

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

**JHOSIANN PATRÍCIA VILELA DA SILVA**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE DIFERENTES LIGANTES, PRESENTES NA  
ESTRUTURA DE COMPLEXOS DE ESTANHO(IV), NA REAÇÃO DE  
METANÓLISE DE ÓLEO DE SOJA.**

**Maceió – AL**

**2012**

**JHOSIANNA PATRÍCIA VILELA DA SILVA**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE DIFERENTES LIGANTES, PRESENTES NA  
ESTRUTURA DE COMPLEXOS DE ESTANHO(IV), NA REAÇÃO DE  
METANÓLISE DE ÓLEO DE SOJA.**

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simoni M. P. Meneghetti

Co-orientador: Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti

**Maceió – AL**

**2012**

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

**Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos**

- S586a Silva, Jhosianna Patrícia Vilela da.  
Avaliação do efeito de diferentes ligantes, presentes na estrutura de complexos de estanho (IV), na reação de metanólise de óleo de soja/  
Jhosianna Patrícia Vilela da Silva. – 2012.  
85 f. : il., grafs., tabs.
- Orientador: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.  
Co-orientador: Mario Roberto Meneghetti.  
Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2012.
- Bibliografia. f. 80-85.
1. Complexos de estanho (IV). 2. Transesterificação. 3. Biodiesel.  
4. Óleo de soja. I. Título.

CDU: 543.23



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



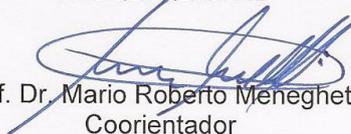
BR 104 Km14, Campus A. C. Simões  
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins  
57072-970, Maceió-AL, Brasil  
Fone: (82) 3214-1384  
email: ppgqb.ufal@gmail.com

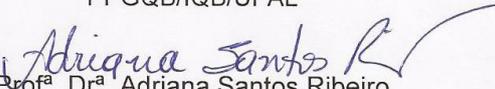
**FOLHA DE APROVAÇÃO**

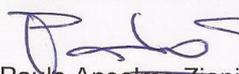
Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de **Jhosianna Patrícia Vilela da Silva**, intitulada: **“Avaliação do Efeito de Diferentes Ligantes, Presentes na Estrutura de Complexos de Estanho (IV), na Reação de Metanólise de Óleo de Soja”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 27 de junho de 2012, às 9h, na Sala de Aulas do PPGQB no IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Simoni Margareti Plentz Meneghetti  
Orientadora/Presidenta  
PPGQB/IQB/UFAL

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

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Adriana Santos Ribeiro  
PPGQB/IQB/UFAL

  
Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez  
IQ/UnB

***Dedico esta dissertação ao meu inesquecível pai, Jorge Vilela da Silva (in memoriam), um exemplo de pai, esposo, filho, irmão e amigo. Pai, “eu sei que vou te amar por toda minha vida” (Tom Jobim e Vinícius de Moraes).***

## AGRADECIMENTOS

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

Agradeço aos meus pais, **Jorge Vilela** (*in memorian*) e **Maria Joaquina**, que foram à base de tudo para mim, apoiando-me nos momentos difíceis com amor, conselhos e sempre me ensinando e incentivando a persistir nos meus objetivos e ajudando a alcançá-los, pois não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida. E ao meu irmão, **Jorge Júnior**, pelo carinho, amizade, amor e compreensão.

De forma especial, agradeço ao meu namorado **Erivaldo**, por sempre estar ao meu lado nos momentos difíceis, dando apoio e incentivo, pela paciência, dedicação, carinho, amor, companheirismo, respeito e por ter acreditado em mim quando muitas vezes nem eu mesma acreditava.

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

Aos meus orientadores e amigos, **Prof<sup>a</sup>. Dra. Simoni M. Plentz Meneghetti** e **Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti**, por acreditarem em mim, pela paciência, dedicação, responsabilidade, por serem exemplos de orientadores e profissionais e pela orientação por todos esses anos. Professores, tenho uma enorme admiração, respeito e amizade por vocês. Levarei seus ensinamentos por toda minha vida. Obrigada por tudo!

Para a realização deste trabalho foi necessária à ajuda de pessoas muito especiais, que me ajudaram com palavras de incentivo e carinho, na síntese dos catalisadores e conversas sobre a discussão de alguns resultados. Essas pessoas são verdadeiras amigas, presentes de Deus. Então obrigada por tudo meninas: **Yariadner Brito, Paula Resende e Daniela Munick.**

Aos meus amigos, **Seiko, Mariana, Arthur, Alexandre e Jefferson**, minha eterna gratidão pela amizade verdadeira, força e confiança em mim depositada.

Aos meus amigos, **Ariana, Filipe Lins, Anny, Stam, Nereu, Laís, Daniela Padilha, Wanessa, Ângladis, Ricardo e Everton**, que sempre me incentivaram, torceram por mim, por estarem ao meu lado no momento que mais precisei, pelas resenhas e pela amizade verdadeira. A todos muito obrigada!

Aos meus amigos da Pesquisa Química do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR), em especial a **Ana Soraya** que iniciou os estudos das sínteses dos complexos de estanho, a **Prazeres, Mônica, Eleny, Márcio, Tatiana, Monique, Ábner, Davi, Sara, Gilvan, Jailma, Carmem, Wilson, Daniela Barbosa, Eid, Luís, Roberta**, a todos que fazem o Gcar, pelos incentivos, questionamentos, momentos de alegria e, acima de tudo, pela amizade e atenção demonstradas.

Aos professores do GCAR, **Dr<sup>a</sup>. Rusiene Monteiro** e **Dr. Daniel Thiele**, em especial a **Dr<sup>a</sup>. Janaina Bortoluzzi** e o **Dr. Edgar Catari**, por terem me ajudado com análises e vários problemas técnicos, e pela amizade.

E aos professores, **Dr<sup>a</sup>. Adriana Santos Ribeiro** e **Dr. Paulo Anselmo Z. Suarez**, por terem aceitado o convite de participar da comissão julgadora e pela contribuição para melhoria deste trabalho.

