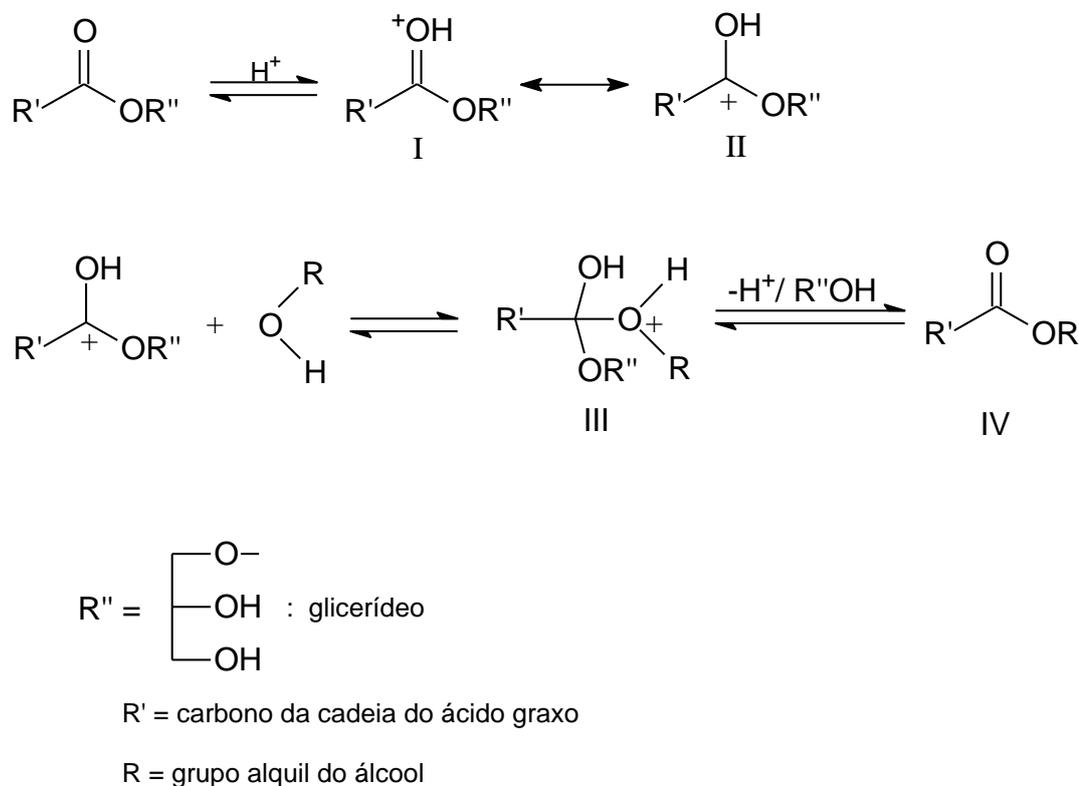
**Figura 2:** Mecanismo da reação de transesterificação dos óleos vegetais por catálise básica.

Já o processo de transesterificação por catálise ácida não é empregado comercialmente tanto quanto o catalisador básico. O fato é que a reação por catálise ácida homogênea é mais lenta do que a reação em presença de um catalisador básico homogêneo. Entretanto, a transesterificação via catálise ácida tem uma vantagem importante em relação à catálise básica: o desempenho do catalisador ácido não é fortemente afetado pela presença da grande quantidade de ácidos graxos livres (FFAs). De fato, os catalisadores ácidos podem simultaneamente agir como catalisador para a reação de esterificação e transesterificação. Assim, uma grande vantagem dos catalisadores ácidos é que podem produzir o biodiesel diretamente de matérias primas lipídicas de baixo custo, associadas geralmente com a concentração elevada de ácido graxo FFA [LOTTERO *et al.*, 2005].

A relação molar entre óleos vegetais e álcool é um dos principais fatores que influenciam na transesterificação. Um excesso do álcool favorece a formação dos produtos, e por outro lado, uma quantidade excessiva de álcool dificulta a

recuperação do glicerol, de modo que a relação ideal de álcool/ óleo tenha que ser estabelecida empiricamente considerando cada processo individual.

O mecanismo de transesterificação por catálise ácida dos óleos vegetais é mostrado na Figura 3, para um mono-glicerídeo. Entretanto, pode ser estendido a di- e a triglicerídeo. A protonação da carbonila do éster conduz ao carbocátion II que, após um ataque nucleofílico do álcool, produz o intermediário tetraédrico III, que elimina o glicerol para dar forma ao novo éster IV, e para regenerar o catalisador  $H^+$  [SCHUCHARDT, 2004].



**Figura 3:** Mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais por catálise ácida.

De acordo com este mecanismo, os ácidos carboxílicos podem ser formados pela reação do carbocátion II com água presente na mistura da reação. Isto sugere que uma transesterificação por catálise ácida deve ser realizada na ausência da água, a fim evitar a formação de ácidos carboxílicos reduzindo os rendimentos de ésteres alquílicos [SCHUCHARDT, 2004].

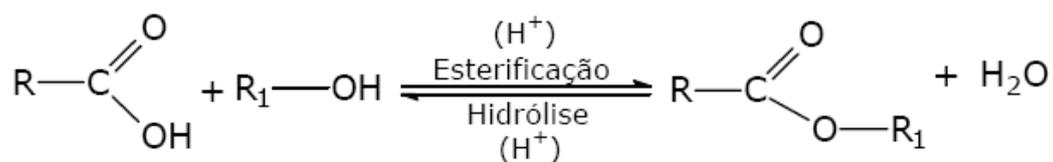
Recentemente, outras espécies químicas vêm sendo estudadas na transesterificação de triglicerídeos como, por exemplo, catalisadores contendo sítios ácidos de Lewis, tais como complexos metálicos e óxidos [MENDONÇA *et al.*, 2009].

O desenvolvimento de processos químicos inovadores com base neste tipo de complexo podem trazer novas projeções para a tecnologia do biodiesel. A grande vantagem destes sistemas catalíticos está relacionada com a possibilidade de superar as dificuldades associadas e relativas ao uso de catalisadores convencionais. No tópico **3.3** serão apresentados alguns estudos envolvendo esses tipos de catalisadores.

### 3.2.2- Esterificação

Ésteres de ácidos graxos são obtidos principalmente através de reações de transesterificação de triacilglicerídeos, presentes em diversas plantas oleaginosas, como apresentado no item anterior. Entretanto, a grande demanda e o elevado custo desta matéria prima têm motivado o desenvolvimento de processos de esterificação de ácidos graxos livres, presentes em gorduras animais, alguns óleos vegetais e, principalmente, em rejeitos como óleos já utilizados em frituras (MARCHETTI *et al.*, 2007).

O método mais comum e mais utilizado em processos industriais para obtenção de ésteres é a reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool, havendo eliminação de água. O processo de obtenção de ésteres é formado a partir da substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido por um radical alcoxila (-OR). Reações de esterificação são exemplos clássicos de reações reversíveis; onde a reação inversa é conhecida como hidrólise, conforme mostrado na Figura 4 [BARCZA, acessado em 2009].



**Figura 4:** Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa).

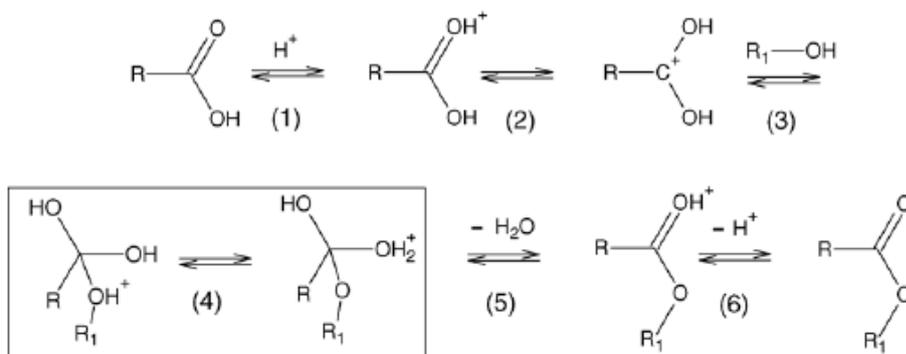
Os processos de esterificação são importantes na produção de ésteres de interesse comercial principalmente nas áreas de solventes, diluentes, plastificantes, surfactantes, polímeros, essências e fragrâncias sintéticas, e como intermediário químico para indústrias farmacêuticas, herbicidas e pesticidas [BARCZA, acessado em 2009].

No caso do biodiesel, o processo de obtenção, através da esterificação, consiste na reação entre os ácidos carboxílicos, encontrados livres ou combinados nos óleos vegetais (anexo1) e um álcool de cadeia curta (MeOH ou EtOH) em presença de um catalisador (ácido), resultando em ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente, e água.

A esterificação pode ocorrer sem adição de catalisadores. Porém, devido à fraca acidez dos ácidos carboxílicos, a reação é extremamente lenta e requer muitos dias para alcançar o equilíbrio em condições típicas da reação.

Assim, esterificações são facilitadas através do aumento da temperatura do meio reacional e presença de catalisador (comumente  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$  ou ácidos orgânicos, como  $CH_3SO_2OH$ ). Além disso, a velocidade de formação do éster depende também da natureza e da razão molar ácido graxo/álcool, no tempo de reação e velocidade de agitação [LIU *et al.*, 2006]. A desidratação dos alcoóis ( $H_2SO_4$ ) e corrosão de equipamentos são desvantagens na utilização de ácidos minerais como catalisadores [ BARCZA,acessado em 2009].

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



**Figura 5:** Mecanismo de esterificação com emprego de catalisador ácido de Brønsted.

O desenvolvimento de catalisadores eficazes para a esterificação de ácidos graxos pode contribuir significativamente para o aumento do escopo de matérias-primas que possam ser empregadas na produção de biodiesel. A substituição de catalisadores corrosivos líquidos e poluentes convencionais por catalisadores alternativos como ácidos sólidos ou outros ácidos de Lewis, pode atender a demanda por uma tecnologia mais limpa [CORMA e GARCIA, 2006].

### **3.3- Catalisadores Alternativos para Transesterificação e Esterificação**

O custo de produção do biodiesel ainda é bastante elevado quando comparado ao combustível derivado de petróleo em função do preço alto das matérias-primas necessárias para sua síntese [FANGRUI *et al.*, 1999].

Para tornar o processo mais barato e mais competitivo com o diesel, diversos estudos estão sendo feitos para a obtenção do biodiesel a partir de óleos usados ou que não são comestíveis [DI SERIO *et al.*, 2005].

Catalisadores homogêneos básicos não podem ser usados diretamente na reação em decorrência da grande quantidade de ácidos graxos livres (AGL's). Para que se possam utilizar esses catalisadores, é preciso uma concentração de AGL inferior a 0,5% em peso. Se a concentração presente no óleo vegetal for superior a essa concentração, vários métodos são propostos para a resolução desse problema: [DI SERIO *et al.*, 2005].

- Além da quantidade de base suficiente para catalisar a reação de transesterificação, uma quantidade a mais de base é adicionada para neutralizar o excesso de ácidos graxos, porém a parte neutralizada não é removida do sistema;
- Aplica-se o método da extração do solvente: AGL's são removidos por extração com um solvente seletivo;
- Método de destilação refinada: AGL's são destilados e extraídos do óleo;
- Método da pré-esterificação: AGL's são primeiramente esterificados para ésteres de ácidos graxos usando um catalisador ácido e, posteriormente, o restante é transesterificado por um catalisador alcalino;

- Utilização de catalisadores ácidos de Brønsted: a transesterificação e a esterificação são ambos promovidos por um ácido de Brønsted a temperaturas elevadas.

Porém, todos esses métodos resultam em complicações (por exemplo, perda de biodiesel, dificuldades na separação, alta energia, formação de emulsão, etc.) o que encarece o processo global [FANGRUI *et al.*, 1999].

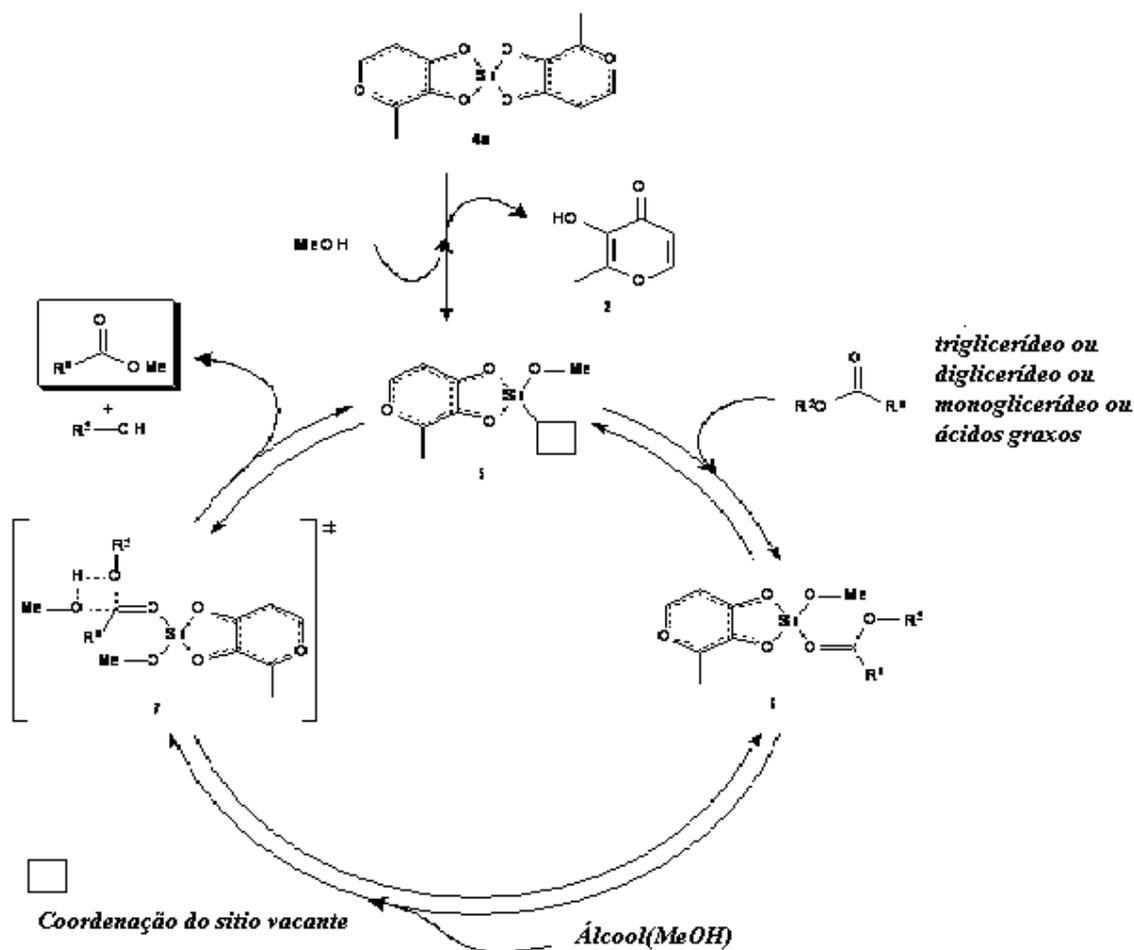
Como alternativa aos catalisadores básicos e ácidos convencionalmente empregados nessas reações, e com o intuito de reutilizar o catalisador na mesma reação e produzir a menor quantidade possível de produtos indesejados ou de eliminar a etapa de neutralização do catalisador, novas classes de catalisadores que sejam mais ativos que aqueles tradicionalmente usados estão em investigação, como enzimas, bases orgânicas, complexos metálicos, aluminossilicatos e óxidos metálicos [SUAREZ e MENEGHETTI 2007a]. Nesse contexto, o uso de catalisadores sólidos (heterogêneos) recebe destaque especial, devido a consideráveis vantagens frente aos catalisadores homogêneos, como menor contaminação dos produtos, maior facilidade de separação do catalisador do meio reacional, a possibilidade de regeneração e reutilização do catalisador e diminuição de problemas de corrosão [FERREIRA *et al.*, 2007]. Entretanto, quando comparados com os tradicionais, estes catalisadores apresentam baixas atividades, tanto para a metanólise quanto para a etanólise. Este decréscimo nas atividades ocorrem devido a problemas de difusão, uma vez que estes meios heterogêneos se comportam como sistemas trifásicos (óleo/metanol/catalisador).

Como nesse estudo, empregamos complexos metálicos e óxidos metálicos que apresentam caráter ácido de Lewis ou Brønsted, serão apresentados a seguir alguns trabalhos da literatura envolvendo essas duas classes de compostos.

### **3.3.1- Catalisadores ácidos, contendo sítios ácidos de Lewis**

Complexos de metais, que exibem caráter ácido de Lewis, podem ser empregados como catalisadores para a síntese de biodiesel, na presença de metanol ou etanol. O mecanismo para a atuação desses sistemas catalíticos foi proposto com base em complexos de estanho (II) e está apresentado na Figura 6 [SUAREZ *et al.*, 2007a ,SUAREZ *et al.*, 2007b].

Inicialmente o complexo é ativado pela reação com uma molécula do álcool, formando a espécie que apresenta um sítio vacante (5). Após, a carbonila (do éster do triglicerídeo, diglicerídeo, monoglicerídeo ou ácido graxo) coordena no sítio vacante da espécie cataliticamente ativa, aumentando a sua polarização, o que facilita o ataque nucleofílico do álcool (6 para 7). Depois da quebra e da formação de ligações C-O e O-H, ocorre a dissociação do éster do centro metálico.



**Figura 6:** Mecanismo proposto para transesterificação de triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos e esterificação de ácidos graxos. [SUAREZ et al., 2007a ; SUAREZ et al., 2007b] .

Alguns estudos relatados na literatura referentes a atuação desse tipo de catalisador em reações de esterificação e transesterificação são apresentados a seguir.

Brito e colaboradores, estudaram duas séries de complexos de fórmula genérica  $M(n\text{-butóxido})_{4-x}(\text{maltolato})_x$ , onde  $M = \text{Ti}$  ou  $\text{Zr}$  e  $x = -4$ , como catalisadores para esterificação e transesterificação, para a obtenção de ésteres metílicos.

As reações de esterificação foram realizadas utilizando uma relação molar de 400:100: 1 de metanol:ácido graxo:catalisador, a uma temperatura de 140°C por 1 e 2 horas. Os melhores resultados foram observados após 2 horas de reação e em qualquer série Ti ou Zr para o complexo, com apenas um ligante maltolato. Além disso, os complexos de zircônio se mostraram mais ativos do que os de titânio [BRITO et al., 2008].

Di Serio e colaboradores, sintetizaram estearato de diversos metais (Ca, Ba, Mg, Cd, Mn, Pb, Zn, Co, Ni) e estes foram testados na transesterificação do óleo de soja com metanol. Os que apresentaram os melhores rendimentos foram os preparados com Cd (89%) e Co (81%) [DI SERIO et al., 2005].

Suarez et al , estudaram a atividade catalítica dos complexos metálicos com acidez de Lewis moderada, como os de Sn, Pb, Zn e Cd, quando coordenados com ligantes bidentados oxigenados, tais como 3-hidroxi-2-metil-4-pironato e ainda com ligantes carboxilatos. Neste caso a atividade catalítica desses complexos decresce de acordo com a seguinte ordem:  $\text{Sn}^{+2} \gg \text{Zn}^{+2} > \text{Pb}^{+2} \approx \text{Hg}^{+2}$ . Nas condições reacionais estudadas, os complexos de Sn e Zn foram os que apresentaram maior atividade catalítica, com um rendimento da reação de 90 e 40%, respectivamente, em 3h, usando razão molar 400:100:1 (metanol: óleo: catalisador) . Estes sistemas catalíticos mostraram-se ativos para a alcoólise de diversos óleos vegetais, e capazes de evitar a formação de emulsões sem perda na atividade [ABREU et al., 2004].

Diversos compostos de Sn(IV) também foram testados como catalisadores para a reação de transesterificação. Estes compostos provaram serem ativos para a metanólise do óleo de soja, em diferentes tempos de reação, temperaturas e quantidades de catalisadores. Foi relatado que as estruturas químicas destes sistemas catalíticos exercem uma influência importante sobre a reação de transesterificação, modificando a solubilidade do meio, e/ou acidez de Lewis do centro metálico. Entre os compostos estudados a ordem de reatividade em termos de rendimento em ésteres metílicos de ácidos graxos foi: dibutildilaurato de estanho > óxido de dibutilestanho > óxido de dibutilestanho modificado > ácido butilestanóico. Também aqui não foi observada a formação de emulsão [FERREIRA et al., 2007].

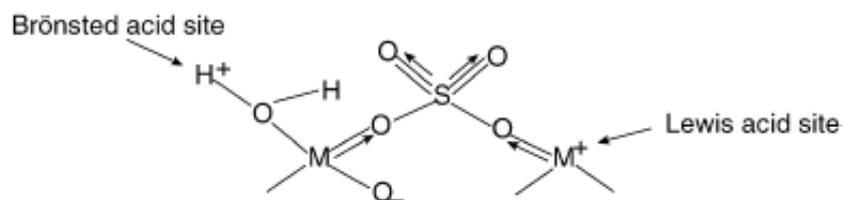
Meneghetti e colaboradores realizaram ainda um estudo sistemático sobre a alcoólise do óleo de soja na presença de compostos de Sn(IV) para produzir os ésteres alquílicos de ácidos graxos, sob diversas condições reacionais, como tempo e temperatura, assim como duas classes de reatores (reator sob refluxo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

Em outro estudo, realizado por Magalhães et al., foi avaliada a transesterificação do óleo do farelo de arroz com metanol na presença de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e complexos de estanho, como: cloreto de estanho (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O), 2-etilhexanoato de estanho (Sn(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), óxido de dibutil estanho (SnO(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>), dibutil dilaurato de estanho ((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Sn(C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), conhecido comercialmente como DBTDL, com uma relação molar de 400:100:1 entre álcool, óleo e catalisador, num tempo reacional de até 5 horas á 60° C. Os resultados obtidos deste trabalho mostraram que o comportamento cinético dos catalisadores ácidos foi diferente quando comparados aos compostos de estanho. No início da reação a catálise ácida é lenta, depois é mais rápida e lenta novamente quando se aproxima do final, já a reação catalisada pelos compostos de estanho alcança um rendimento máximo e diminui então com o tempo. Através da análise comparativa entre os catalisadores, verificou-se um melhor desempenho para o ((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Sn(C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) no tempo de 4h [MAGALHÃES *et al.*, 2006].

### 3.3.2- Catalisadores heterogêneos superácidos

Os óxidos metálicos quando são sulfatados têm sua atividade catalítica aumentada devido à formação de sítios catalíticos conhecidos como superácidos (um ácido com  $pK_a \leq -12$  é considerado um “superácido.” Um exemplo é óxido metálico sulfatado  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{-2}$  que apresenta um  $pK_a = -18$ , valor próximo do  $pK_a$  do ácido sulfúrico indicando que ele é tão ácido quanto o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [MATSUHASHI, 2001 e NODA, 2005].

A super acidez desses materiais é atribuída à formação de vários sítios ácidos de Brønsted que são vizinhos a poderosos sítios ácidos de Lewis e ambos os sítios tendem a aumentar a acidez desse catalisador. O sítio ácido de Lewis aparece devido ao efeito indutor exercido pelo sulfato em relação ao íon metálico que fica deficiente de elétrons. Já os sítios ácidos de Brønsted são formados pela presença de água na amostra e isso pode ser observado na Figura 7.



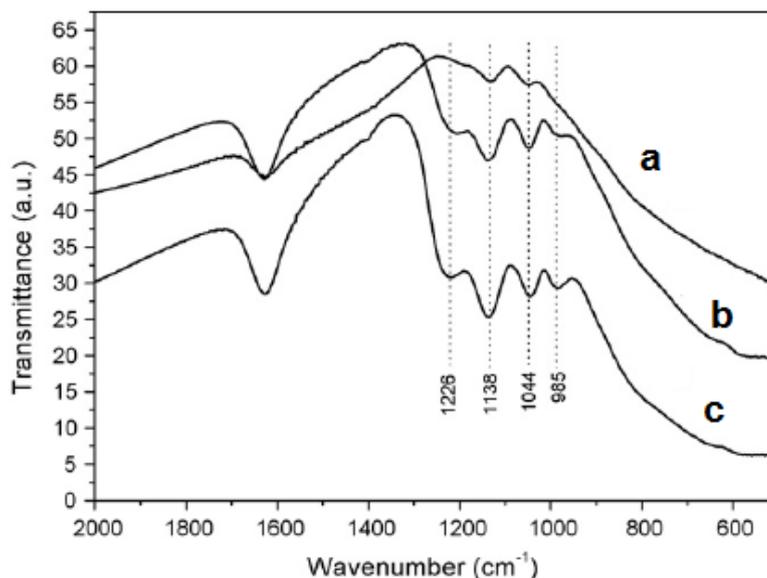
**Figura 7:** Sítios ácidos de Brønsted e Lewis em óxido metálico sulfatado

Outro aspecto a mencionar é que o processo de sulfatação conduz a um aumento de área superficial e de volume e diâmetro médio dos poros presentes no material [NODA, 2005].

Nos óxidos metálicos sulfatados, a molécula de sulfato é ligada covalentemente ao centro metálico. Quando essa ligação ocorre pelos dois átomos de oxigênio, dois modos de coordenação podem ser encontrados: na forma quelato ou como ponte. Esses modos de coordenação são refletidos nos espectros vibracionais das espécies sulfatadas [ALMEIDA *et al.*, 2008].

Segundo os estudos realizados por Almeida *et al.*, com catalisadores baseados em óxido de titânio sulfatado, o espectro característico de absorção na região do infravermelho destes catalisadores apresenta bandas de absorção entre  $1300$  e  $980 \text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídas aos modos de vibração do grupo sulfato coordenado. Estas bandas podem ser relacionadas de forma semi-quantitativa ao

teor de sulfato ligado ao óxido de metal sob a forma de quelatos. As bandas atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação S=O aparecem em torno de  $1226\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{as}}\text{ S=O}$ ] e  $1138\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{s}}\text{ S=O}$ ]. Além disso, as bandas em  $1044\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{as}}\text{ S-O}$ ] e  $985\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{s}}\text{ S-O}$ ] são atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação O-S, respectivamente. Tais bandas podem ser observadas, para exemplificar, no caso de diferentes óxidos de titânio sulfatados na Figura 8 [ALMEIDA *et al.*, 2008].



**Figura 8:** Espectros de absorção na região do infravermelho, para  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4$  com diferentes razões  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  (mol/mol) empregados na síntese (a=5; b=10 e c=20).

Os catalisadores heterogêneos superácidos podem ser utilizados na reação de transesterificação de óleos vegetais, bem como na esterificação dos ácidos graxos livres presentes nos óleos, porém existem poucos trabalhos reportados na literatura que indicam a utilização de tais sistemas nessa reação.

De fato, os superácidos despertam grande interesse em várias áreas, particularmente em síntese orgânica. A importância dos estudos envolvendo tais catalisadores é comprovada pelo prêmio Nobel concedido ao cientista George A. Olah, em 1994, devido aos seus trabalhos sobre superácidos e suas aplicações em diversas reações orgânicas [OLAH *et al.*, 1985; OLAH *et al.*, 1979].

Mais recentemente,  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4$  foi utilizada na reação de metanólise do óleo de soja, fornecendo resultados encorajadores para produção de biodiesel via esse sistema [ALMEIDA *et al.*, 2008].

Bail et al., estudou uma série de óxidos com características de ácidos e bases de Lewis ( $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2/SO_4^{2-}$ ,  $ZrO_2/SO_4^{2-}$ ,  $ZrO_2/KNO_3$ ) e a  $KNO_3$ / zeólita KL, que foram testados como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação do óleo de palma bruto com metanol, sob razão molar álcool:óleo 6:1, concentração do catalisador 3,0 % em relação a massa de óleo utilizada, temperatura de 200 °C, durante 4 horas de reação. Os resultados deste trabalho mostraram que os melhores rendimentos foram obtidos quando se utilizou sólidos sulfatados, provavelmente, porque a presença deste ânion aumenta a concentração dos sítios ácidos de Lewis dos óxidos de estanho e zircônio [BAIL et al., 2008].

Existem diferentes métodos para preparar os óxidos metálicos sulfatados e as escolhas dos procedimentos são muito importantes. Também a estratégia da rota sintética empregada pode levar a materiais, apresentando diversas propriedades físicas e químicas e, conseqüentemente, diferentes comportamentos catalíticos.

### **3.4 - A Utilização de Microondas em Reações de Transesterificação**

Como já mencionado anteriormente, a produção de biodiesel vem sendo realizada por meio de tecnologias consolidadas como a transesterificação ou esterificação, empregando aquecimento convencional e catálise homogênea. No entanto, novas tecnologias vêm sendo estudadas, tais como o aquecimento com radiação microondas, o emprego de processos pressurizados e o uso de catalisadores heterogêneos.

A literatura aponta que a irradiação microondas pode ser responsável por alguns efeitos durante os processos de aquecimento, dentre elas o aumento da temperatura de ebulição de alguns líquidos, maiores velocidades reacionais em certas sínteses e o aumento da regioseletividade em reações orgânicas [DE LA HOZ, 2005; LOUPY *et al.*, 2001; SANSEVERINO, 2002; PERREUX, 2002].

Nesse contexto, o uso de microondas na produção de biodiesel pode-se apresentar promissor no emprego de catalisadores heterogêneos e por rota não-catalítica, nas quais há necessidade de altas temperaturas. Para os sistemas que empregam temperaturas mais moderadas, como as rotas convencionais, o aquecimento dielétrico pode acelerar a cinética da reação [AZCAN e DANISMAN, 2008].

Azcan e Danisman (2007 e 2008) apresentaram estudos experimentais comparando as taxas reacionais da metanólise do óleo de algodão e canola, em presença de KOH e NaOH, conduzidas em reator microondas comparativamente a um reator convencional. Em condições reacionais de 100% de excesso de metanol (em relação às proporções estequiométricas), a 60 e 50 °C e a 7 e 5 minutos de reação, rendimentos maiores que 90% de FAMES de alta pureza (>99%) foram obtidos [AZCAN e DANISMAN, 2008 e 2007].

Dall'Oglio *et al.* (2006) estudaram a catálise homogênea ácida (ácido sulfúrico) em reações de etanólise. Rendimentos de 90% de FAMES em tempos inferiores a 15 min foram obtidos [DALL'UGLIO, 2006].

Mazzochia *et al.* (2004) realizaram a metanólise do óleo de colza na presença de catalisadores heterogêneos (hidróxido de bário e argilas minerais), assistida por microondas a 170°C, o que proporcionou uma redução na taxa de aquecimento de até 7 vezes quando comparado com sistemas convencionais [MAZZOCCHIA, 2004].

A partir dos estudos apresentados evidenciam-se vantagens cinéticas nas sínteses por transesterificação assistidas por microondas comparativamente ao sistema convencional, as quais podem ser justificadas por heterogeneidades na superfície do catalisador (que geram pontos quentes) e/ou por melhorias na transferência de massa entre o óleo vegetal e o álcool, em geral pouco miscíveis entre si.

A obtenção de biodiesel via microondas encontra-se ainda nos estágios iniciais de desenvolvimento, como pode ser comprovado pela disponibilidade de um número reduzido de artigos científicos, sendo todos eles bastante recentes. Vários aspectos deste tipo de síntese devem ainda ser avaliados como levantamento de curvas cinéticas, aplicação de novos sistemas catalíticos, identificação do efeito das variáveis do processo, etc.

### **3.5- Óleos vegetais empregados nesse estudo**

Como neste trabalho, os óleos vegetais empregados são mamona e soja, a seguir são apresentadas algumas informações sobre os mesmos.

### 3.5.1- Mamona:

A mamoneira (*Ricinus communis* L.), (Figura 9) é uma espécie de oleaginosa cuja produção se estende a quase todas as zonas tropicais e subtropicais e no Brasil, pode ser encontrada em diversas regiões. É de grande importância econômica, pois é uma oleaginosa com inúmeras aplicações na área industrial e também provável aplicação como fonte energética [PIRES *et al.*, acessado Fevereiro 2010].

Além da vasta aplicação na indústria química, a mamoneira é importante devido à sua tolerância à seca, tornando-se uma cultura viável para a região semi-árida do Brasil, onde há poucas alternativas agrícolas. No entanto, esta cultura não é exclusiva da região semi-árida, sendo também plantada com excelentes resultados em diversas regiões do país [EMBRAPA - acessado em Fevereiro 2010].



**Figura 9:** Cacho de Mamona

O óleo de mamona apresenta-se como um óleo límpido de cor amarelada e odor suave característicos. Da industrialização da semente da mamona obtemos dois produtos: o óleo que é o principal produto, e como subproduto a torta, rica em nitrogênio, fósforo e potássio, utilizada principalmente na adubação de solos. O rendimento do óleo na semente gira em torno de 44%. No Brasil, pesquisas realizadas pela Embrapa, indicaram um teor de óleo por baga entre 43% e 49% [CAMPESTRE- acessado Fevereiro 2010].

O óleo de mamona é conhecido no Brasil como óleo de rícino e internacionalmente, como “*castor oil*”. O óleo de rícino é composto por cerca de 90% dos triglicerídeos do ácido ricinolêico (ácido 12-hidroxi-cis-9 enóico). A presença de um grupo hidroxila (OH) no C-12 confere a este óleo, propriedades químicas e físicas originais [MENEGHETTI *et al.*, 2006].

Assim, o óleo de rícino e seus derivados são completamente solúveis nos álcoois e exibem viscosidades que são até 7 vezes mais elevadas do que em outro óleo vegetal e tais propriedades do óleo de rícino são exploradas em várias aplicações industriais incluindo a produção de revestimentos, dos plásticos, e dos cosméticos, sendo também utilizado como matéria-prima para a produção do biodiesel [MENEGHETTI *et al.*, 2006]. Diferentemente da soja, girassol, amendoim e outras oleaginosas, a mamona não é destinada à alimentação humana, conseqüentemente, sob o ponto de vista social não haveria concorrência com tal mercado [PIRES *et al.*, acessado Fevereiro2010].