*“Aqueles que pararam esperando as coisas melhorarem, acabarão descobrindo mais tarde que aqueles que não pararam estão tão na frente que não poderão ser mais alcançados”.*

*(Rui Barbosa)*

## RESUMO

Neste trabalho investigou-se a atividade catalítica de seis complexos a base de Sn(IV) exibindo caráter ácido de Lewis: dimetildineodecanoato de estanho, dibutildineodecanoato de estanho, dioctildineodecanoato de estanho, dimetildiundec-10-enoato de estanho, dibutildiundec-10-enoato de estanho e tributildiundec-10-enoato de estanho. A formação dos complexos foi confirmada por espectroscopia na região do infravermelho médio e por ressonância magnética nuclear. Estes complexos catalíticos foram testados na metanólise do óleo de soja, em diferentes condições reacionais, com o intuito de analisar o efeito dos diferentes ligantes coordenados ao átomo central, sobre o comportamento catalítico neste tipo de reação. As reações de transesterificação foram realizadas em dois tipos de reatores: reator de vidro com condensador de refluxo (RVCR) e reator pressurizado de aço inoxidável (RP); visando à obtenção de uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos, denominada biodiesel. Os produtos reacionais obtidos foram caracterizados através da cromatografia gasosa. Em todos os experimentos de transesterificação realizadas, o uso do RP mostrou-se mais vantajoso frente ao RVCR. Os complexos que apresentaram menores efeitos estéreos dos ligantes coordenados ao centro metálico do estanho se mostraram mais ativos em reações de transesterificação, e as seguintes ordens de reatividade foram estabelecidas, independente da temperatura e do reator empregado: DMTDN > DBTDN > DOTDN, no caso dos catalisadores da 1ª série e DMTDU > DBTDU > TBTDU, para os catalisadores da 2ª série. Além disso, quando se empregou temperaturas elevadas na alcoólise do triglicerídeo, os catalisadores apresentaram maiores atividades catalíticas. Por fim, nas condições estudadas, o uso de complexos a base de estanho(IV) mostrou-se bastante promissor na metanólise do óleo de soja visando a obtenção de biodiesel.

**Palavras – chave:** Complexos de Estanho(IV). Transesterificação. Biodiesel. Óleo de Soja.

## ABSTRACT

In this work we have investigated the catalytic activity of Sn(IV) complexes, exhibiting Lewis acid character: dimetyldineodecanoatetin, dibutyldineodecanoatetin, dioctyldineodecanoatetin, dimetyldiundec-10-enoatetin, dibutyldiundec-10-enoatetin e tributylundec-10-enoatetin. The complex nature was confirmed by infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance. These complexes were tested in the methanolysis of soybean oil, at different reaction conditions, in order to investigate the effect of different ligands coordinated to the metal center. Two different types of reactors have been employed on transesterification: an open glass reactor, equipped with a reflux condenser (RVCR), and a closed steel reactor (RP). The reaction products were characterized by gas chromatography. Results point out that the use of the closed steel reactor is advantageous, since higher yields are obtained in shorter reaction times. The following orders of reactivity were established, independent of temperature and the reactor used: DMTDN> DBTDN> DOTDN in the case of catalysts of the first series and DMTDU> DBTDU> TBTDU for second series. This behavior can be related to the steric effects of different ligands bearing Sn(IV). Moreover, when high temperatures are employed in alcoholysis of triglycerides, the catalysts showed higher catalytic activities. Finally, under the conditions studied, the use of the base of tin(IV) complex proved to be very promising in the methanolysis of soybean oil in order to obtain biodiesel.

**Key - words:** Tin(IV) Complexes. Transesterification. Biodiesel. Soybean Oil.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Culturas de Soja no Brasil.	21
Figura 2	Matérias - primas utilizadas para produção de biodiesel.	25
Figura 3	Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa).	29
Figura 4	Transesterificação de triglicerídeos, onde R', R'' e R''' representam à cadeia hidrocarbônica dos ácidos graxos e R, a cadeia hidrocarbônica do álcool reagente.	30
Figura 5	Transesterificação de acilgliceróis: Três reações reversíveis e consecutivas, onde R', R'' e R''' representa os grupos alquilas. TG= triglicerídeo; DG= diglicerídeos; MG= monoglicerídeo.	31
Figura 6	Mecanismo aceito para a transesterificação alcalina de triglicerídeos, onde B é uma base de Brønsted.	33
Figura 7	Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos em meio ácido.	33
Figura 8	Mecanismo proposto para transesterificação utilizando complexos metálicos.	38
Figura 9	Sistema reacional RVCR para realização da reação de transesterificação.	43
Figura 10	Reator de inox (RP) de agitação mecânica.	43
Figura 11	Cromatograma do biodiesel padrão de soja (C16 e C18: Mistura de ésteres metílicos contendo 16 carbonos e 18 carbonos, respectivamente).	46
Figura 12	Espectro no infravermelho do composto dimetildineodecanoato de estanho (IV) (DMTDN).	49
Figura 13	Espectro de RMN <sup>1</sup> H do DMTDN obtido em clorofórmio deuterado.	50
Figura 14	Espectro no infravermelho do composto dibutildineodecanoato de estanho (IV) (DBTDN).	51
Figura 15	Espectro de RMN <sup>1</sup> H do DBTDN obtido em clorofórmio deuterado.	51
Figura 16	Espectro no infravermelho do composto dioctildineodecanoato de estanho (IV) (DOTDN).	52
Figura 17	Espectro de RMN <sup>1</sup> H do DOTDN obtido em clorofórmio deuterado.	53
Figura 18	Espectro no infravermelho do ácido undecilênico.	54
Figura 19	Espectro no infravermelho do undecilenato de sódio.	55