### 3.5.2- Soja:

A Soja (*glycine max*), (Figura 10) é originária da China e do Japão e conhecida a mais de cinco mil anos. Foi introduzida na Europa no século XVIII e no Brasil sua introdução data do final do século XIX, no estado da Bahia. Ainda hoje podemos descobrir novas utilizações para a soja, como a utilização do seu derivado isoflavona na prevenção de doenças cardiovasculares [FERRARI *et al.*, 2005].



**Figura 10:** Grão de Soja

É um dos mais antigos produtos agrícolas e é considerada a rainha das leguminosas, pois dispõe de uma oferta muito grande do óleo. No Brasil, 90% da produção de óleo provêm dessa leguminosa.

O óleo de soja é o mais consumido mundialmente e seu concorrente direto é o óleo de palma. No Brasil temos vários incentivos para a produção e comercialização do óleo de soja que pode ser produzido nas seguintes qualidades: bruto, refinado comestível e refinado industrial. O óleo de soja refinado apresenta-se como um óleo de cor levemente amarelado, límpido com odor e sabor suave característico [FERRARI *et al.*, 2005].

O óleo de soja domina o mercado industrial e é considerado um subproduto do processamento do farelo de soja. Corresponde, em média, a 20% da matéria seca dos grãos de soja, enquanto que a maioria das leguminosas (exceto o amendoim) contém de 2 a 14% de óleo. Este óleo pode ser utilizado tanto na indústria, quanto na alimentação como preparação de assados, margarinas, óleo para salada, maioneses etc.

A soja é a matéria-prima mais viável para a utilização imediata na produção do biodiesel por transesterificação, pois a estrutura da produção, distribuição e esmagamento dos grãos tornam seu uso vantajoso. Na Tabela 1 é apresentada a composição dos ácidos graxos de óleo de soja e mamona. Dentre estes, o óleo de soja tem uma composição de ácidos graxos semelhantes aos óleos tradicionais, diferentemente da mamona que apresenta cerca de 88% do óleo, formado por um único tipo de ácido graxo combinado [MORETO *et al.*, 1998].

**Tabela 1** : Composição, em ácidos graxos, dos óleos de soja e mamona

Nº. de Carbonos	Ácidos graxos	Óleo de soja <sup>a</sup>	Óleo de mamona <sub>b</sub>
C12:0	Láurico	< 0,1	-
C14:0	Mirístico	< 0,5	-
C16:0	Palmítico	7,0 - 14,0	1,0 – 2,0
C16:1(9)	Palmitoléico	< 0,5	-
C18:0	Esteárico	1,4 - 5,5	0,9 – 2,0
C18:0-OH(9)-OH(10)	Dihidroxiesteárico	-	< 1,0
C18:1(9)	Oléico	19,0 - 30,0	2,9 – 6,0
C18:1(9)-OH(12)	Ricinoléico	-	< 88,0
C18:2(9,12)	Linoléico	44,0 - 62,0	3,0 – 5,0
C18:3(9,12,15)	Linolênico	4,0 - 11,0	< 0,5
C20:0	Araquídico	< 1,0	-
C22:0	Behênico	< 0,5	< 2,1

<sup>a</sup> Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes - AOCS.

<sup>b</sup> RDC Nº482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

## 4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo, são apresentados os reagentes e metodologias empregadas nos estudos envolvendo os catalisadores heterogêneos baseados em óxido de estanho(IV) e os complexos de estanho(IV).

### 4.1- REAGENTES

Os experimentos deste trabalho foram realizados com a utilização dos reagentes e solventes apresentados na Tabela 2. Quando necessário, os solventes foram secos sobre um agente dessecante adequado. Os óleos foram usados sem qualquer tratamento prévio.

**Tabela 2:** Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.

Reagentes	Pureza	Fornecedor
Metanol	> 99,5 %	Dinâmica
Óxido de estanho (IV)	99.90 %	Acros
Óxido de estanho (IV) nanoestruturado	99.90 %	Aldrich
Ácido butilestanóico(IV)	>95%, mínimo 55% Sn	Atochem
Óxido de dibutil estanho (IV)	>98%, mínimo 47% Sn	Atochem
Dibutildilaurato de estanho (IV)	>95%, mínimo 18% Sn	Miracema – Nuodex
Dibutildiacetato de estanho (IV)	Mínimo 33% Sn	Acros Organics
Ácido Sulfúrico	95-99%	Dinâmica
Hexano	> 98,5 %	Dinâmica
Clorofórmio	> 99%	Dinâmica
Trioctanoato de glicerila (Tricaprilina)	> 99%	Sigma
Sulfato de magnésio anidro	98 %	Vetec
Óleo de soja	Refinado	Bunge Alimentos
Óleo de Mamona	Refinado Exportação Tipo I	Comercial Bariri

Os óleos de soja e de mamona adquiridos foram analisados e os valores de algumas propriedades físico-químicas estão relacionados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Características dos óleos de soja e de mamona.

	ÓLEO		Norma
	Soja	Mamona	
Índice de Iodo (g I <sub>2</sub> /100g óleo)	-	83	AOCS Cd 3d-6
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	0,12	2,32	ASTM D465-9
Viscosidade (cSt; 40° C)	30,6	225,8	ASTM D445
Massa específica (Kg/m <sup>3</sup> ; 20° C)	920	958	ASTM D4052

#### 4.2- SELEÇÃO DE CATALISADORES

Os complexos a base de estanho (IV): dibutildiacetato de estanho (IV) (DBTDA), dibutildilaurato de estanho (IV) (DBTDL), óxido de dibutilestanho (IV) (BTO) e ácido butilestanóico (IV) (BTA), foram estudados em uma primeira etapa do trabalho e avaliados na reação de transesterificação do óleo de mamona, comparativamente ao óleo de soja, em diferentes condições reacionais.

Os precursores catalíticos empregados na segunda parte do estudo foram óxidos de estanho (IV) comerciais, de agora em diante denominados de SnO<sub>2</sub> e *n*-SnO<sub>2</sub> (este último, óxido de estanho(IV) nanoestruturado). Tais materiais foram empregados como catalisadores em reações de esterificação e/ou transesterificação do óleo de soja em sua forma original e sulfatados.

##### 4.2.1- Síntese dos Catalisadores SnO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub> e *n*-SnO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub>.

A aparelhagem empregada no processo de sulfatação foi constituída por um balão de fundo redondo, de volume total de 250 mL acoplado a um condensador. O sistema reacional foi mantido sob refluxo e agitação magnética.

No balão foram introduzidas 20g do SnO<sub>2</sub> ou *n*-SnO<sub>2</sub>, ambos comerciais, juntamente com a adição de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M (30% em massa de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> em relação ao óxido de partida). Após a pesagem do óxido metálico e adição da solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M) o sistema foi colocado, sob refluxo (banho de óleo aquecido a 120°C), e imediatamente adaptado a uma agitação magnética, num tempo de reação de 3 horas.

Ao término da reação e após resfriamento, o material a base de óxido de estanho (IV) sulfatado foi filtrado em funil de vidro sinterizado e lavado 3 vezes com água destilada. Para uma melhor eliminação da água empregou-se um sistema de alto vácuo. Em seguida, o produto obtido foi calcinado em três diferentes temperaturas: 400°C, 500°C e 700°C, para posterior caracterização e utilização em esterificação e/ou transesterificação (ácido graxo obtido a partir do óleo soja no caso da esterificação e óleo de soja na transesterificação), em presença de metanol, para fins comparativos.

### **4.3- CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.**

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho médio e através de análises texturais, a partir da amostra em pó. Todas as análises de caracterização foram realizadas no Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL, no Laboratório de Bicombustíveis e Energias - LABEN.

#### **4.3.1- Análise Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio**

Os espectros na região do infravermelho médio (FTIR) foram obtidos num espectrofotômetro da marca VARIAN 660-IR, Figura11, utilizando: (i) o método de transmissão com um porta amostra da PIKE e janela de KBr para amostras líquidas; (ii) o método de transmissão por ATR (Reflexão total atenuada no infravermelho) para amostras sólidas. Os espectros são resultado da média de 32 varreduras numa resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 11:** Espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier

#### **4.3.2 - Análises Texturais**

As análises de BET foram obtidas num aparelho da marca NOVA 2200e-Surface Area & Poro Size Analyzer – Quantachrome Instrument, operando a 120°C. A Figura12 mostra o aparelho de BET empregado nesse estudo.

Os catalisadores foram previamente ativados, ou seja, as amostras foram purificadas a uma temperatura de 150°C sob vácuo por 2 horas, sendo então submetidos à adsorção e dessorção de nitrogênio líquido, em um instrumento automático Quantachrome de fisorção Autosorb – 1C, Instruments. Os valores da área superficial específica foram calculados, conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller , enquanto que as distribuições do diâmetro médio dos poros foram obtidas conforme o método de Barret-Joyner-halenda



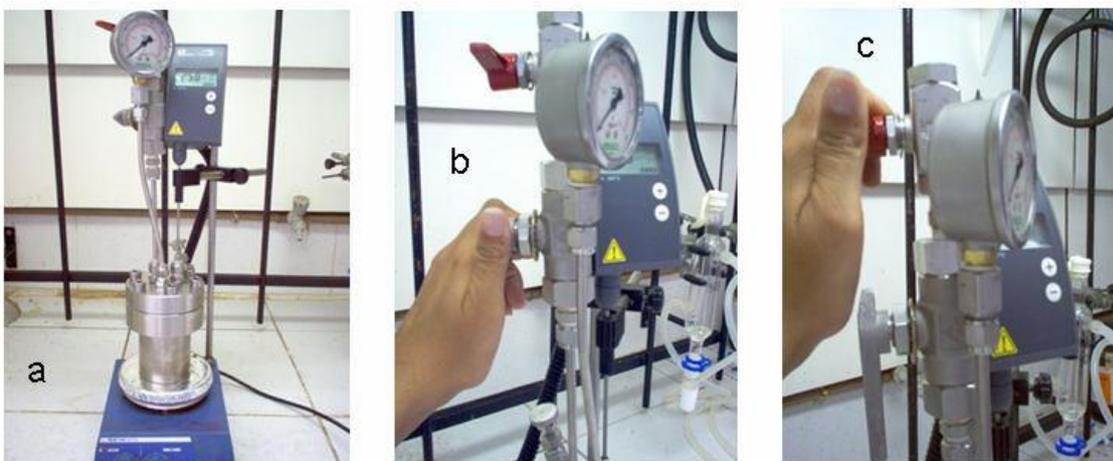
**Figura 12:** Aparelho de análise BET.

## 4.4 – REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

### 4.4.1- Testes Catalíticos

As reações de esterificação foram realizadas em um reator de aço inox pressurizado – RP (vaso de pressão) de 100mL, acoplado a um manômetro (Figura 13), sob agitação constante, com uma temperatura de 140 °C e em um tempo reacional de 1 hora.

Os experimentos catalíticos da mistura reacional contendo o ácido graxo de soja, metanol e os catalisadores  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4$  e  $n\text{-SnO}_2/\text{SO}_4$  (antes e após sulfatação), foram realizados com relação molar de ácido graxo:metanol:catalisador de 100:400:1 respectivamente, considerando 7,0 g de ácidos graxos (obtido a partir do óleo de soja, conforme descrito no Anexo 1) em todas as reações.



**Figura 13:** Esquema da reação de esterificação. (a) Reator acoplado a chapa aquecedora; (b) abertura da válvula para que o álcool (que estar na parte superior do reator) entre em contato com o ácido graxo e o catalisador após atingir a temperatura do sistema e dar início à reação; (c) abertura da válvula para liberação do álcool no final da reação.

### 4.4.2 - Conversão dos Ácidos Graxos em Ésteres Metílicos

Para a avaliação de uma reação de esterificação, normalmente, a conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos tem sido calculada por titulação com uma solução de KOH 0,1mol/L de acordo com a equação (2), na qual **M** é o peso molecular d KOH; **A** é a quantidade de solução padrão do KOH utilizada na titulação;

**F** é o coeficiente da concentração da solução padrão do KOH; **N** é a concentração normal da solução padrão do KOH; **S** é a massa da amostra

A conversão de todas as reações de esterificação foi medida através da titulação ácido-base utilizando uma solução de KOH 0,1mol/L, solução de 2/1(volume) de éter etílico/álcool etílico, 0,5g do produto da esterificação e fenolftaleína. Primeiramente foi preparada a solução de éter e álcool. Então, separou-se um erlenmeyer de 125mL contendo uma barra magnética onde foi pesado 0,5g do produto da esterificação, após adicionou 10mL da solução éter/álcool e 3 gotas de fenolftaleína no erlenmeyer e um outro sem amostra(prova em branco). Então, foi adicionado a esta solução, sob agitação, o KOH 0,1M com auxílio de uma bureta de 25mL até que a solução tornou-se rosa claro(ponto de viragem). O volume gasto do KOH 0,1mol/L em cada titulação foi anotado e os resultados foram calculados de acordo com a Equação 2:

$$\text{Conversão \%} : \frac{\text{Valor da acidez inicial} - \text{Valor da acidez final}}{\text{Valor da acidez inicial}} \times 100$$

$$\text{Valor da acidez} = \frac{M \times A \times F \times N}{S} \quad (2)$$

Os ésteres metílicos, obtidos por esterificação, foram caracterizados também por cromatografia gasosa, conforme descrito no item **5.6** (página 35). Para tanto, a mistura reacional resultante da reação de esterificação foi centrifugada (5 minutos/2500rpm) onde este processo foi repetido três vezes. Em seguida foi adicionado o sulfato de magnésio anidro (MgSO<sub>4</sub>) como agente dessecante e em seguida centrifugou-se o produto obtido da esterificação por mais uma vez (5 minutos/2500rpm) para posterior estocagem. Após esse tratamento as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa.

## 4.5 - REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

### 4.5.1- Testes Catalíticos empregando Reator de Vidro Acoplado ao Condensador de Refluxo (RCVR) e Reator Pressurizado (RP).

Nas reações de transesterificação foram empregados dois tipos de reatores. O primeiro equipamento era composto por um reator de vidro de 50 mL acoplado a um condensador de refluxo (RVCR), sob agitação magnética e a temperatura de reação foi mantida com ajuda de banho termostaticado durante o tempo de reação requerido (Figura 14).

O segundo equipamento utilizado constituiu-se de um reator de aço inox pressurizado (RP) de 100 mL, acoplado a um manômetro, um medidor de pressão e temperatura. O equipamento foi colocado diretamente sobre uma chapa de aquecimento, sob agitação magnética (Figura 15).



**Figura 14:** Reator de vidro acoplado a um condensador de refluxo RVCR



**Figura 15:** Reator de aço inoxidável RP

Todos os experimentos foram realizados, usando as mesmas razões molares 400:100:1 para álcool:óleo vegetal:catalisador, respectivamente. Os óleos vegetais

(óleo de mamona e óleo de soja) foram transesterificados na presença do álcool e dos catalisadores com agitação magnética (aproximadamente 1000 rpm) durante o tempo de reação determinado. A temperatura empregada no reator de vidro (RVCR) foi de 80°C, em condições de refluxo. Já para o reator de inox as temperaturas variaram de 80°C, 120°C e 150°C. O tempo empregado para as reações transesterificação variaram entre 1 e 4 horas. O produto obtido na reação de transesterificação foi lavado com salmoura e centrifugado (5 minutos/2500 rpm), e este processo foi repetido três vezes. Após, a mistura reacional (fase orgânica), foi transferida para um frasco adequado, adicionou-se o agente dessecante sulfato de magnésio anidro e centrifugou-se apenas uma vez (5 minutos/2500 rpm) para posterior estocagem. Após esse tratamento as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa (CG).

Desse modo, avaliou-se a atividade dos catalisadores nos sistemas reacionais através da determinação do rendimento em biodiesel no final de cada reação.

#### **4.5.2 – Testes Catalíticos Empregando Microondas**

Os testes de transesterificação via microondas, foram realizados na Universidade Tiradentes-SE (UNIT), no ITP (Instituto de Tecnologia e Pesquisa).

Os ensaios de síntese foram conduzidos em batelada num reator microondas Synthos 3000 da Anton-Paar do tipo multimodo, composto por um rotor giratório (3 rpm) com capacidade para 8 frascos de quartzo, com volume máximo de 80 mL cada. O equipamento possui dois magnétrons gerando radiações a uma frequência de 2,45 GHz, com uma potência máxima de irradiação de 1400 W. Cada frasco possui um agitador magnético, o qual pode promover velocidades de agitação de até 600 rpm, com o sistema de agitação podendo ser controlado em três níveis diferentes.