Figura 20	Espectro no infravermelho do dimetildiundec-10-enoato de estanho.	56
Figura 21	Espectro de RMN <sup>1</sup> H do dimetildiundec-10-enoato de estanho obtido em clorofórmio deuterado.	57
Figura 22	Espectro no infravermelho do dibutildiundec-10-enoato de estanho.	58
Figura 23	Espectro de RMN <sup>1</sup> H do dibutildiundec-10-enoato de estanho obtido em clorofórmio deuterado.	58
Figura 24	Espectro no infravermelho do tributilundec-10-enoato de estanho.	59
Figura 25	Espectro de RMN <sup>1</sup> H do tributilundec-10-enoato de estanho obtido em clorofórmio deuterado.	60
Figura 26	Rendimento em FAMES (%) em função do tempo reacional, com os catalisadores DMTDN, DBTDN e DOTDN, empregando o reator de vidro (RVCR) e agitação magnética constante de 1000 rpm. Razão Molar: MeOH:Soja:Catalisador - 400:100:1, temperatura de ebulição do metanol.	61
Figura 27	Rendimento em FAMES (%) em função do tempo reacional, com os catalisadores DMTDU, DBTDU e TBTDU, empregando o reator de vidro (RVCR) na temperatura de ebulição do metanol e agitação magnética constante de 1000 rpm. Razão Molar: MeOH:Soja:Catalisador - 400:100:1.	63
Figura 28	Rendimento em FAMES (%) dos catalisadores DMTDN - Dimetildineodecanoato de estanho (IV), DBTDN - Dibutildineodecanoato de estanho (IV) e DOTDN - Dioctildineodecanoato de estanho (IV), empregando Reator Pressurizado (RP) em diferentes temperaturas e agitação mecânica constante de 3942 rpm. Razão Molar: MeOH:Soja:Catalisador - 400:100:1; diferentes tempos reacionais.	66
Figura 29	Rendimento em FAMES (%) dos catalisadores Dimetildiundec-10-enoato de estanho (DMTDU), Dibutildiundec-10-enoato de estanho (DBTDU) e Tributilundec-10-enoato de estanho (TBTDU), empregando Reator Pressurizado (RP) em diferentes temperaturas e tempos reacionais. Razão Molar: MeOH:Soja:Catalisador - 400:100:1, e agitação mecânica constante de 3942 rpm.	68
Figura 30	Transesterificação do óleo de soja em presença dos catalisadores DMTDN, DBTDN e DOTDN, nas temperaturas de 80°C, 120°C e 140°C. Em diferentes tempos reacionais. R.M.: 400:100:1 para o álcool, óleo de soja e catalisador, respectivamente e agitação magnética constante: 3942 rpm.	70

- Figura 31 Transesterificação do óleo de soja em presença dos catalisadores DMTDU, DBTDU e TBTDU, nas temperaturas de 80°C, 120°C e 140°C. Em diferentes tempos reacionais. R.M.: 400:100:1 para o álcool, óleo de soja e catalisador, respectivamente e agitação magnética constante: 3942 rpm. 71
- Figura 32 Rendimento em FAMES (%) dos catalisadores DMTDN – Dimetildineodecanoato de estanho(IV) e DMTDU – Diundec-10-enoato de dimetil estanho(IV), empregando o Reator Pressurizado (RP). Razão Molar: MeOH:Soja:Catalisador - 400:100:1; temperaturas: 80°C e 120°C; diferentes tempos reacionais e agitação mecânica constante: 3942 rpm. 74
- Figura 33 Rendimento em FAMES (%) dos catalisadores DMTDN – Dimetildineodecanoato de estanho(IV) e DMTDU – Diundec-10-enoato de dimetil estanho(IV), empregando o Reator de Vidro (RVCR) e agitação magnética constante de 1000 rpm. Razão Molar: MeOH:Soja:Catalisador - 400:100:1; temperatura de ebulição do metanol; diferentes tempos reacionais. 74
- Figura 34 Rendimentos em FAMES durante a metanólise do óleo de soja na presença dos catalisadores DBTDU e DBTDN, usando RP. Condições reacionais: razão molar álcool:óleo:catalisador de 400:100:1, T = 80°C e 120°C e agitação mecânica de 3942 rpm. 75
- Figura 35 Rendimentos em FAMES durante a metanólise do óleo de soja na presença dos catalisadores DBTDU e DBTDN, usando o RVCR na temperatura de ebulição do metanol. Razão Molar álcool:óleo:catalisador de 400:100:1, e agitação magnética de 1000 rpm. 76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais vegetais oleaginosos e respectivo conteúdo de óleos.	20
Tabela 2	Percentual de ácidos dos óleos de soja.	22
Tabela 3	Principais exemplos de biocombustíveis.	23
Tabela 4	Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.	39
Tabela 5	Composição química, nomenclatura e estrutura molecular dos catalisadores a base de estanho(IV), empregados na metanólise do óleo de soja.	48
Tabela 6	Principais bandas observadas nos espectros FTIR dos complexos DMTDN, DBTDN e DOTDN.	49
Tabela 7	Principais bandas observadas nos espectros FTIR do ácido undecilênico, do undecilenato de sódio e dos complexos DMTDU, DBTDU e TBTDU.	54
Tabela 8	Resultados do Rendimento em FAMEs (%) em função do tempo da reação de transesterificação, para os catalisadores DMTDN, DBTDN e DOTDN, empregando o reator de vidro (RVCR) e agitação magnética constante de 1000 rpm. Razão Molar: MeOH:Soja:Catalisador - 400:100:1, temperatura de ebulição do metanol.	61
Tabela 9	Resultados do Rendimento em FAMEs (%) em função do tempo da reação de transesterificação, para os catalisadores DMTDU, DBTDU e TBTDU, empregando o reator de vidro (RVCR) e agitação magnética constante de 1000 rpm. Razão Molar: MeOH:Soja:Catalisador - 400:100:1, temperatura de ebulição do metanol.	62
Tabela 10	Concentração de metanol na fase líquida, no RVCR e RP.	64
Tabela 11	Resultados em FAMEs (%) para os complexos DMTDN, DBTDN e DOTDN, empregando o Reator Pressurizado (RP), nas temperaturas de 80°C, 120°C e 140°C, em diferentes tempos reacionais. Razão Molar: MeOH:Soja:Catalisador – 400:100:1. Agitação mecânica constante de 3942 rpm.	65
Tabela 12	Resultados em FAMEs (%) para os complexos DMTDU, DBTDU e TBTDU, empregando o Reator Pressurizado (RP), em diferentes tempos reacionais e temperaturas (80°C, 120°C e 140°C). Razão Molar: MeOH:Soja:Catalisador – 400:100:1. Agitação mecânica constante de 3942 rpm.	67