O reator é dotado de um soprador de ar para resfriamento das amostras, que pode assumir 3 vazões distintas. Tal sistema propicia a investigação de distintas potências totais adicionadas ao meio reacional, uma vez que ao aumentar a vazão do soprador, a transferência de calor aumenta, diminuindo a temperatura da solução e conseqüentemente forçando que o reator aumente a potência irradiada para manter a temperatura do sistema na condição desejada. Além disso, a unidade

microondas possui sensores de pressão e temperatura e permite estabelecer distintos programas de aquecimento, nos quais podem ser estabelecidos perfis com potência ou temperatura controlada.

A temperatura é medida no fundo de cada tubo por um dispositivo infravermelho, à exceção do tubo 1 que possui um sensor de temperatura a gás no seio do fluido. A Figura 16 apresenta a unidade reacional utilizada para a síntese de biodiesel empregando irradiação microondas, o corpo giratório que é colocado no reator e os tubos de quartzo com seus respectivos invólucros.

O equipamento permite realizar reações em temperaturas de até 300°C e em pressões de até 80 bar. Um sistema de pressurização é acoplado à unidade para pressurizar os frascos com gases inertes à reação, onde neste trabalho empregou-se o nitrogênio. A pressurização é necessária para minimizar a quantidade de álcool volatilizado, mantendo-o na fase líquida, pois esse na fase gasosa apresenta baixa capacidade de gerar calor via irradiação microondas.



**Figura 16:** Reator microondas Synthos 3000, base giratórias e tubos de quartzo.

Para a realização dos testes experimentais as variáveis estudadas foram: temperatura (1h e 2h) e tempo de reação (120° e 150° C), usando as mesmas razões molares 400 : 100 : 1 para álcool : óleo vegetal( mamona e/ou soja) : catalisador, respectivamente. Através da medida da temperatura pelos sensores IR é possível detectar temperatura em cada frasco, além do sensor a gás do tubo 1. A partir disto pode-se comparar as medidas IR com cada tubo e ter uma idéia da homogeneidade do aquecimento em cada frasco e se está despressurizando durante a reação.

Na reação não catalítica, foi determinada a massa de reagentes, álcool e óleo a ser colocada nos tubos. Foi fixado um volume de 25mL de solução para cada tubo. As amostras depois de pesadas eram homogeneizadas e conduzidas ao reator. A fim de minimizar a volatilização do álcool durante o aquecimento, a qual poderia ocasionar uma redução na eficiência do aquecimento dielétrico, todos os frascos de quartzo com as amostras eram pressurizados com nitrogênio até 20 bar. Em seguida, era inserida a sonda de temperatura no tubo 1 e o rotor giratório era fechado. As condições do experimento eram programadas no equipamento e iniciava-se a reação. Após transcorrido o tempo reacional, o reator instantaneamente acionava um programa de resfriamento para diminuir a temperatura, atenuando a influência desta durante um resfriamento lento na conversão da reação, além de garantir que as amostras fossem manipuladas a temperaturas inferiores a 50°C, sendo atingida em cerca de 20 minutos.

Ao término, as amostras de cada frasco do reator foram retiradas, o produto obtido na reação de transesterificação foi lavado com salmoura e centrifugado (5 minutos/2500 rpm), sendo este processo repetido três vezes. Após ser lavada e centrifugada a mistura reacional (fase orgânica), foi transferida para um frasco adequado, adicionou-se o agente dessecante sulfato de magnésio anidro e centrifugou apenas uma vez (5 minutos/2500 rpm), para posterior estocagem. Após esse tratamento as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa (CG).

#### **4.6- CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO, POR CROMATOGRAFIA GASOSA.**

Os produtos obtidos da reação de esterificação e 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.



**Figura 17:** Aparelho de Cromatografia Gasosa

#### **4.6.1- Preparo da Solução do Padrão Interno Trioctanoato de Glicerila**

Para adição do padrão interno trioctanoato de glicerila em amostras provenientes da esterificação de ácidos graxos e transesterificação 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 transesterificação 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 clorofórmio como solvente.

#### **4.6.2 – Caracterização dos Produtos de Reação por Cromatografia Gasosa.**

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 para as reações de esterificação realizada com o ácido graxo de soja ,e 0,10g/mL,para as reações de

transesterificação empregando o óleo de mamona). Essa solução foi injetada no cromatógrafo e as áreas dos picos dos compostos foram integradas. Os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) foram quantificados usando o método de padrão interno, conforme a Equação 3:

$$\text{Rendimento}(\% \text{FAMES}) = \frac{m_p A_b f}{m_b A_p} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

$m_p$  = massa do padrão interno (0,08g);

$A_b$  = soma das áreas dos picos referentes aos ésteres contidos na amostra (picos detectados entre 8 min e 13 min);

$F$  = fator de resposta;

$A_p$  = área do pico referente ao padrão interno (trioctanoato de glicerila - pico detectado entre 15 min e 18,5 min) ;

$m_b$  = massa da amostra (0,15g).

## 5- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na primeira etapa desse trabalho foi investigada a atividade catalítica, na reação de transesterificação do óleo de mamona e do óleo de soja, dos compostos: ácido butilestanóico(IV) (BTA), óxido de dibutilestanho(IV) (DBTO), dibutil dilaurato de estanho(IV) (DBTDL) e o diacetato de dibutilestanho(IV) (DBTDA) em diferentes condições reacionais. Numa segunda etapa, a proposta foi verificar o desempenho catalítico do óxido de estanho(IV) em reações de esterificação e transesterificação. Neste caso, foram empregados duas diferentes fontes de óxido de estanho(IV) comerciais, o  $\text{SnO}_2$  e  $n\text{-SnO}_2$ , este último finamente dividido e marcado como nanoestruturado.

Neste capítulo serão discutidas as caracterizações dos compostos de estanho (IV) e dos catalisadores heterogêneos de óxido de estanho(IV), assim como, os dados experimentais obtidos a partir dos testes catalíticos.

### 5.1- Estudos Envolvendo Complexos de Estanho(IV)

Como mencionado anteriormente, este trabalho tem por objetivo ampliar o estudo da atividade catalítica exibida por complexos a base de Sn(IV), na transesterificação de óleos vegetais (soja e mamona).

Em trabalhos anteriores envolvendo reações de alcoólise, verificou-se que a eficiência catalítica desses complexos, em termos de rendimento em ésteres metílicos de ácidos graxos (% FAMES) obtidos, pode ser relacionada com a reatividade das espécies envolvidas e/ou sua solubilidade no meio reacional [FERREIRA *et.al* 2007].

No âmbito desse estudo, investigou-se a reação de transesterificação na presença de metanol como agente de alcóólise, para a obtenção de biodiesel (FAMES = ésteres metílicos de ácidos graxos), a partir do óleo de mamona. Os catalisadores empregados foram o ácido butilestanóico(IV) (BTA), óxido de dibutilestanho(IV) (DBTO), dibutildilaurato de estanho(IV) (DBTDL) e o dibutildiacetato de estanho(IV) (DBTDA), apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4:** Composição química, nomenclatura e estrutura molecular dos catalisadores a base de estanho(IV) empregados nesse trabalho (MENEGETTI 2007).

Catalisador	Fórmula Química	Nomenclatura	Estrutura Molecular
BTA	$(C_4H_9)SnO(OH)$	Ácido butilestanóico	
DBTO	$(C_4H_9)_2SnO$	Óxido de dibutil estanho	
DBTDL	$(C_4H_9)_2SnO(C_{12}H_{23}O_2)_2$	Dibutildilaurato de estanho	
DBTDA	$(C_4H_9)_2Sn(C_2H_3O_2)_2$	Dibutildiacetato de estanho	

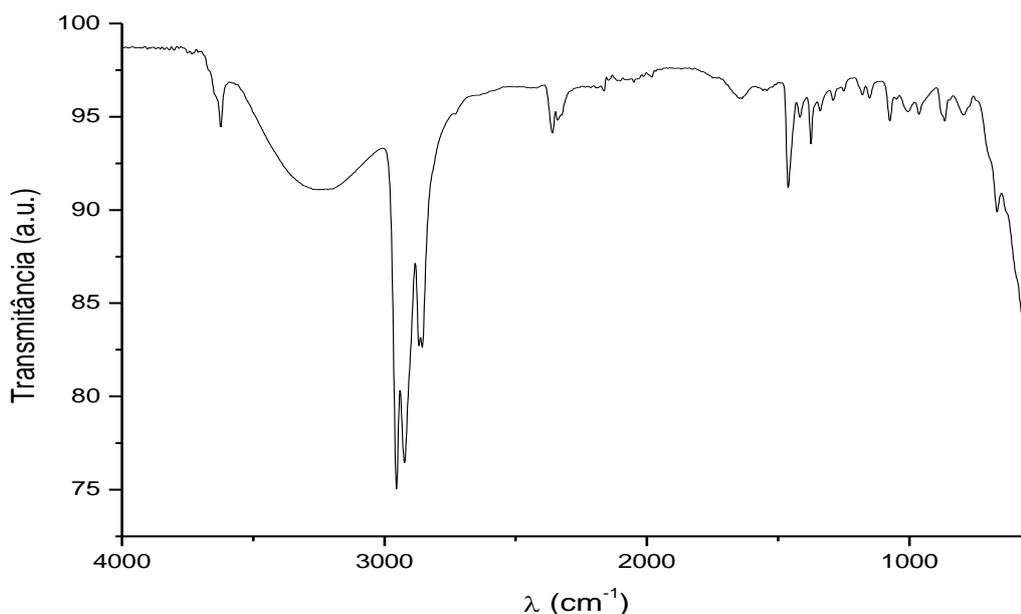
Os testes catalíticos foram realizados em três tipos diferentes de reatores, em vários tempos reacionais (1, 2 ou 4 horas), com uma relação molar de 400:100:1 (álcool: óleo:catalisador), em temperaturas de 80°C, 120°C ou 150°C.

Para fins comparativos, os resultados da transesterificação do óleo de mamona foram confrontados com aqueles da transesterificação do óleo de soja (obtidos anteriormente, nas mesmas condições reacionais, em trabalhos realizados pelo nosso grupo de pesquisa [MENDONÇA, 2009] ou realizados nesse trabalho).

### 5.1.1- Caracterização dos Catalisadores a Base de Estanho (IV) por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio.

Inicialmente, os compostos a base de estanho(IV): ácido butilestanóico (IV) (BTA), óxido de dibutilestanho (IV) (DBTO), dibutil dilaurato de estanho (IV) (DBTDL) e o diacetato de dibutilestanho (IV) (DBTDA), utilizados como catalisadores foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho médio, a fim de confirmar a presença dos principais grupamentos presentes em suas estruturas.

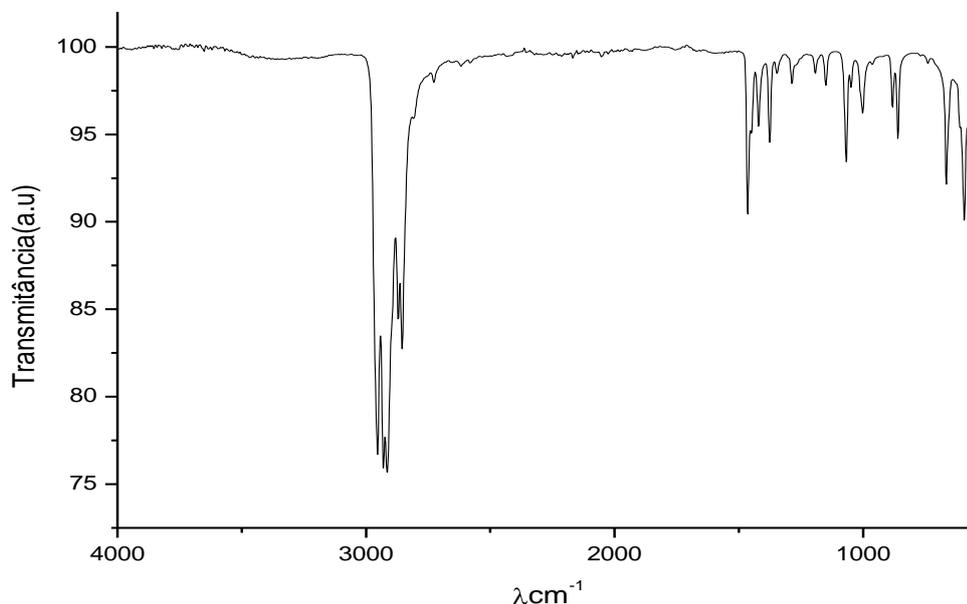
A análise do espectro (Figura 18) evidenciou que o BTA possui carbonos primários ( $sp^3$ ) e a presença de ligação OH. As principais bandas de absorção observadas e suas atribuições são:  $3253\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu$  O-H] que estabelece ligação de hidrogênio,  $2960\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{as}$   $\text{CH}_3$ ],  $2930\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{as}$   $\text{CH}_2$ ],  $2870\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_s$   $\text{CH}_3$ ],  $2853\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_s$   $\text{CH}_2$ ],  $1594\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu$  C-C],  $1466\text{ cm}^{-1}$  [ $\delta_s$   $\text{CH}_2$ ],  $1377\text{ cm}^{-1}$  [ $\delta_s$   $\text{CH}_3$ ] e  $550\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_s$  O-Sn-O] [ BARBOSA,2007 e NAKAMOTO,1997]



**Figura 18:** Espectro na região do infravermelho do BTA, obtidos na fase sólida pelo método ATR

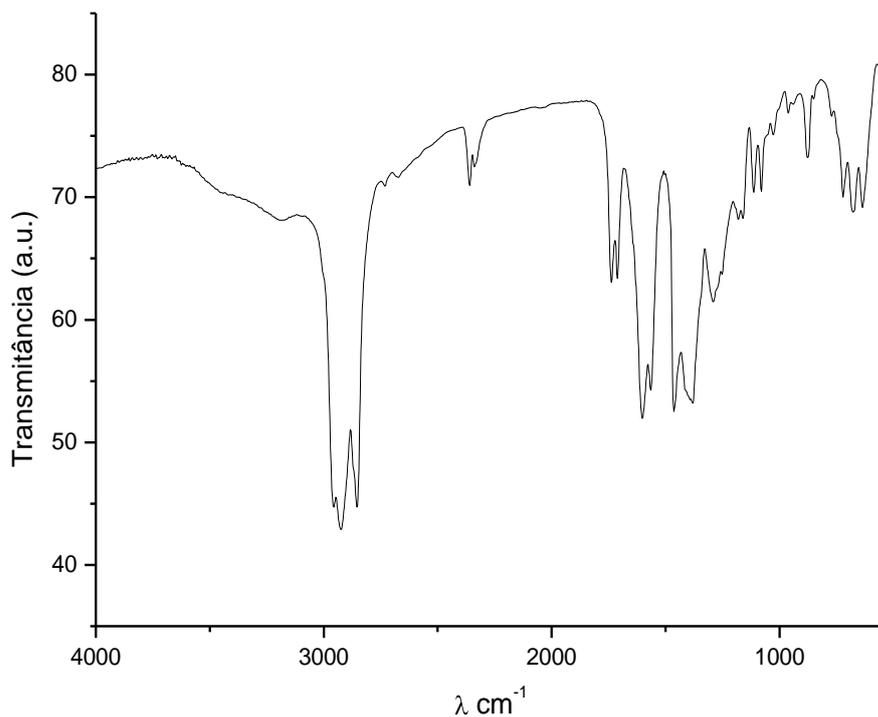
Analisando-se o espectro do DBTO (Figura 19) comparativamente ao espectro do BTA, observa-se que devido ao fato do DBTO possuir uma cadeia alquílica a mais e, da mesma forma, coordenada ao estanho, as bandas de vibração referentes à deformação angular aparecem mais intensas, e a ausência da hidroxila, causa o desaparecimento da banda de estiramento O-H. As principais bandas de

absorção observadas e suas atribuições são:  $2960\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{as}}\text{ CH}_3$ ],  $2930\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{as}}\text{ CH}_2$ ],  $2870\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{s}}\text{ CH}_3$ ],  $2853\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ ],  $1594\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu\text{C-C}$ ],  $1466\text{ cm}^{-1}$  [ $\delta_{\text{s}}\text{ CH}_2$ ],  $1377\text{ cm}^{-1}$  [ $\delta_{\text{s}}\text{ CH}_3$ ] e  $553\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{s}}\text{ O-Sn-O}$ ] [ BARBOSA,2007 e NAKAMOTO,1997].