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

CG - Cromatografia Gasosa

DBTDN – Dibutildineodecanoato de estanho

DBTDU – Dibutildiundec-10-enoato de estanho

DMTDN - Dimetildineodecanoato de estanho

DMTDU - Dimetildiundec-10-enoato de estanho

DOTDN – Dioctildineodecanoato de estanho

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

FTIR - Fourier transform infrared spectroscopy – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

MeOH - Metanol

RMN <sup>1</sup>H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

RP - Reator Pressurizado de aço inoxidável

rpm – Rotações por minuto

RVCR – Reator de Vidro com Condensador de Refluxo

TBTDU – Tributilundec-10-enoato de estanho

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>1.1 Considerações Iniciais</b> .....	15
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	17
<b>2.1 Objetivo Gerais</b> .....	17
<b>2.2 Objetivos Específicos</b> .....	17
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
<b>3.1 Óleos Vegetais</b> .....	18
3.1.1 Soja: Fonte Oleaginosa.....	20
<b>3.2 Biocombustíveis</b> .....	22
<b>3.3 Biodiesel</b> .....	24
<b>3.4 Vantagens e Desvantagens do Biodiesel</b> .....	27
<b>3.5 Processos de Obtenção de Biodiesel</b> .....	28
3.5.1 Reação de Transesterificação.....	29
<b>3.6 Catalisadores Alternativos com Sítios Ativos de Lewis Empregados na Reação de Transesterificação</b> .....	34
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	39
<b>4.1 Reagentes</b> .....	39
<b>4.2 Síntese dos Complexos de Estanho(IV)</b> .....	39
4.2.1 Síntese do Sal de Sódio do Ácido Undecilênico.....	40
4.2.2 Síntese do Complexo Dimetildiundec-10-enoato de estanho (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sn(C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (DMTDU).....	40
4.2.3 Síntese do Complexo Dibutildiundec-10-enoato de estanho (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Sn(C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (DBTDU).....	41
4.2.4 Síntese do Complexo Tributilundec-10-enoato de estanho (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Sn(C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ) (TBTDU).....	41
<b>4.3 Reatores</b> .....	42
4.3.1 Reator de Vidro com Condensador de Refluxo (RVCR).....	42
4.3.2 Reator Pressurizado de aço inoxidável (RP).....	43
<b>4.4 Reações de Transesterificação</b> .....	44
4.4.1 Testes Catalíticos.....	44
<b>4.5 Procedimentos Analíticos</b> .....	44
4.5.1 Caracterização dos Catalisadores.....	44

4.5.2 Determinação do Rendimento em Biodiesel por Cromatografia Gasosa (CG).....	45
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>47</b>
<b>5.1 Caracterização dos Catalisadores Dimetildineodecanoato de Estanho (DMTDN), Dibutildineodecanoato de Estanho (DBTDN) e Dioctildineodecanoato de Estanho (DOTDN) por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio e por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup>H).....</b>	<b>47</b>
<b>5.2 Síntese e Caracterização do Sal de Sódio (C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>Na) e dos Complexos: Dimetildiundec-10-enoato de Estanho (DMTDU), Dibutildiundec-10-enoato de Estanho (DBTDU) e Tributildiundec-10-enoato de Estanho (TBTDU) por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio e por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup>H).....</b>	<b>53</b>
<b>5.3 Atividade Catalítica dos Complexos a Base de Estanho(IV) na Metanólise do Óleo de Soja Empregando Dois Diferentes Reatores.....</b>	<b>60</b>
5.3.1 Avaliação do Rendimento em FAMES (%) em Função do Tempo Reacional, Empregando o RVCR.....	61
5.3.2 Avaliação do Rendimento em Monoésteres Metílicos (Biodiesel), Utilizando o RP.....	64
5.3.3 Influência da Temperatura na Metanólise do Óleo de Soja, Empregando o RP.....	69
5.3.4 Influência da Natureza dos Grupamentos Carboxilatos Coordenados ao Sn(IV).....	73
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>77</b>
<b>7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>78</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>79</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações Iniciais

Recentemente, o mundo tem sido confrontado por uma crise energética devido à maior dificuldade de exploração dos combustíveis fósseis e degradação ambiental (FAZAL, 2011). A maioria das necessidades mundiais de energia são supridas a partir do petróleo, carvão e gás natural, com exceção da hidroeletricidade e energia nuclear. Estas fontes não são renováveis e com previsão de esgotamento no futuro (FU et al., 2009). A crescente demanda por fontes de energia e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração incentivou pesquisas a fim de produzir combustíveis alternativos oriundos de recursos renováveis e ambientalmente corretos. Neste contexto, os biocombustíveis, por serem produzidos a partir da biomassa, são uma boa alternativa frente aos combustíveis de origem fóssil, além disso, reduzem significativamente as emissões de gás carbônico e as emissões de óxido de enxofre.

Os óleos e gorduras vegetais ou animais podem ser utilizados como matéria-prima para a obtenção de ésteres metílicos ou etílicos, através da reação denominada transesterificação. Essa reação ocorre entre óleos e gorduras e alcoóis de cadeia curta, na presença de um catalisador básico ou ácido. Os ésteres gerados nessa reação apresentam características semelhantes às do óleo diesel obtidos do refino do petróleo. Assim, esse biocombustível, conhecido como biodiesel, pode ser utilizado em motores de ignição por compressão, também conhecidos como os motores diesel, e em motores estacionários para geração de energia em substituição ao diesel.

Na produção de biodiesel, pela transesterificação, o emprego de catalisadores homogêneos alcalinos é muito comum, pelo fato de apresentarem bom rendimento e seletividade em um curto tempo reacional. Devido aos inconvenientes observados quando da utilização desses sistemas, como por exemplo, a necessidade de utilização de matérias-primas de alta pureza, intensificaram-se os estudos no sentido de se desenvolver catalisadores homogêneos ou heterogêneos alternativos a base de metais, que apresentam sítios ácidos de Lewis, que possam aperfeiçoar os

processos industriais para obtenção de ésteres metílicos (FERREIRA, 2007; MENDONÇA, 2009).

Além do incremento científico e tecnológico na área, o biodiesel promove o avanço da economia regional e da estrutura social, associados à fixação do homem nas áreas rurais, geração de emprego e renda, especialmente para países em desenvolvimento (MISRA, 2011). Esse biocombustível pode ser tanto usado no mercado interno quanto externo, resultando em crescimento sustentável de várias regiões do Brasil, promovendo também a inclusão social (SUAREZ, 2005).

Esse trabalho se insere nesse contexto, mais especificamente no que diz respeito à esfera científica e tecnológica, pois está baseado na investigação de catalisadores alternativos para a produção de biodiesel.

Devido a importante atividade catalítica exibida por compostos à base de estanho(IV) industrialmente em reações de policondensação, poliesterificação e transesterificação para a obtenção de polímeros e intermediários (LEE et al., 2003; SIDDARAMAIAH, 2004) nosso grupo de pesquisa tem se dedicado à investigação destes compostos em condições de catálise homogênea e heterogênea, em outras reações de interesse comercial e estratégico como a reação de esterificação e transesterificação de óleos vegetais para a obtenção de biodiesel (FERREIRA, 2007; MENDONÇA, 2009; SERRA et al., 2011).

Neste trabalho, catalisadores a base de estanho(IV), contendo diferentes ligantes alquila coordenados ao estanho, foram empregados na metanólise do óleo de soja, em diferentes condições reacionais, para a obtenção de biodiesel. O objetivo principal foi avaliar a influência da presença desses diferentes ligantes sobre a atividade catalítica.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Gerais**

Investigar a atividade catalítica de compostos de estanho em reações de transesterificação do óleo de soja, em termos do rendimento em biodiesel (% de ésteres metílicos formados), em função do tempo de reação, utilizando metanol como agente de alcoólise, e avaliar a influência na natureza química dos catalisadores, da temperatura e do tipo de reator empregado na reação.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Selecionar e sintetizar catalisadores homogêneos alternativos a base de estanho (IV), com potencial de catalisar reações de transesterificação;
- Caracterizar os catalisadores por espectroscopia na região do infravermelho médio e por RMN  $^1\text{H}$ .
- Estudar a atividade e a eficiência dos catalisadores (testes catalíticos) em reações de transesterificação em reator batelada;
- Caracterizar os produtos reacionais empregando a técnica de cromatografia gasosa (CG).

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Óleos Vegetais**

Cerca de 79% dos mais de 100 milhões de toneladas, de óleos e gorduras comestíveis, produzidas no mundo anualmente são derivados de fontes vegetais e são denominados óleos vegetais (FASINA, 2006).

Os óleos vegetais são substâncias hidrofóbicas (insolúveis em água) pertencentes à classe química dos lipídeos. “Os lipídeos, juntamente com as proteínas e os carboidratos, são fontes de energia, apresentando grande importância para a indústria, na produção de ácidos graxos, glicerina, lubrificantes, carburantes, biodiesel, além de inúmeras outras aplicações” (REDA, 2012).

O emprego desses produtos, em várias áreas, além da alimentícia, tem mostrado grandes vantagens devido a suas características, tais como, benefícios ambientais, serem biodegradáveis, apresentar baixa toxicidade para seres humanos, sendo derivado de recurso renovável e minimizarem impactos ambientais (ERHAN, 2005).

Os óleos vegetais são obtidos, em escala industrial, a partir de plantas oleaginosas por prensagem, extração por solventes ou processos mistos.

De acordo com Suarez e colaboradores (2009), os principais componentes de óleos e gorduras são:

Os ácidos graxos que podem estar livres ou esterificados com glicerol nas formas de mono-, di- ou triglicerídeos (esses últimos constituem cerca de 95% da composição). Também podem ser encontrados fosfatídeos, que são ésteres mistos de glicerina com ácidos graxos e o ácido fosfórico. Além dos compostos ácidos graxos e seus derivados, outros em menor quantidade, como esteróis, ceras, antioxidantes, vitaminas, também estão presentes, tornando os óleos e gorduras uma mistura bastante complexa (SUAREZ, 2009).

Segundo Dantas (2006), os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular e podem ser saturadas ou insaturadas (DANTAS, 2006).

De acordo com Moretto (1998), os ácidos graxos diferem basicamente um do outro pelo comprimento da cadeia do hidrocarboneto e pelo número e posição das duplas ligações. As ligações duplas dos ácidos insaturados estão localizadas na cadeia de forma não conjugada (sistema 1,4-diênico), freqüentemente separada por grupos metilênicos (-CH<sub>2</sub>-). No entanto, tanto as insaturações quanto o comprimento da cadeia carbônica afetam diretamente a viscosidade dos óleos. Sendo assim a viscosidade dos óleos aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui quando aumenta a insaturação destes (MORETTO, 1998).

De uma maneira geral, os ácidos graxos com cadeia inferior a 10 átomos de carbono são líquidos a temperatura ambiente e aqueles com 10 ou mais são sólidos, ocorrendo aumento progressivo do ponto de fusão com aumento no comprimento da cadeia carbônica (MORETTO, 1998; VIANNI, 1995). Ácidos graxos saturados com mais de 24 átomos de carbono, raramente ocorrem em óleos comestíveis (MORETTO, 1998).

Os ácidos graxos mais abundantes na natureza têm 16 ou 18 átomos de carbono. Os ácidos saturados mais importantes são: ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0) e os insaturados mais importantes são: ácido oléico (C18: 1 *cis*9), ácido Linoléico (C18:2 *cis*6, *cis*9), ácido linolênico (C18:3 *cis*9, *cis*12, *cis*15). Estes ácidos aparecem como os principais constituintes dos triacilgliceróis dos óleos de soja, dendê, colza, girassol, caroço de algodão e amendoim, que representam 84% da produção mundial de óleos vegetais (VIANNI, 1995; MORETTO, 1998).