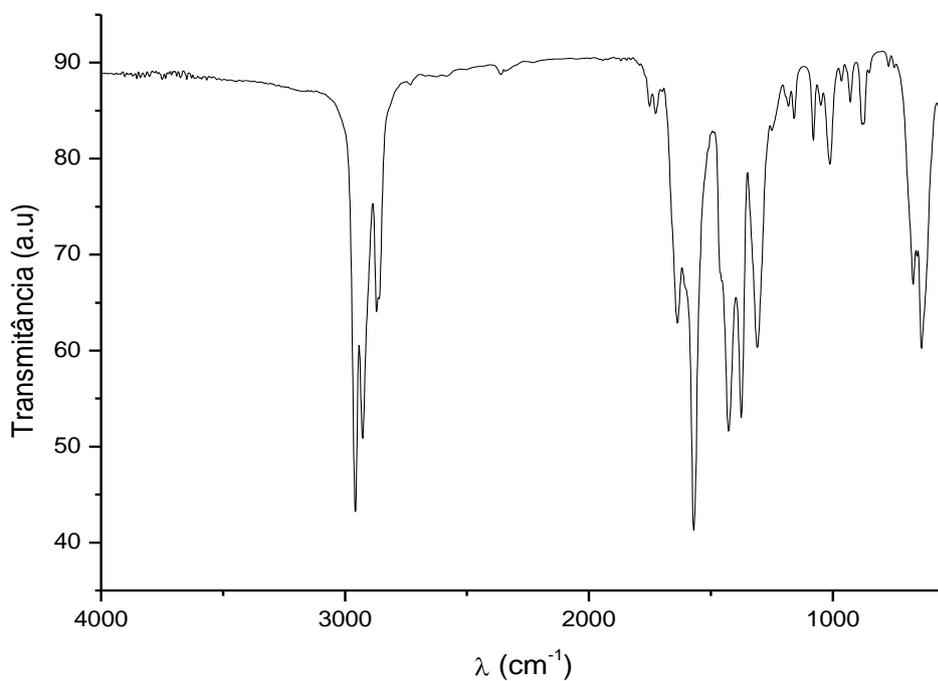


**Figura 19:** Espectro na região do infravermelho do DBTO, obtidos na fase sólida pelo método ATR

Analisando o espectro do DBTDL em comparação ao espectro do DBTDA (Figuras 20 e 21) observa-se que devido ao fato do DBTDL possuir cadeias alquílicas mais longas que as do DBTDA, as bandas de vibração referente à deformação angular assimétrica do  $\text{CH}_2$  [ $\delta_{\text{as}}\text{ CH}_2$ ], normalmente observada em cadeias lineares acima de sete carbonos, aparecem no seu espectro a  $719\text{ cm}^{-1}$  (e não são observadas no espectro do DBTDA). As principais bandas de absorção observadas e suas atribuições, para os dois catalisadores são:  $2960\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{as}}\text{ CH}_3$ ],  $2930\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{as}}\text{ CH}_2$ ],  $2870\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{s}}\text{ CH}_3$ ],  $2853\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{s}}\text{ CH}_2$ ],  $1594\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu\text{ C-C}$ ],  $1733\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu\text{ C=O}$ ],  $1466\text{ cm}^{-1}$  [ $\delta_{\text{s}}\text{ CH}_2$ ],  $1377\text{ cm}^{-1}$  [ $\delta_{\text{s}}\text{ CH}_3$ ],  $1069\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu\text{ C-O}$ ],  $911\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu\text{ C-O}$ ] e  $719\text{ cm}^{-1}$  [ $\rho_{\text{as}}\text{ CH}_2$ ], ] [ BARBOSA, 2007] .



**Figura 20:** Espectro na região do infravermelho do DBTDL obtidos por transmissão.

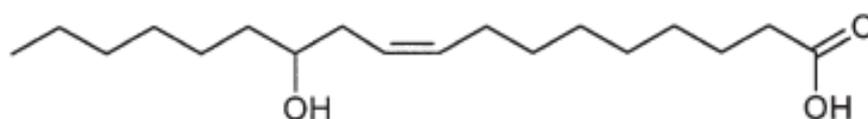


**Figura 21:** Espectro na região do infravermelho do DBTDA obtidos por transmissão.

### 5.1.2- Estudos da Atividade Catalítica dos Complexos a Base de Estanho(IV) na Transesterificação dos Óleos de Soja e Mamona, Empregando Diferentes Condições Reacionais

Com o objetivo de avaliar a influência das diferentes composições em ácidos graxos e as propriedades decorrentes dessas, sobre a reatividade dos óleos vegetais em reação de transesterificação, tais reações foram realizadas comparativamente empregando óleo de soja e óleo de mamona, na presença de complexos a base de estanho(IV), em diferentes condições reacionais. Cabe salientar que até a publicação de estudos preliminares conduzidos em nosso grupo de pesquisa [MENEGETTI (2009) e MENDONÇA 2008] não havia relatos na literatura referentes à alcoólise do óleo de mamona em presença de catalisadores a base de espécies que exibem acidez de Lewis.

Como mencionado no capítulo Revisão Bibliográfica, o óleo de soja possui uma composição típica encontrada na maioria dos óleos vegetais. Por outro lado, o óleo de mamona é composto quase que inteiramente de triglicerídeos formados pelo ácido ricinolêico (ácido 12- hidroxí-cis-9-enóico, Figura 22), o que lhe confere algumas propriedades diferenciadas dos demais óleos vegetais, tais como viscosidade e massa específica elevada, conforme mostrado anteriormente na Tabela 3. A viscosidade de óleo de mamona é de 226,0 cSt (40°C) e este valor é bem superior à viscosidade do óleo de soja (30,6 cSt a 40°C). Como consequência o biodiesel metílico obtido a partir do óleo de mamona, também apresentará uma alta viscosidade (16,54 cSt a 40 °C), quando comparado ao biodiesel metílico do óleo de soja (4,28 cSt a 40°C)[ MENEGETTI 2007].



**Figura 22:** Ácido ricinolêico 12- hidroxí-cis-9-enóico (MENEGETTI, 2006).

Inicialmente, a fim de verificar e comparar a influência do tipo de reator na conversão dos triglicerídeos, os catalisadores a base de estanho(IV) foram testados em dois sistemas reacionais: o primeiro com reator de vidro acoplado a condensador de refluxo – RVCR (ver Figura 14) e o segundo constituído de reator de aço

inoxidável-RP (ver Figura 15). A transesterificação do óleo de soja e óleo de mamona com álcool metílico ocorreu nas temperaturas de 80°C, 120°C e 150°C em tempos de reação que variaram de 1 a 4h. A Tabela 5 apresenta os resultados dos rendimentos em FAMES(%) obtidos para os catalisadores DBTDA, DBTDL, DBTO e BTA nos dois sistemas empregados, em função do tempo reacional, nas diferentes temperaturas.

**Tabela 5:** Rendimento dos compostos a base de estanho (IV): dibutil diacetato de estanho (DBTDA), dibutil dilaurato de estanho (DBTDL), óxido de dibutil estanho (IV) (DBTO) e ácido butilestanóico (BTA), nos sistemas com RP e RVCR.

T (°C)	Tempo Reacional (h)	Catalisadores							
		DBTDA		DBTDL		DBTO		BTA	
		Soja	Mamona	Soja	Mamona	Soja	Mamona	Soja	Mamona
RVCR	1	8	< 5	7	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
	2	13	< 5	11	< 5	< 5	6	< 5	< 5
	4	23	< 5	20	< 5	7	< 5	< 5	< 5
RP (80°C)	1	32	< 5	47	6	35	< 5	11	< 5
	2	63	< 5	48	7	48	12	10	< 5
	4	75	< 5	38	8	64	16	9	< 5
RP (120°C)	1	56	28	70	19	45	8	40	< 5
	2	73	47	77	23	83	23	76	14
	4	77	64	76	36	85	46	60	35
RP (150°C)	1	69	41	98	47	75	31	70	39
	2	65	45	98	52	95	50	73	53
	4	79	56	80	57	74	50	74	61

Relação molar álcool:óleo vegetal:catalisador: 400:100:1.

A seguir os resultados serão discutidos de forma sistemática, levando em consideração a influência das diferentes condições e parâmetros reacionais.

### **5.1.2.1- Influência do Tempo Reacional**

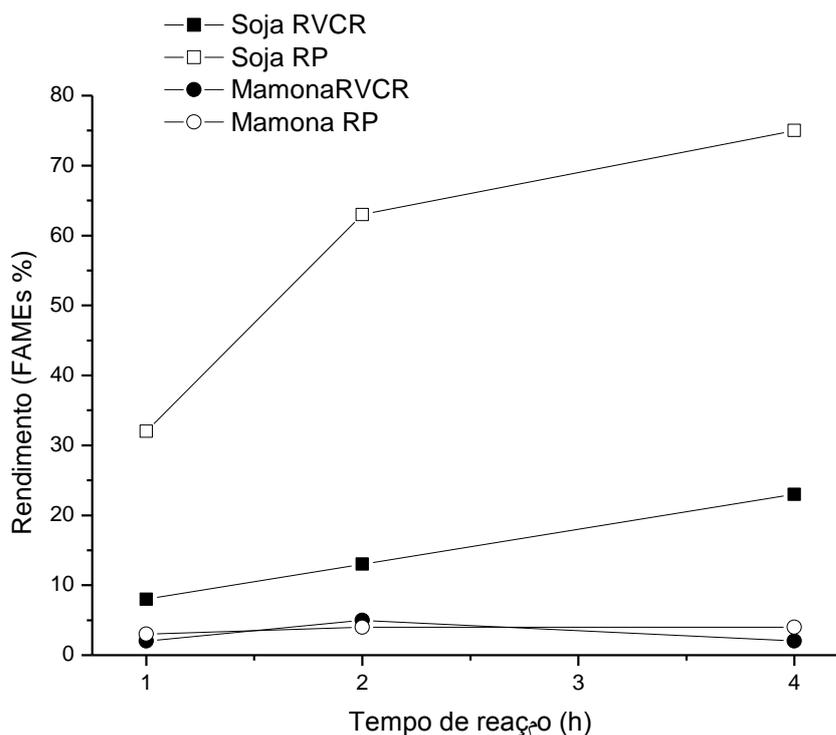
A análise dos resultados apresentados na Tabela 5, permite observar que, de uma maneira geral, o aumento do tempo reacional conduz a um incremento no rendimento, em termos de % de FAMEs obtidos. Porém, no caso da metanólise do óleo de mamona, em algumas condições reacionais nas quais foram obtidos rendimentos muito baixos, esse efeito não chegou a ser observado, como por exemplo, no caso dos resultados obtidos a 80°C, empregando o RVCR.

### **5.1.2.2- Estudos Comparativos dos Reatores RVCR (temperatura de refluxo) e RP (80 °C)**

Quando se analisa os resultados, em termos de % de FAMEs para a metanólise do óleo de soja, observa-se que aqueles obtidos nas reações nas quais foi utilizado o reator de aço inox - RP apresentaram rendimentos mais elevados em termos de FAMEs (biodiesel) quando comparados aos rendimentos alcançados pelo reator RVCR (refluxo). No caso da metanólise do óleo de mamona, em alguns casos observa-se uma tendência a um maior rendimento reacional com a utilização do RP.

Como ilustração, o gráfico da Figura 23 mostra os rendimentos em FAMEs (%) obtidos com o emprego do catalisador dibutil diacetato de estanho (DBTDA), em função do tempo reacional, no RVCR e no RP a 80°C, onde observa-se as tendências discutidas acima.

Com esse catalisador (DBDTA, Figura 23), na metanólise do óleo de soja, foi observado que ao empregar o sistema RP, o maior rendimento em FAMEs foi de 75% em 4 horas de reação e, além disso, em apenas 2 h de reação esse sistema reacional já havia apresentado um rendimento de 63%, que é superior ao maior rendimento obtido pelo outro sistema reacional que empregava o RVCR, que foi de 23% em ésteres metílicos após 4 h de reação. Após 1 hora de reação, todos os rendimentos obtidos na metanólise do óleo de soja usando-se o RP foram superiores aos rendimentos alcançados pelo RVCR, enquanto que os rendimentos em biodiesel obtidos na transesterificação do óleo de mamona, em ambos os reatores, não indicaram uma variação significativa.



**Figura 23:** Rendimento em FAMES (%) obtidos pela metanólise do óleo de soja e mamona, empregando-se o RP e o RVCR. Condições reacionais: DBTDA, razão molar álcool: óleo vegetal: catalisador: 400:100: 1 e agitação magnética constante: 1000rpm.

Na presença de DBTO, por exemplo, para reações realizadas no reator RP e RVCR (em 2 h de reação, 80 °C; ver Tabela 5), observa-se que o rendimento sobe de < 5 para 48%, para metanólise do óleo de soja e de 6 para 12 % para a metanólise de óleo de mamona, respectivamente.

Assim, nas condições reacionais estudadas o uso do RP mostra-se vantajoso frente ao RVCR, no entanto, não houve uma conversão completa em FAMES em nenhum dos dois sistemas utilizados.

Pode-se sugerir que a diferença observada nas reações conduzidas nos dois reatores deva estar relacionada ao equilíbrio de fase estabelecido dentro do sistema, afetando a concentração de álcool (composto mais volátil) no meio reacional, ou seja, na fase líquida. É desejável que haja um excesso de álcool na reação de transesterificação, deslocando o equilíbrio reacional no sentido dos produtos e aumentando a produção de ésteres alquílicos. MENEGHETTI et al , recentemente mostraram que usando o RVCR, a concentração de metanol na fase líquida é, em

média, 3 vezes mais baixa que a observada empregando reator RP, a 80 °C [MENDONÇA,2009].

Como discutido, os maiores rendimentos em FAMEs foram obtidos com o sistema RP (reator de aço inoxidável) comparativamente ao RVCR, em condições reacionais comparáveis. Nesse contexto, a atividade catalítica dos compostos de estanho(IV) foi investigada em temperaturas superiores a 80°C, empregando o reator RP.

### **5.1.2.3- Influência da Temperatura Empregando o Reator RP**

Vale ressaltar que, ao usar o reator RP, altas temperaturas de reação podem ser alcançadas. Em contraste, com o reator RCVR não é possível atingir temperatura superior àquela de refluxo do metanol, à pressão atmosférica.

É possível verificar que, utilizando o mesmo catalisador, o rendimento reacional tende a aumentar com a temperatura. De uma maneira geral, os rendimentos observados em termos de FAMEs, após 1 h de reação em temperaturas mais elevadas (120°C e 150°C) no sistema RP, foram maiores que os seus respectivos rendimentos obtidos após o período de 4 h com o uso do RVCR. Além disso, observou-se que mesmo os catalisadores menos ativos, DBTO e BTA, testado com o reator RVCR, apresentaram desempenhos muito melhores quando a reação é realizada no reator RP (Tabela 5).

Por exemplo, no caso da utilização do catalisador DBTO, um aumento da temperatura de reação usando o reator RP leva a um crescimento expressivo no rendimento da reação de transesterificação do óleo de soja (48% a 80 °C, 83% a 120 °C e 95% a 150 °C) e da transesterificação do óleo de mamona (12% a 80° C, 23% a 120° C e 50% a 150°C) respectivamente.

Na verdade, o alto rendimento observado nas reações de transesterificação utilizando o reator de RP se dá por quatro fatores: (i) a concentração de álcool na mistura de reação pode ser aumentada, como já discutido anteriormente, (ii) com o sistema RP, a temperatura de reação pode ser superior ao ponto de ebulição do álcool utilizado, como mencionado anteriormente, (iii) a altas temperaturas, a ativação efetiva destes catalisadores pode ser alcançada, e (iv) a maior solubilidade do catalisador no meio reacional através do aumento da temperatura da reação.

Em cada temperatura utilizada nos experimentos de transesterificação (80 °C, 120 °C e 150 °C), em reator fechado, é estabelecido um novo equilíbrio de fases dentro do reator. A medida em que se eleva a temperatura da reação, diminui-se a concentração do álcool na fase líquida (fase onde ocorrem as reações de transesterificação), apesar disso, o rendimento das reações em FAMEs, tanto na metanólise de soja como na metanólise de mamona, é maior a temperaturas mais elevadas. Esse aumento do rendimento pode ser explicado por dois fatores: i) pelo das velocidades das reações a temperaturas mais elevadas; e mais provavelmente ii) que a temperaturas mais elevadas os catalisadores tornam-se realmente mais ativos, ou seja, são ativados.

#### **5.1.2.4- Estudos Comparativos dos Reatores RP e Microondas**

A aplicação da tecnologia microondas no processo de produção de biodiesel é assunto ainda bastante escasso na literatura científica, incluindo poucos trabalhos que apresentam vantagens da aplicação das microondas baseadas no rápido aquecimento do meio reacional e na aceleração das reações.

Dentre as distintas rotas de síntese de biodiesel, a esterificação e transesterificação empregando catalisadores heterogêneos e por rota não catalítica são as metodologias em que se praticam as maiores temperaturas e para os quais o aquecimento dielétrico (por microondas) seria bastante promissor. Não obstante, para os sistemas conduzidos a temperaturas mais moderadas, como no caso de reações de transesterificação via catálise homogênea básica, a tecnologia microondas poderia ser proveitosa no intuito de acelerar a cinética da reação [AZCAN *et.al*,2008].

Nesse trabalho, as reações de transesterificação em microondas foram realizadas nas seguintes condições reacionais: relação molar álcool:óleo vegetal (mamona e soja): catalisador (DBTDL e DBTO) de 400:100: 1, em presença de metanol como agente de alcóólise, em tempos reacionais de 1 e 2 h, e em temperaturas de 120 °C e 150 °C. Os resultados obtidos nesses experimentos são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Rendimento em FAMEs (%) obtidos pela metanólise do óleo de mamona e soja, empregando reator microondas. As condições de reação foram: razão molar 400:100:1 (álcool:óleos:catalisador).