Segundo Moretto (1998), as principais fontes de óleos encontram-se em algumas sementes, polpas de certos frutos e germes de alguns cereais. Algumas oleaginosas são apresentadas na Tabela 1, como as mais importantes fontes de óleos (MORETTO, 1998).

**Tabela 1 - Principais vegetais oleaginosos e respectivo conteúdo de óleos.**

Material Oleaginoso	Conteúdo Óleo (%)
Coco	66-68
Babaçu	60-65
Gergelim	50-55
Polpa de Palma (dendê)	45-50
Caroço de Palma	45-50
Amendoim	45-50
Colza	40-45
Girassol	35-45
Açafrão	30-35
Oliva	25-30
Algodão	18-20
Soja	18-20
Mamona	48-52

Fonte: MORETTO e FETT, 1998.

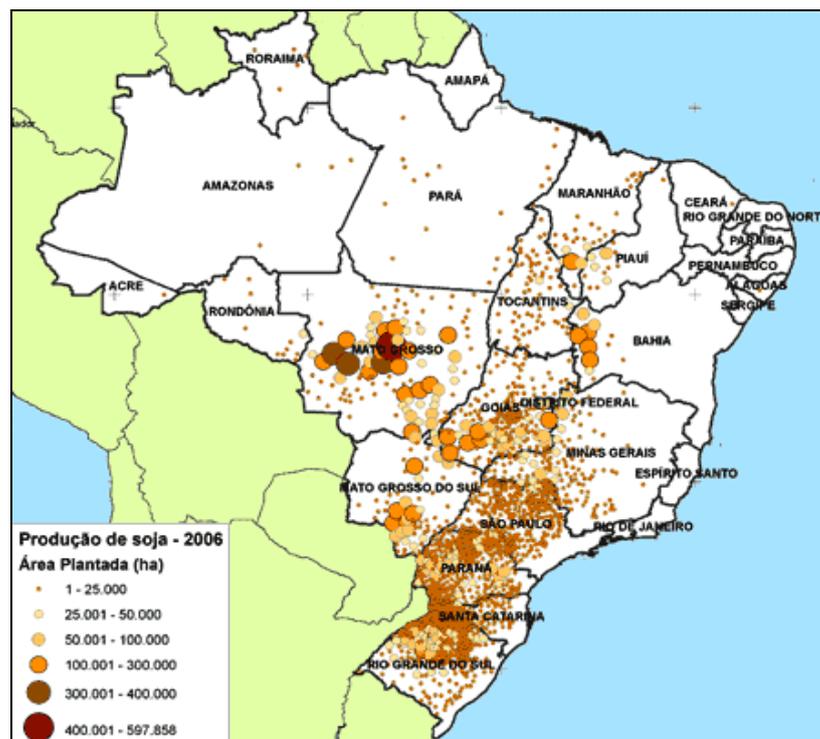
### 3.1.1 Soja: Fonte Oleaginosa

A Soja (*glycine max*), da família das leguminosas, é originária da China e do Japão e conhecida a mais de cinco mil anos. Foi introduzida na Europa no século XVIII. No Brasil, o primeiro registro da introdução data de 1882, no estado da Bahia, por Gustavo Dutra, mas foi a partir da década de 70, que a cultura da soja evoluiu significativamente nos estados produtores, não só no Sul, mas também nos estados do Centro-Oeste do Brasil. Ainda hoje podemos descobrir novas utilizações para a soja, como a utilização do seu derivado isoflavona na prevenção de doenças cardiovasculares (MISSÃO, 2006; CAMPESTRE, 2012; PORTAL BIODIESEL BR, 2012).

Nas últimas cinco décadas, a produção de soja tem apresentado uma taxa de crescimento superior à taxa de crescimento populacional, ocupando papel fundamental na alimentação humana e animal nos cinco continentes (MACIEL et al., 2005) e com isso a soja é o óleo vegetal mais popular e abundante no mundo (DANIELS et al., 2006).

Com o desenvolvimento de novos cultivares adaptados às diferentes regiões agroclimáticas do país, o Brasil tornou-se o segundo maior produtor mundial de soja ficando atrás apenas dos EUA (PORTAL BIODIESEL BR, 2012). De acordo com a Embrapa, na safra 2010/2011, a cultura ocupou uma área de 24,2 milhões de hectares, o que totalizou uma produção de 75 milhões de toneladas. A produtividade média da soja brasileira foi de 3106 kg por hectares (EMBRAPA, 2012). As principais áreas produtoras estão nas regiões Sul, Sudeste e Centro-oeste do País. Os Estados do Paraná, Rio Grande do Sul, Mato Grosso e de Goiás são os principais produtores de soja do Brasil (PORTAL BIODIESEL BR, 2012). A Figura 1 apresenta a produção por hectares e a localização das culturas de soja no Brasil.

**Figura 1 - Culturas de Soja no Brasil.**



Fonte: COSTA, 2010.

Segundo Suarez (2009), a soja corresponde hoje a aproximadamente 90% da produção brasileira de óleos, o que faz com que seja a matéria-prima preferencial da indústria do biodiesel no Brasil (SUAREZ, 2009). De acordo com o Ministério das

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

O óleo de soja tem uma baixa estabilidade oxidativa durante o armazenamento e processamento, sendo líquido à temperatura ambiente, devido à presença de cerca de 55% de ácido linoléico e 8% de ácido linolênico (DANIELS et al., 2006). Na Tabela 2 é mostrada a composição dos ácidos graxos de óleo de soja, que possui uma composição de ácidos graxos convencional, sendo o linoléico presente em maior quantidade (MORETTO, 1998).

**Tabela 2 - Percentual de ácidos dos óleos de soja.**

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

Fonte: MORETTO e FETT, 1998.

### 3.2 Biocombustíveis

Em todo o mundo o consumo atual de reservas de petróleo é muito maior do que a descoberta de novos recursos. Segundo alguns pesquisadores, nós temos

consumido perto da metade de todos os recursos de petróleo do planeta (COSTA, 2010).

No momento, os combustíveis fósseis ainda estão representando 80,3% da demanda total de energia consumida no mundo dos quais 57,7% é usado pelo setor dos transportes (ESCOBAR et al., 2009). Enquanto a demanda por energia está crescendo, a contribuição dos biocombustíveis para o setor é de apenas 1% (AZADI et al., 2012).

A busca por soluções alternativas para o consumo do petróleo, desde a década de 1970 até hoje, e a preocupação com a poluição ambiental e a emissão de gases de efeito estufa na atmosfera reforçam cada vez mais a importância da produção comercial dos biocombustíveis (LEITE, 2012).

Os biocombustíveis são renováveis e eles são produzidos a partir de produtos agrícolas como a cana de açúcar, plantas oleaginosas, biomassa florestal e outras fontes de matéria orgânica. Eles podem ser usados isoladamente ou adicionados aos combustíveis convencionais, em misturas (ESCOBAR et al., 2009). Na Tabela 3, são apresentados os principais exemplos de biocombustíveis.

**Tabela 3 - Principais exemplos de biocombustíveis.**

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

Fonte: OLIVEIRA, SUAREZ e SANTOS, 2007.

A liderança indiscutível do Brasil na área de biocombustíveis representa uma vantagem estratégica para o país, que se bem gerenciada, pode contribuir para o uso de etanol e biodiesel como mercadorias importantes e colocar o país em uma posição favorável como fornecedor de energia (COSTA, 2010).

### **3.3 Biodiesel**

O uso de óleos e gorduras, de origem vegetal ou animal, e seus derivados como combustível remonta ao fim do século XIX quando Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna que leva seu nome, utilizou petróleo cru e óleo de amendoim para abastecer um de seus motores na exposição de Paris em 1900. (SUAREZ et al., 2007; DEMIRBAS, 2002). Segundo Suarez et al. (2007), devido ao baixo custo e alta disponibilidade do petróleo à época, este passou a ser o combustível largamente usado nestes motores. Com o passar do tempo, tanto o motor quanto o combustível foram ajustados, buscando maior eficiência e menor custo, a tal ponto que, atualmente, não mais é possível utilizar petróleo ou óleos vegetais *in natura* diretamente nos motores (SUAREZ et al., 2007).

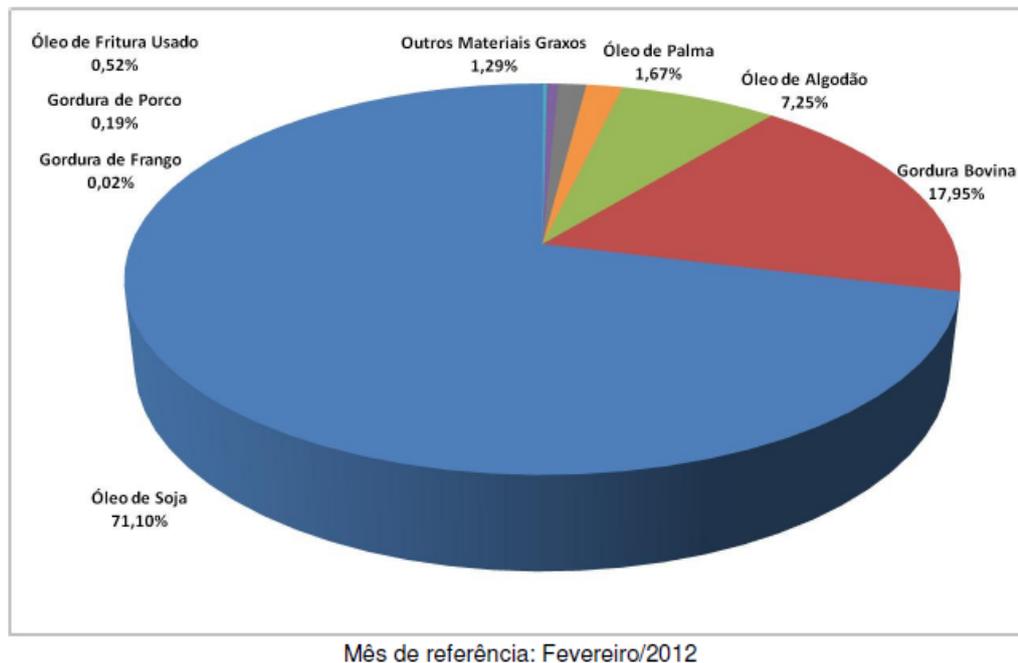
Nos anos de 1930 e 1940, particularmente durante a Segunda Guerra mundial, os óleos vegetais foram utilizados como combustíveis para motores a diesel ocasionalmente, mas somente em situações de emergência. Recentemente, devido ao crescimento do preço do óleo não processado, os limitados recursos de combustíveis fósseis e às questões ambientais, tem-se criado um renovado foco nos óleos vegetais para a produção de biocombustíveis (KIM et al., 2004; SHAHID, 2011).

Foi constatado, porém, que devido a algumas propriedades físicas dos óleos vegetais, principalmente sua alta viscosidade, sua baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, a aplicação direta dos mesmos nos motores é limitada, resultando em alguns problemas nos motores, bem como em uma combustão incompleta (FERRARI, 2005). As elevadas viscosidades dos óleos vegetais são causadas pelas suas massas moleculares e suas estruturas químicas (SANLI, 2008). Assim, visando reduzir essa viscosidade, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol (FERRARI, 2005).

De acordo com Knothe et al. (2006), o primeiro uso do termo “biodiesel” na literatura técnica especializada deve ser creditado a um trabalho chinês publicado em 1988. O próximo artigo que empregou este termo foi publicado em 1991, a partir deste momento, o uso da palavra “biodiesel” se expandiu exponencialmente na literatura internacional (KNOTHE et al., 2006).

Segundo Knothe et al. (2006), o biodiesel pode ser produzido de uma grande variedade de matérias-primas. Estas matérias-primas incluem os óleos e gorduras de origem vegetal (por exemplo, os óleos de soja, caroço de algodão, palma, amendoim, colza/canola, girassol, açafrão, coco) ou animal (usualmente sebo), bem como óleos de descarte (por exemplo, óleos usados em frituras) (KNOTHE et al., 2006). A Figura 2 abaixo apresenta as matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no mês de fevereiro de 2012.