T °C	Tempo Reacional (h)	Catalisadores				Sem catalisador	
		DBTDL		DBTO		Soja	Mamona
		Soja	Mamona	Soja	Mamona		
120	1	26	9	7	8	0	0
	2	43	20	7	8	-	-
150	1	89	12	21	14	0	0
	2	76	28	30	40	-	-

Inicialmente, pode-se observar que as reações conduzidas na ausência de catalisador não apresentaram rendimento reacional, demonstrando que somente o aquecimento no sistema microondas não foi eficiente, nessas condições, para levar a termo a reação de alcoólise.

As reações realizadas com o emprego de microondas, na presença de catalisadores, apresentaram rendimento e as mesmas tendências positivas observadas em termos de tempo reacional e temperatura para o reator RP são válidas nesse sistema.

No entanto, podemos observar que, em todas as reações realizadas no sistema de microondas, os rendimentos são inferiores aos observados nas reações no reator de aço inox – RP, em condições reacionais comparáveis. Por exemplo, para a metanólise do óleo de soja com o catalisador DBTDL, foram obtidos rendimentos de 26 e 43% em 1 h e 2 horas respectivamente, a 120 °C, enquanto que no RP, nesses mesmos tempos reacionais e temperatura, foram observados rendimentos de 70 e 77% respectivamente.

Em função dos resultados obtidos, percebe-se que a metanólise de soja em microondas apresenta o mesmo perfil das reações realizadas no reator RP para as variáveis investigadas, apresentando rendimentos maiores do que a transesterificação do óleo de mamona, porém com menores rendimentos em relação ao RP.

Sabe-se que a agitação é um fator importantíssimo para essas reações, logo esses baixos rendimentos das reações de transesterificação do óleo de mamona e

óleo de soja, comparando o reator microondas com o RP, podem estar relacionados com o tipo de agitação utilizada para este equipamento, pois como dito anteriormente, se utiliza uma agitação fraca, demonstrando que a agitação no reator RP pode ser bem mais eficiente do que a utilizada nessas condições reacionais.

#### **5.1.2.5- Metanólise do Óleo de Soja e do Óleo de Mamona, nas Diferentes Condições Reacionais.**

Em todas as condições reacionais estudadas, os valores de rendimento (% de FAMES) obtidos na transesterificação metílica do óleo de mamona são geralmente inferiores às aquelas obtidos na metanólise do óleo de soja.

Como já citado anteriormente, o óleo de mamona é composto quase que inteiramente de triglicerídeos formados pelo ácido ricinolêico (ácido 12- hidroxi-cis-9-enóico, ver Figura 22), o que lhe confere algumas propriedades diferenciadas dos demais óleos vegetais, tais como viscosidade e massa específica elevada. O uso de um óleo de elevada viscosidade pode gerar problemas de transferência de massa durante a transesterificação, comprometendo o processo reacional.

Além disso, é importante salientar que o mecanismo sugerido para a transesterificação (SUAREZ *et.al*,2007b), envolvendo catalisadores contendo sítios ácidos de Lewis, está baseado na coordenação dos acilglicerídeos (mono, di, ou tri) ao centro metálico (via o oxigênio do grupo carbonila), seguida por um ataque nucleofílico do álcool sobre o carbono da carbonila, com consequente formação de um monoéster que descoordena do centro metálico. Baseado nisso, não é possível descartar a possibilidade de uma interação do grupo hidroxila (OH), presente no carbono 12 da cadeia do ácido ricinolêico, com o centro metálico do catalisador, interferindo na atividade catalítica na transesterificação.

#### **5.1.2.6- Reatividade dos Catalisadores, nas Diferentes Condições Reacionais**

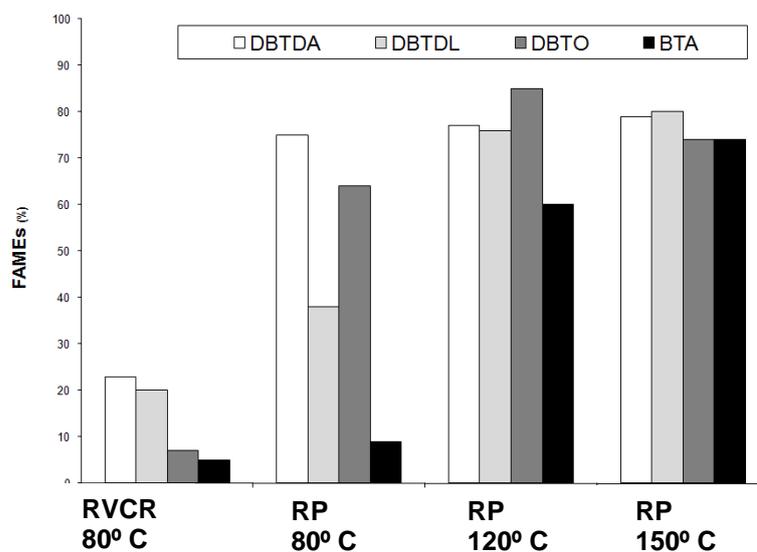
De uma maneira geral, em relação à reatividade dos catalisadores podem ser feitas algumas observações com a ajuda dos gráficos das Figuras 24 e 25:

- quando se emprega o RVCR, na metanólise do óleo de soja, os catalisadores mais ativos são o DBTDA e o DBTDL e seu desempenho é

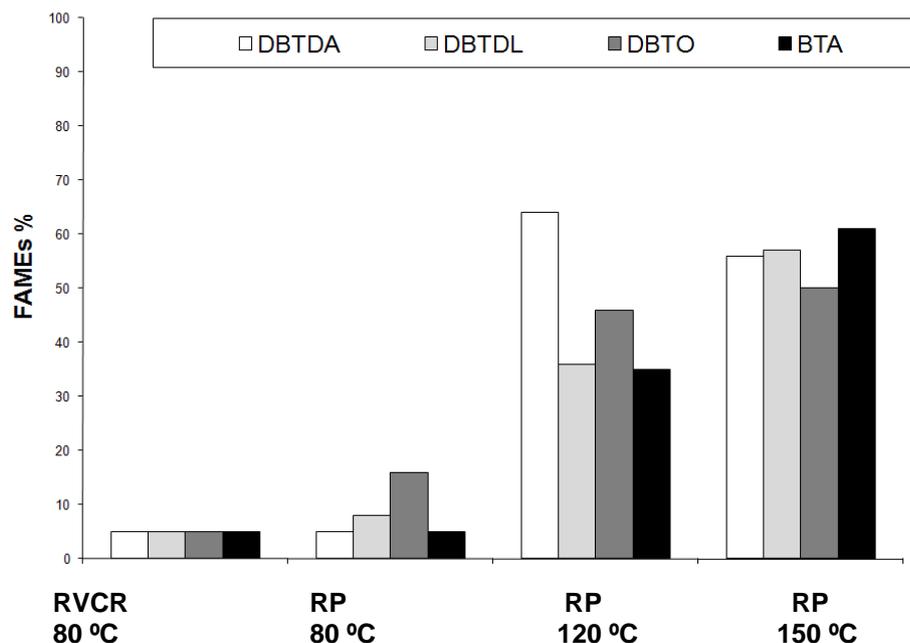
comparável. No caso da metanólise do óleo de mamona, nessa condição reacional, os rendimentos foram muito baixos, não permitindo obter generalizações.

- com o emprego do RP, à medida que a temperatura aumenta de 80 a 150°C, as reatividades dos sistemas catalíticos vão ficando bastante próximas (principalmente no caso da metanólise do óleo de soja), indicando que fatores como temperatura e solubilidade têm influência significativa nesse tipo de sistema [MENDONÇA, 2009]. Complexos de estanho têm tendência a formar oligômeros [Elschenbroich, 2006] e, provavelmente, com o aumento de temperatura a forma molecular seja gerada, disponibilizando de maneira adequada a espécie para participar da reação catalítica.

- no sistema de microondas essa mesma tendência não foi observada, possivelmente, devido a problemas de agitação nesse sistema, como já mencionado.



**Figura 24:** Rendimento em FAMES (%) obtidos pela metanólise do óleo de soja empregando-se o RP e o RVCR, nas diferentes temperaturas. Condições reacionais: razão molar álcool: óleo vegetal: catalisador: 400:100: 1, 4 horas de reação e agitação magnética constante: 1000rpm.



**Figura 25:** Rendimento em FAMES (%) obtidos pela metanólise do óleo de mamona empregando-se o RP e o RVCR, nas diferentes temperaturas. Condições reacionais: razão molar álcool: óleo vegetal: catalisador: 400:100: 1, 4 horas de reação e agitação magnética constante: 1000rpm.

## 5.2- Estudos Envolvendo Óxidos de Estanho(IV)

Em uma segunda etapa, foram preparados e caracterizados sistemas catalíticos a base de óxidos de estanho(IV) sulfatados a partir de dois óxidos de estanho(IV) comerciais, o  $\text{SnO}_2$  e o  $n\text{-SnO}_2$ , em presença de ácido sulfúrico como agente de sulfatação, gerando os catalisadores  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4$  e  $n\text{-SnO}_2/\text{SO}_4$ , respectivamente.

Esses dois óxidos de estanho ( $\text{SnO}_2$  e  $n\text{-SnO}_2$ ) foram sulfatados e calcinados em três diferentes temperaturas 400 °C, 500 °C e 700 °C e, em seguida, testados em reações de esterificação e/ou transesterificação.

É importante ressaltar que os óxidos de estanho(IV), quando sulfatados, podem tornar-se sólidos ácidos muito fortes conhecidos como superácidos, os quais podem apresentar alta atividade catalítica, se as características texturais adequadas forem obtidas [ALMEIDA *et al.*,2008].

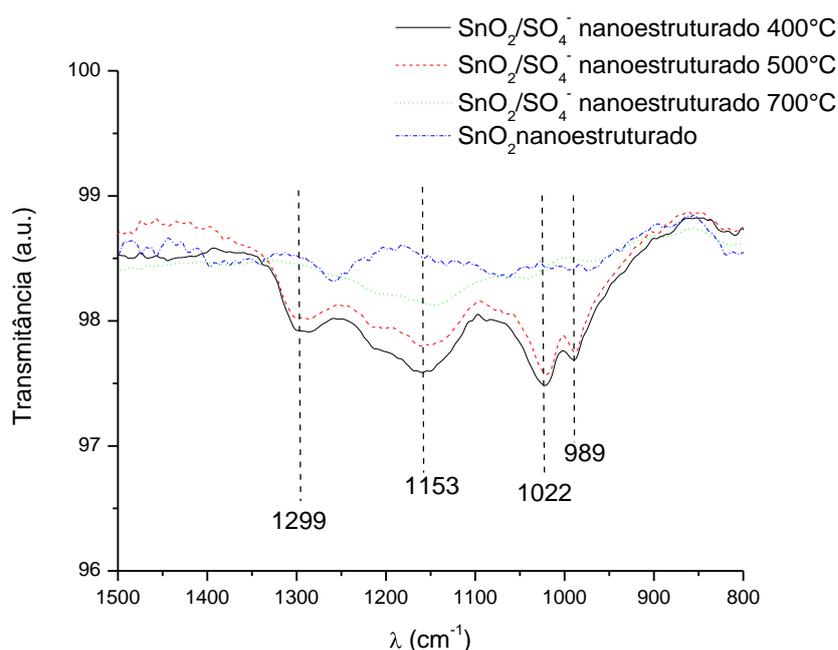
### 5.2.1- Caracterização dos Catalisadores por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio

Como já apresentado na revisão bibliográfica, nos óxidos metálicos sulfatados, a molécula de sulfato é ligada covalentemente ao centro metálico. Quando essa ligação ocorre pelos dois átomos de oxigênio, dois modos de coordenação podem ser encontrados: na forma quelato ou como ponte. Esses modos de coordenação são refletidos nos espectros vibracionais das espécies sulfatadas [ALMEIDA *et.al.*, 2008]

A partir da análise dos espectros de absorção na região do infravermelho, obtidos para os catalisadores  $n$ -SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> não sulfatados, não são observados bandas de absorção no infravermelho entre 1300 e 980 cm<sup>-1</sup>, observa-se apenas a presença da banda de absorção entre 600 e 550 cm<sup>-1</sup>, relativa às ligações Sn=O [NAKAMOTO,1997].

No caso dos óxidos sulfatados e calcinados a diferentes temperaturas (Figura 26), é possível observar, para os compostos baseados no  $n$ -SnO<sub>2</sub>, a presença das bandas características dos modos de vibração do grupo sulfato coordenado na forma quelato, ao centro metálico: estiramento simétrico e assimétrico da ligação S=O, respectivamente em 1299 cm<sup>-1</sup> [ $\nu_{as}$  S=O] e 1153 cm<sup>-1</sup> [ $\nu_s$  S=O] e estiramentos assimétricos e simétricos da ligação O—S, respectivamente em 1022 cm<sup>-1</sup> [ $\nu_{as}$  S—O] e 989 cm<sup>-1</sup> [ $\nu_s$  S—O].

Para os catalisadores baseados no SnO<sub>2</sub> a caracterização na região do infravermelho médio não se mostrou conclusiva, não sendo possível afirmar se ocorreu a sulfatação do óxido metálico empregando essa técnica.



**Figura 26:** Espectros de absorção na região do infravermelho, para  $n$ -SnO<sub>2</sub> e  $n$ -SnO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub> calcinado a diferentes temperaturas (400, 500 e 700 °C)

Para o  $n$ -SnO<sub>2</sub>, as bandas de absorção na região do infravermelho médio diminuem de intensidade à medida que a temperatura de calcinação aumenta, sugerindo de forma semi-quantitativa que ocorre uma diminuição na quantidade de sulfato coordenado.

Para maiores esclarecimentos sobre as características desses óxidos, estudos envolvendo avaliação textural serão discutidos a seguir.

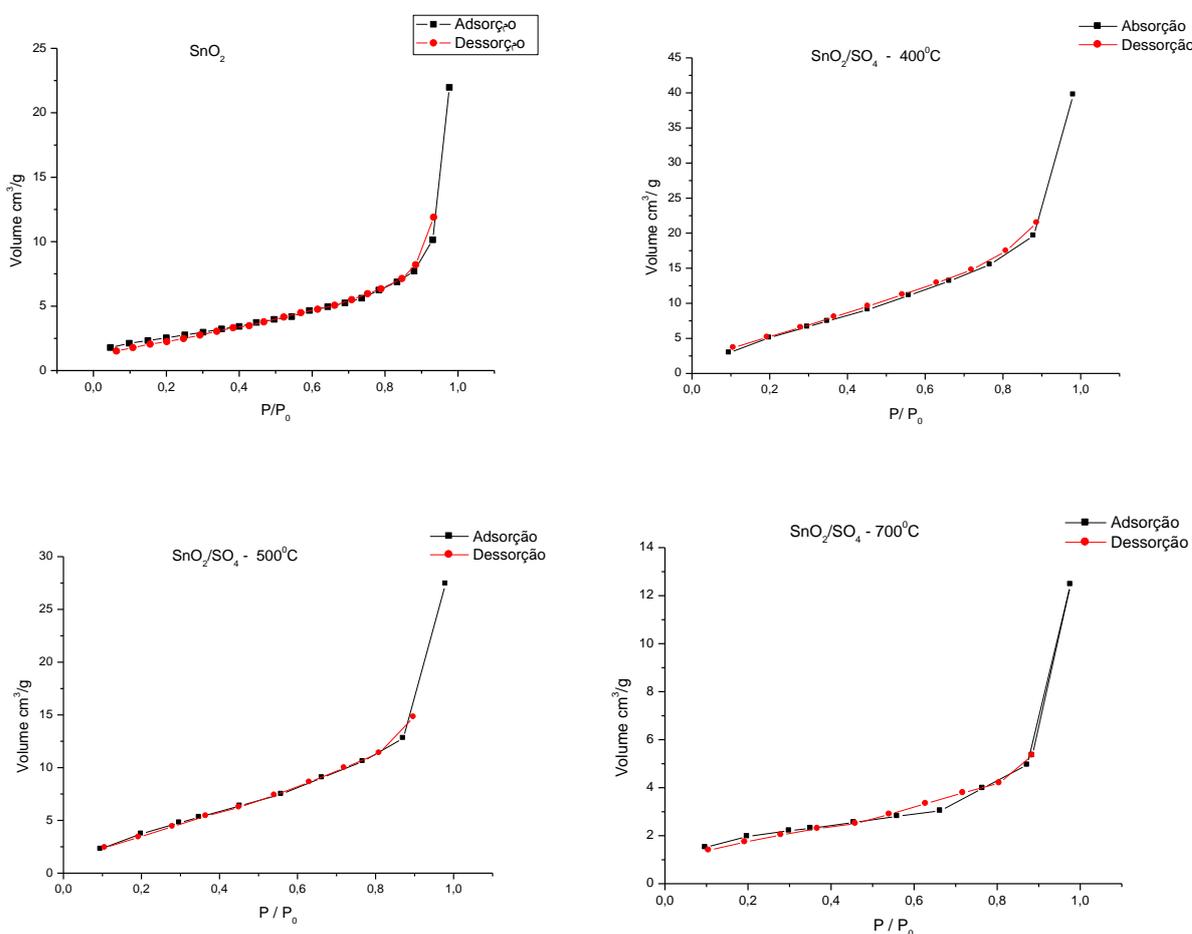
### 5.2.2- Estudos de Área Superficial e Porosidade dos Catalisadores

A determinação da área superficial específica e da porosidade (volume e diâmetro de poros) é extremamente importante quando se pretende empregar materiais sólidos como catalisadores, pois existe uma relação significativa entre as características texturais e a atividade catalítica.

Para se obter tais informações, a construção de uma isoterma é de fundamental importância, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material. A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de

gás ( $n$ ) adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. Elas são construídas através de gráficos nos quais tem-se o  $V$  (volume do gás adsorvido) em função de  $P/P_0$  (pressão relativa), onde  $P_0$  é a pressão de saturação [GREGG e SING,1982].

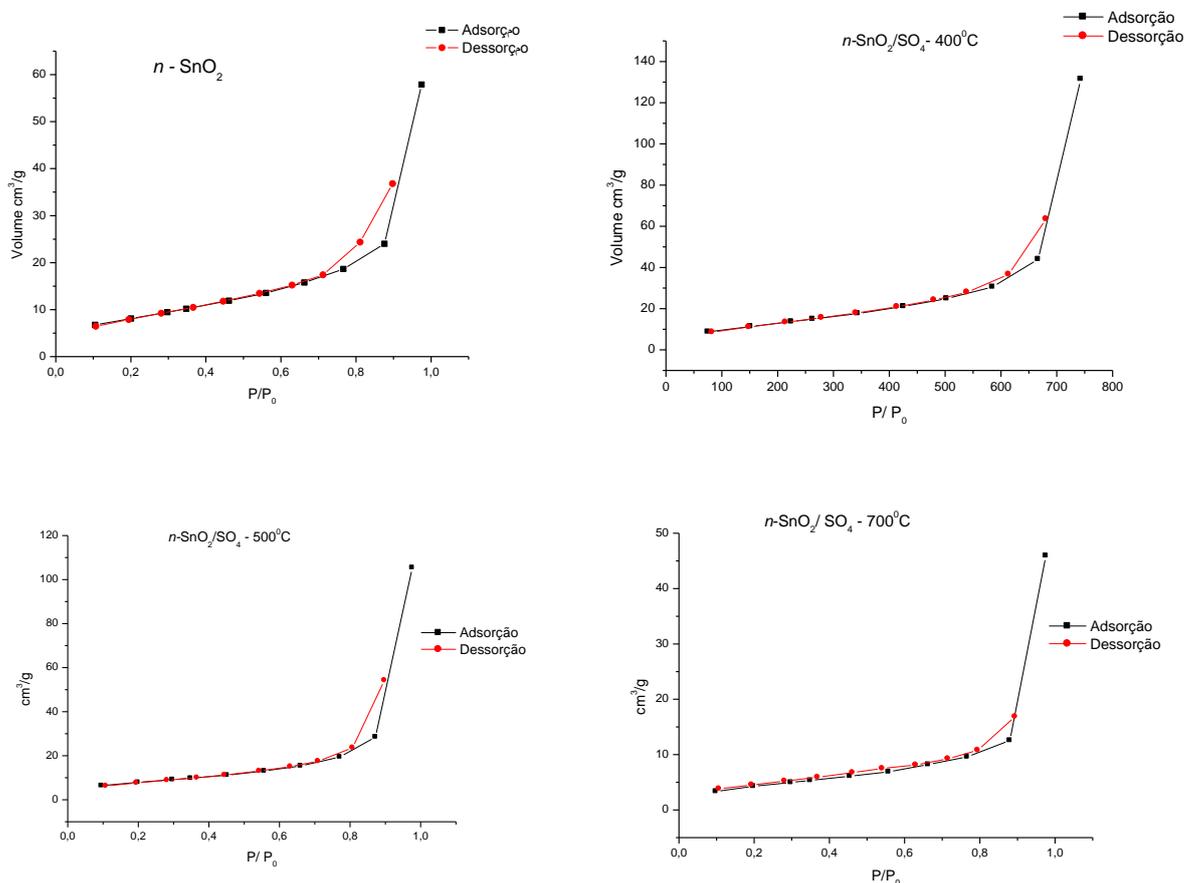
Nesse contexto, visando estimar a área superficial específica e a porosidade dos materiais empregados nesse estudo, análises físicas de adsorção e dessorção de  $N_2$  foram realizadas a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Nas Figuras 27 e 28 podemos observar as isotermas obtidas para os catalisadores  $\text{SnO}_2$  e  $n\text{-SnO}_2$ , antes e após sulfatação, seguida de calcinação nas diferentes temperaturas ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figura 27:** Isoterma de adsorção/ dessorção do  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4$  antes e após calcinação a diferentes temperaturas ( $400$ ,  $500$  e  $700\text{ }^\circ\text{C}$ )

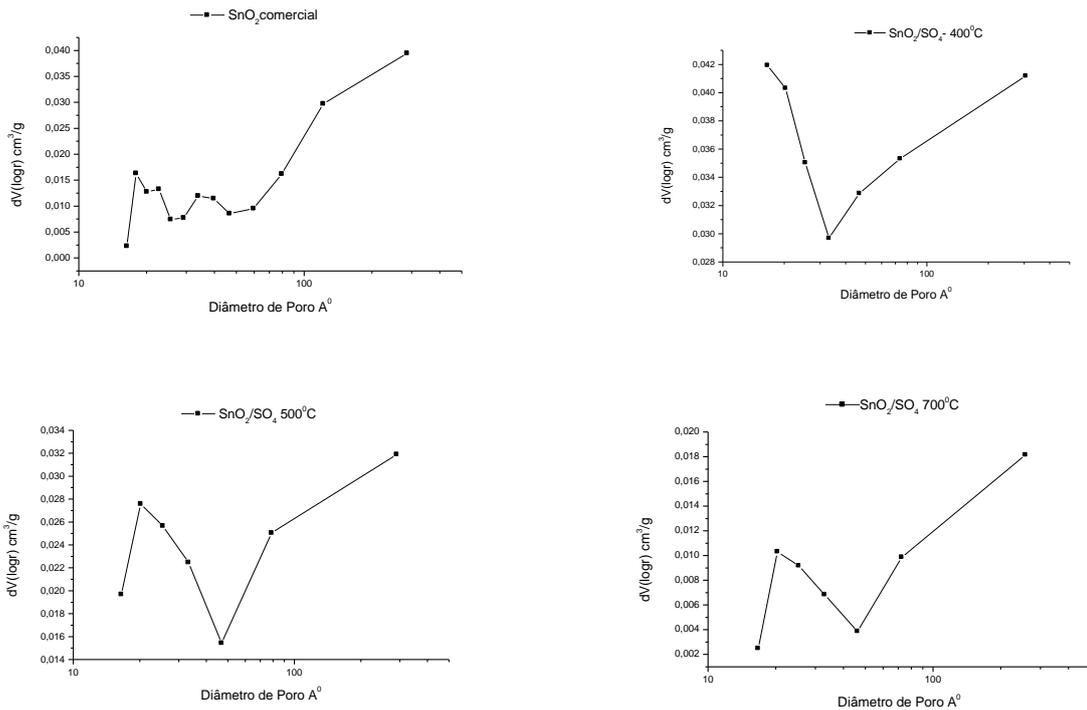
Todas as isotermas obtidas foram semelhantes e típicas do tipo II, ou seja, nas quais as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido

[GREGG e SING,1982]. Como o tipo de isoterma obtido é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção, pode-se sugerir que esses materiais não sejam porosos ou possuam poros muito pequenos.

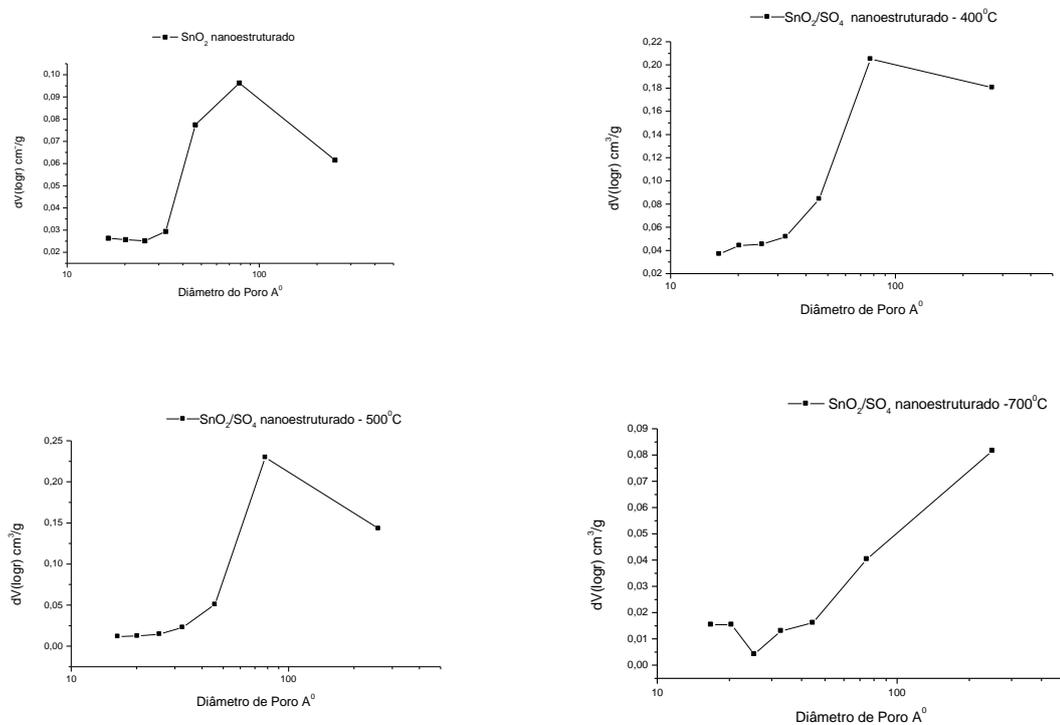


**Figura 28:** Isotherma de adsorção/ dessorção do  $n\text{-SnO}_2/\text{SO}_4$  antes e após calcinação a diferentes temperaturas (400, 500 e 700 °C)

Observa-se praticamente ausência de histerese no caso do  $\text{SnO}_2$  (antes e após sulfatação) e uma pequena histerese no caso do  $n\text{-SnO}_2$  (antes e após sulfatação). Como a ausência de histerese não implica obrigatoriamente na ausência de porosidade, pois os formatos de poro podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção, foram investigadas as curvas de distribuição de diâmetro de poros, de acordo com o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) com o emprego do ramo de dessorção (Figuras 29 e 30).



**Figura 29:** Curvas de distribuição de diâmetro de poros, de acordo com o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH), para o  $\text{SnO}_2$  antes e após calcinação a diferentes temperaturas (400, 500 e 700 °C)



**Figura 30:** Curvas de distribuição de diâmetro de poros, de acordo com o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH), para o  $n\text{-SnO}_2$  antes e após calcinação a diferentes temperaturas (400, 500 e 700 °C)

O volume e diâmetro de poros também foram avaliados e são apresentados na Tabela 7, juntamente com os valores de áreas superficiais, determinadas pelo método BET.

As curvas de distribuição de diâmetro de poros (BJH) para as amostras de SnO<sub>2</sub> antes e após sulfatação (Figura 29) não permitiram obter resultados conclusivos, pois os poros tendem a valores muito pequenos - talvez na faixa dos microporos (entre 6 e 20 Å) [GREGG,1982] - os quais não podem ser expressos com precisão adequada (ver observação <sup>d</sup> na Tabela 6).

Para as amostras de *n*-SnO<sub>2</sub>, o volume e diâmetro puderam ser estimados e aumentaram com o processo de sulfatação, indicando a efetividade do mesmo. A exceção fica por conta da amostra calcinada a 700 °C, situação na qual sugere-se a ocorrência de um processo de sinterização do material [NODA, 2005]. Os valores estimados, de diâmetro médio, indicam que esses materiais são mesoporosos (entre 20 e 500 Å) [GREGG,1982] .

**Tabela 7:** Caracterização dos materiais catalíticos através da adsorção física de N<sub>2</sub>.

Catalisador	Temperatura de Calcinação (°C)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	V <sub>BJH</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	DP (Å) <sup>c</sup>
SnO <sub>2</sub>	-	7	d	d
SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub>	400	19	d	d
SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub>	500	13	d	d
SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub>	700	4	d	d
<i>n</i> -SnO <sub>2</sub>	-	24	0.086	47
<i>n</i> -SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub>	400	43	0,200	77
<i>n</i> -SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub>	500	31	0.164	78
<i>n</i> -SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub>	700	12	0.068	17

<sup>a</sup> área superficial, <sup>b</sup> volume de poro, <sup>c</sup> diâmetro do poro, <sup>d</sup> não calculado, pois as curvas não permitiram observações conclusivas.

Em termos de área superficial, pôde-se determinar para as duas famílias de óxidos que:

- para o precursor  $n\text{-SnO}_2$ , a área é no mínimo 3 vezes superior à observada para o  $\text{SnO}_2$  (24 e 7  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente), sugerindo que esse material pode apresentar maior potencial catalítico em reações de esterificação e/ou transesterificação, que são foco desse estudo.

- ocorreu, nos dois casos, um aumento proporcional de área com o processo de sulfatação, nas temperaturas de calcinação de 400 e 500 °C. Cabe salientar que no caso do  $\text{SnO}_2$  as bandas de sulfato não foram detectadas por espectroscopia na região do infravermelho médio, como discutido anteriormente, sugerindo um baixo teor de sulfato coordenado.

- nos dois casos (família do  $\text{SnO}_2$  e  $n\text{-SnO}_2$ ), com o aumento da temperatura de calcinação observou-se uma diminuição gradativa e proporcional da área superficial, até que na temperatura de calcinação de 700 °C, devido à sinterização do material [NODA, 2005], observou-se valores inferiores aos estimados para o material não sulfatado.

Essas duas famílias de óxidos de estanho foram empregadas em reações de transesterificação e esterificação e os resultados são apresentados e discutidos a seguir.

### **5.2.3- Estudo da Atividade Catalítica dos Materiais $\text{SnO}_2/\text{SO}_4$ e $n\text{-SnO}_2/\text{SO}_4$ , aplicado na esterificação e/ou transesterificação.**

Após a caracterização dos catalisadores  $n\text{-SnO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  antes e após sulfatação seguida de calcinação (400 °C, 500 °C e 700 °C), os mesmos foram empregados na reação de esterificação do ácido graxo de soja e/ou transesterificação de óleo de soja com o metanol.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados obtidos para as reações de esterificação dos ácidos graxos de soja com metanol, conduzidas por 1 h, a 140 °C e com a proporção molar 400: 100: 1 (álcool: ácido graxo: catalisadores).

**Tabela 8:** reações de esterificação dos ácidos graxos de soja com metanol, conduzidas por 1 h, a 140 °C e com a proporção molar 400: 100: 1 (álcool: ácido graxo: catalisadores).

Catalisador	Temperatura de Calcinação (° C)	Rendimento (% FAMES) <sup>a</sup>	Conversão dos ácidos graxos <sup>b</sup>
Sem	-	30	27
SnO <sub>2</sub>	-	36	45
SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub>	400	37	45
SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub>	500	36	47
SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub>	700	35	43
<i>n</i> -SnO <sub>2</sub>	-	39	39
<i>n</i> -SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub>	400	41	43
<i>n</i> -SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub>	500	54	51
<i>n</i> -SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub>	700	35	43

a) Determinado por cromatografia gasosa

b) Determinado por titulação

Cabe salientar que a esterificação pode ocorrer sem adição de catalisadores (auto-catalítica), e por essa razão os resultados são apresentados em comparação à reação realizada na ausência de catalisador.

Nas condições reacionais empregadas, os materiais não exibiram ou apresentaram atividades catalíticas bastante baixas. Quando se compara os sistemas baseados no SnO<sub>2</sub> e *n*-SnO<sub>2</sub> antes e após sulfatação, observa-se uma tendência a uma maior atividade catalítica para esse último. Esse comportamento pode ser diretamente relacionado às características texturais desses materiais (Tabela 6) e os melhores resultados foram àqueles obtidos para o *n*-SnO<sub>2</sub> calcinado a 500 °C (14% a mais de FAMES formados do que a reação autocatalítica), mostrando a influência da temperatura de calcinação na formação de sítios ativos adequados para os processos catalíticos.

A diferença observada entre os valores de rendimento reacional obtidos empregando o método titulométrico e a cromatografia gasosa, principalmente frente aos catalisadores a base de óxido de estanho(IV) não nanoestruturado, pode indicar que o tipo de sítio ácido formado ou a ocorrência de lixiviação da pequena quantidade de sulfato coordenado ao óxido, esteja interferindo na titulação, consumindo parte do titulante.

Cabe salientar, que nas condições reacionais com proporção molar 400: 100: 1 (álcool: óleo de soja: catalisador) conduzidas por 1 h, à temperatura 140 °C, utilizadas nas reações de transesterificação, os catalisadores sólidos superácidos não apresentaram nenhuma atividade catalítica.

## 6- CONCLUSÕES

Na primeira etapa deste trabalho foi estudado a atividade catalítica dos complexos a base de estanho(IV): dibutildiacetato de estanho(IV), dibutildilaurato de estanho (IV), óxido de dibutilestanho (IV) e ácido butilestanóico (IV) para a obtenção do biodiesel de mamona comparativamente como biodiesel de soja em diferentes condições reacionais. Quando os catalisadores, empregados nesse estudo, foram testados na metanólise do óleo de soja no reator RVCR, a seguinte ordem de atividade apresentada foi: DBTDA  $\approx$  DBTDL  $>$  DBTO  $>$  BTA. Porém, no caso da metanólise do óleo de mamona os rendimentos foram muito baixos, não permitindo estabelecer tal ordem.

Todos os experimentos (sistemas catalíticos) que empregavam o RP apresentaram maiores rendimentos frente ao RVCR, quando operavam nas mesmas condições reacionais. Observou-se também que em temperaturas elevadas (120 °C e 150 °C) os catalisadores apresentaram altas atividades catalíticas, e de uma maneira geral, o rendimento reacional dos sistemas que empregavam esses catalisadores aumentava com o aumento da temperatura. Além disso, os catalisadores que se demonstraram menos ativos, DBTO e BTA, testado com o reator RVCR, apresentaram desempenhos muito melhores quando a reação é realizada no reator RP.

Em função dos resultados obtidos, percebe-se que para as condições reacionais estudadas os valores de rendimento (% FAMES) na metanólise de soja são maiores do que os da metanólise de mamona, e que o sistema catalítico que empregava o RP era mais eficiente. O grupo hidroxila, presente no C12 da cadeia do ácido ricinoleico, pode ter influenciado negativamente nos rendimentos reacionais na metanólise do óleo de mamona (% FAMES).

Em uma segunda etapa, foram preparados e caracterizados sistemas catalíticos a base de óxidos de estanho (IV) sulfatados a partir de dois óxidos de estanho (IV), o SnO<sub>2</sub> e o *n*-SnO<sub>2</sub>.

Os compostos não exibiram atividade catalítica ou apresentaram atividades catalíticas bastante baixas. Os estudos mostraram que após a sulfatação observar uma leve tendência a maior atividade catalítica quando utilizou o *n*-SnO<sub>2</sub> e isto pode estar relacionado às características texturais desses materiais.

## 7- PERSPECTIVAS

- Estudar novas configurações de reatores;
- Estudar a influência da modificação química dos complexos de estanho (BDTDA, DBTDL, DBTDO e BTA) do ponto de vista eletrônico e estéreo;
- No caso dos óxidos de estanho, avaliar a eficiência de outros métodos de sulfatação, assim como sintetizar catalisadores heterogêneos sólidos superácidos por co-precipitação , com potencial de catalisar reações de esterificação e transesterificação;
- Caracterizar os materiais sólidos obtidos por outras técnicas de caracterização, como termogravimetria, difratometria de raios X (DRX), espectroscopia Raman, entre outras;

## 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, p.29-33.

ALMEIDA, R.M.; NODA, L.K.; GONÇALVES, N.S.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, S.M.P.; Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO<sub>2</sub>-base catalysts: *Applied Catalysis A: General* 347 (2008) p.100–105.

ARAUJO, G. S.; CARVALHO, R. H. R.; DE SOUSA, E. M. B. D; Produção de Biodiesel a partir de Óleo de coco (*Cocos nucifera* L.) Bruto, 2nd International Workshop | Advances in Cleaner Production, KEY ELEMENTS FOR A SUSTAINABLE WORLD: ENERGY, WATER AND CLIMATE CHANGE São Paulo – Brazil – May 20th-22nd - 2009

AZCAN, N.; DANISMAN, A. Microwave assisted transesterification of rapeseed oil, *Fuel*, (2008) p. 1781–1788.

BAIL, A.; RAMOS, L.P.; SOUZA, V.H.R. NAKAGAKI.; Uso de diferentes sólidos inorgânicos como catalisadores heterogêneos de reações de transesterificação. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel-2008.

BARBOSA, L.C A.; Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos, Viçosa: Ed.UFV,2007.

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

CONCEIÇÃO, M.M.; DANTAS, M.B.; SILVA, F.C.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G.; Obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de milho : conversão em ésteres etílicos de caracterização físico-química, I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Vol. 1, 2005.

CORMA, A.; GARCIA, H.; Lewis Acids: From Conventional Homogeneous to Green Homogenous and Heterogeneous Catalysis, *Chem Reviews.*, 2006, 103(11), p. 4307-4366.

DALL'OGGIO, E. L.; RIBEIRO, F.; VASCONCELOS, L. G.; SOUSA Jr, P. T. Uso da radiação de microondas para a produção de biodiesel, 2006, disponível em AZCAN, N.; DANISMAN, A. Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation, *Fuel*, 86, p. 2639-2644, 2007.

DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, A.; MORENO, A. Microwave in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects, *Chemical Society Reviews*, 34, p. 164, 2005.

DI SERIO, M. TESSER, R.; DIMICCOLI, M.; CAMMAROTA, F.; NASTASI, M.; SANTACESARIA.; Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 239(2005) p.111-115.

FANGRUI M.A, e HANNA, M.A., "Biodiesel production: a review". *Bioresource Technology*. v. 70, p. 1-15, 1999.

FERRARI, R.A. OLIVEIRA, S.V. SCABIO, A.; Artigo Biodiesel Soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia, *Química Nova* 2005, vol.28, nº. 1.

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

FUKUDA, H.; KONDO, A. e NODA, H. "Biodiesel fuel production by transesterification of oils". *Journal of Bioscience and Bioengineering*. v. 92, n.5, p.405-416, 2001.

GONZALEZ, W.A.; NUNES, P.P.; FERREIRA, M.S.; MARTINS, E.P.; REGUERRA, F.M.; PASTURA, N.M.R.; Biodiesel a Partir de Óleos Vegetais, Scielo Proceedings. 2000.

GREGG, J.S.; SING, K.S.W.; Adsorption, Surface Area and Porosity, Second Edition, Academic Press- A Subsidiary of Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, 1982.

LEUNG, D.Y.C.; GUO, Y.; 2006. "Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production". *Fuel Processing Technology*, v. 87, p. 883-890.

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

LOTERO,E.; LIU,Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN,K.; BRUCE, D.A.; GOODWIN, J.G.JR.; Synthesis of biodiesel via Acid Catalysis,2005, vol. 44, n<sup>o</sup>14, p. 5353-5363

LOUPY, A.; PERREUX, L.; LIAGRE, M.; BURLE, K.; MONEUSE, M. Reactivity and selectivity under microwaves in organic chemistry. Relation with medium effects and reaction mechanisms, *Pure Applied Chemistry*, 73 (1), p. 161, 2001.

MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R.; 2004. "Synthesis of biodiesel in supercritical fluids". *Fuel*, v. 83, n. 14-15, p. 2029-2033.

MAGALHÃES, T.O.; FERNANDES, J.A.; CORSO, T. EINLOFT, S; DULLIUS, J.; LIGABUE.R.; Complexos de Estanho Como Catalisadores na Produção de Biodiesel Obtido a Partir do Óleo do Farelo de Arroz. 17<sup>o</sup> CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. *Fuel*.v.86, n.5-6,2007.

MEHER, L. C.; SAGAR, D.; VIDYA & NAIK, S.N.; Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renew Sustain Energy Rev*, 10,248-268, 2006.

MATSUHASHI.; MIYAZAKI,H.; KAWAMURA,Y.;NAKMURA,H.;ARATA,K.; Preparation of a Solid Superacid of Sulfated Tin Oxide with Acidity Higher Than That of Sulfated Zirconia na Its Applications to Aldol Condensation and Benzoyltion, *Chem.Mater.*, 13,9,3038-3042,2001.

MAZZOCCHIA, C.; MODICA, G.; KADDOURI, A.; NANNICINI, R. Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysts in the presence ofmicrowaves, *Computer Rendus Chimie*, 7(6-7), p. 601-605, 2004.

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

MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R.; et al.; 2006.“Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis”. *Energy and Fuels*, v. 20, p. 2262-2265.

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

MME – Ministério das Minas e energia – Reunião Prodeem – Mercado invisível [online].Disponível na Internet via [ttp://www.mme.gov.br/Prodeem/prodeem.htm](http://www.mme.gov.br/Prodeem/prodeem.htm).

MORRETO, E.;FETT,R.; Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. 1º ed,São Paulo, Editora e Livraria Varela,1998.

NAKAMOTO, K.; 5th Edition –Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds ; Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry- 1997.

NETO, P.R.C.; NASCIMENTO, G.M.; Obtenção de ésteres alquílicos (Biodiesel) por via enzimática a partir do óleo de soja. Dissertação de Mestrado,Universidade Federal de Santa Catarina,Junho 2002.

NODA,L.K.; ALMEIDA,R.M.; PROBST,L.F.D.; GONÇALVES,N.S.; Characterization of sulfated TiO<sub>2</sub> prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 225,39-46,2005.

OLAH, G.A.; PRAKASH, G.K.S.; SOMMER. J.SCIENCE, 1979,2006,13

OLAH, G.A.; PRAKASH, G.K.S.; SOMMER.J; “Superacids”, Wiley Intercience, New York, 1985.

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, p. 178-182.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. P.; Biodiesel: Possibilidades e Desafios, *Química Nova Na Escola* 2008, N° 28, 3-8.

PERREUX, L.; LOUPY, A.; IN LOUPY, A., *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, p. 61-114, 2002.

PIRES, M. de MOURA.; ALVES, J.M, NETO,J.A.A.;ALEMIDA,C.M.; DE SOUSA,G.S.;CRUZ,R.S.;MONTEIRO,R.;LOPES,B.S.;ROBRA,S.; BIODIESEL DE

MAMONA: UMA AVALIAÇÃO ECONÔMICA, , Universidade Estadual de Santa Cruz, – Grupo Bioenergia e Meio Ambiente da UESC. (Acessado em Fevereiro 2010).

ROCHA, D. Q.; BARROS, D. K.; COSTA, E. J. C.; SOUZA, K. S.; PASSOS, R. R.; VEIGA Jr., V. F.; CHAAR, J. S.; ARTIGO Determinação da matéria – prima utilizada na produção do biodiesel adicionado ao diesel mineral através de monitoramento seletivo de íons, Revista SBQ Quim. Nova 2008, Vol. 31, N°. 5, p. 1062-1066.

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, p. 648–653.

SANSEVERINO, A. M.. Microondas em Síntese Orgânica. *Química Nova*, 25(4), p. 660-667,2002.

SANT'ANNA J.P.; 2003. "Biodiesel alimenta motor da economia". *Química e Derivados*, n. 414, p. 1-11.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M.; 2004. Transesterification of vegetable oils: a Review .J. Braz. Chem .Soc, v.9, n1, p.199-210.

SOLDI, A.; OLIVEIRA, R.; e RAMOS, L., "Alcoolise de Oleos Vegetais e Gordura Animal Utilizando Catalisadores Heterogeneos Acidos: a review", v. 2, p. 193-195, 2006.

SUAREZ, P.A.Z.; O Biodiesel no Brasil – Energia para o Mercosul: Prêmio MERCOSUL de Ciência e Tecnologia -2004- Brasília : Edição publicada pela Representação da UNESCO no Brasl, REcyT, MCT,.p.16. 2005

SUAREZ, P.A.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, S.M.P.; WOLF,C.R.; Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. *Revisão Quim. Nova*, Vol. 30, No. 3, p. 667-676, 2007a.

SUAREZ, P.A.Z.; NETO, B.A.S.; ALVES, M.B.; LAPIS, A.A.M.; NACHTIGALL, F.M.; ERBELIN, M.M.; DUPONT, J.; 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium tetrachloroindate (BMI.InCl<sub>4</sub>) as a media for the synthesis of biodiesel from vegetable oils; *Journal of Catalysis* p.249154-161, 2007b.

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

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

ANP, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. RESOLUÇÃO Nº. 42 de 24 de novembro de 2004. Disponível em: [http://www.anp.gov.br/petro/legis\\_qualidade.asp](http://www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp), acessado em (11/02/2010).

[http://www.biodiesel.gov.br/docs/lei11097\\_13jan2005.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/lei11097_13jan2005.pdf)  
(acessado em 13/02/2010).

[www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/Microondas06.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/Microondas06.pdf),  
(acessado em 10/12/2009).

[www.campestre.com.br/óleo-de-mamona](http://www.campestre.com.br/óleo-de-mamona),  
(acessado em fevereiro 2010)

<http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona/index.html>  
(acessado em Fevereiro 2010).

## 9- ANEXO 1

### Obtenção de Ácidos Graxos

Como já citado anteriormente, os ácidos graxos utilizados nesse trabalho foram obtidos a partir do óleo de soja, para a condução das reações de esterificação.

O processo teve início com a saponificação do óleo, utilizando-se um béquer de 1L contendo um agitador magnético onde foram misturados 200g de óleo de soja e 250mL de NaOH . A reação foi conduzida em um banho - maria montado em uma chapa aquecedora a 70 °C, onde permaneceu sob agitação contínua por aproximadamente 3 horas (Figura 31) até a obtenção do sabão (Figura 32).



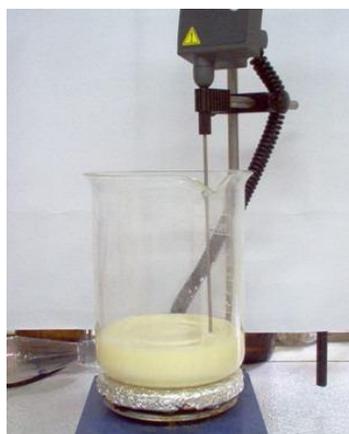
**Figura 31:** Saponificação do óleo de soja



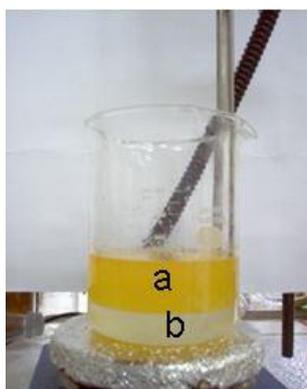
**Figura 32:** Sabão obtido da saponificação do óleo de soja

Após a saponificação, o sabão foi transferido para um béquer de 2L e diluído em água destilada até o volume de 1,5L, onde permaneceu sob agitação, em um agitador mecânico, por 30 minutos até obtenção de um sabão líquido e fino. Em seguida foi adicionado aproximadamente 300mL de HCl 5M até formação de uma massa branca pastosa (ácido graxo impuro).

A massa obtida foi separada com o auxílio de um funil de separação e transferida para um béquer de 1L, onde foi aquecida diretamente na chapa aquecedora (Figura 33) até separação da água e do ácido graxo (Figura 34). Em seguida o ácido graxo foi transferido para um funil de decantação (Figura 35) e lavado com água destilada quente (para não haver contaminação com HCl) por aproximadamente 10 vezes até obtenção de pH 5 ou 6.



**Figura 33:** Processo de separação do ácido graxo e água. T= 180 °C

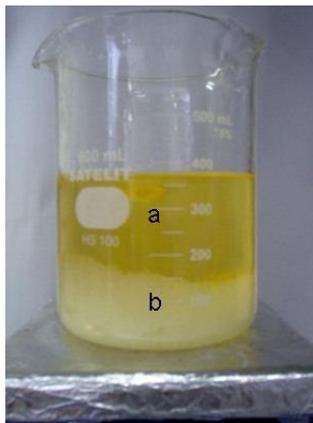


**Figura 34:** Ácido graxo (a); água (b)



**Figura 35:** Eliminação do HCl

O ácido graxo foi diluído com éter etílico na proporção de 1:1 então foi adicionado  $\text{MgSO}_4$  (agente dessecante) sob agitação por 10 minutos (Figura 36) . O sulfato foi então retirado e em seguida adicionou-se carvão ativado (utilizado como um pré-filtro, possibilitando assim uma retirada de parte das impurezas através de adsorção molecular) onde permaneceu sob agitação por aproximadamente 30 minutos (Figura 37).



**Figura 36:** Ácido graxo + Éter etílico 1:1(a); Sulfato de Magnésio (b)



**Figura 37:** Ácido graxo + carvão ativado

Por fim o carvão foi separado com auxílio de um funil de Buchner (Figura 38). A solução foi então transferida para um balão de 250mL, onde foi acoplado a um rota evaporador por aproximadamente 4 horas e em seguida permaneceu sob vácuo até total eliminação do solvente (éter etílico).O ácido graxo foi transferido para um funil com tampa e acondicionado em um freezer.



**Figura 38:** Separação do ácido graxo e o carvão ativado, com auxílio de um funil sinterizado