**Figura 2 - Matérias - primas utilizadas para produção de biodiesel.**



Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2012.

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” (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2012).

Porém, com base na Resolução ANP nº 7, de 19 de março de 2008 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível, o biodiesel pode ser definido como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais” e deve atender às especificações estabelecidas nessa resolução (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2012).

Devido à suas características físicas e químicas semelhantes ao diesel mineral e por ser perfeitamente miscível, o biodiesel pode ser misturado ao diesel mineral em quaisquer proporções em motores do ciclo diesel sem necessidade de adaptações (ESCOBAR et al., 2009; ROCHA, 2008). Além disso, o biodiesel pode ser usado como combustível puro a 100% (B100) (FERRARI, 2005).

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 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2010).

O Brasil conta hoje com uma capacidade de produção de, aproximadamente, 19.397,95 m<sup>3</sup>/dia (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2012). Para dar suporte tecnológico, foi criada a Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB), pelo Ministério da Ciência e Tecnologia, em março de 2005 (OLIVEIRA, 2008).

Um exemplo de proposta é a da União Brasileira de Biodiesel (Ubrabio), na qual, nas grandes metrópoles nacionais, o biodiesel seja acrescentado ao diesel mineral em maior proporção do que nas outras áreas do país. A proposta prevê que nas metrópoles esse índice seja aumentado com acréscimo de dois pontos percentuais por ano até 2018, quando atingirá 20%. Daí o nome B20 Metropolitano (ROCHA E FREITAS, 2009). Essa proposta tem por objetivo diminuir as substâncias tóxicas dispersas no ar, melhorando assim a qualidade deste nas grandes cidades.

### **3.4 Vantagens e Desvantagens do Biodiesel**

Segundo Ferrari (2005), a utilização de biodiesel como combustível vem apresentando um potencial promissor no mundo inteiro, sendo um mercado que cresce aceleradamente devido, em primeiro lugar, a sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos. Em segundo lugar, como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo (FERRARI, 2005).

Além de renovável, potencialmente biodegradável, sustentável e não-tóxico, o biodiesel tem ainda a vantagem de redução das emissões reguladas, pois permite melhorar o fechamento do ciclo do carbono (*carbon neutral*) e, quando de origem vegetal, intensifica o seqüestro de CO<sub>2</sub> da atmosfera, impactando favoravelmente nas mudanças climáticas do planeta, ao retirar CO<sub>2</sub> no crescimento das plantas geradoras de óleo, deste modo compensando a adição de CO<sub>2</sub> à atmosfera durante a sua queima (QUINTELLA et al., 2009).

Segundo Ferreira et al. (2008), o biodiesel apresenta as seguintes características: é virtualmente livre de enxofre e aromáticos, tem alto número de cetano, possui teor médio de oxigênio em torno de 11%, alto ponto de névoa, maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional, possui nicho de mercado específico, diretamente associado a atividades agrícolas e tem preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial (FERREIRA et al., 2008), devido ao elevado custo da matéria-prima (BERRIOS et al., 2010).

O biodiesel é um ótimo lubrificante e pode aumentar a vida útil do motor. Tem risco de explosão baixo, já que ele precisa de uma fonte de calor acima de 150 graus Celsius para explodir e com isso tem fácil transporte e fácil armazenamento, devido ao seu menor risco de explosão (PORTAL BIODIESEL BR, 2012).

Em regiões de clima muito frio, a viscosidade do biodiesel aumenta bastante e podem ocorrer formações de pequenos cristais, que após aglomeração, precipitam e impedem o bom funcionamento do motor (PORTAL BIODIESEL BR, 2012).

De todas as partículas prejudiciais, o NOx é a única que com biodiesel apresenta ligeiro aumento. O óxido de nitrogênio pode aumentar até 15% no uso de B100. O NOx é um grande responsável pela baixa qualidade do ar em São Paulo. (PORTAL BIODIESEL BR, 2012).

### **3.5 Processos de Obtenção de Biodiesel**

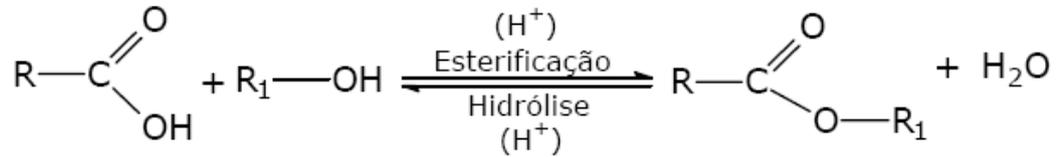
O biocombustíveis podem ser obtidos por diferentes processos tais como craqueamento ou pirólise (bio-óleo), esterificação ou transesterificação (biodiesel).

Segundo Oliveira (2008), a obtenção do bio-óleo a partir de óleos vegetais ou gorduras ocorre pelo processo de craqueamento térmico e/ou catalítico. Esse processo consiste na quebra das moléculas do óleo ou da gordura, levando à formação de uma mistura de hidrocarbonetos, semelhantes ao diesel convencional, e de compostos oxigenados. Como possui propriedades físico-químicas muito próximas às do combustível fóssil, é possível seu uso direto em motores do ciclo diesel (OLIVEIRA, 2008). O craqueamento térmico ou pirólise é a conversão de uma substância em outra por meio do uso de calor, isto é, pelo aquecimento da substância na ausência de oxigênio a temperaturas superiores a 350 °C. Em algumas situações esse processo é auxiliado por um catalisador para a quebra das ligações químicas, de modo a gerar moléculas menores (WEISZ, 1979).

A esterificação consiste na reação entre os ácidos carboxílicos, encontrados nos óleos ou gorduras, com metanol ou etanol, na presença de um catalisador, para

formar ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente, e água. A reação geral de esterificação pode ser observada na Figura 3.

**Figura 3 - Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa).**



Fonte: SERRA, 2010.

A transesterificação consiste na reação de triglicerídeos com monoálcoois de cadeia curtas em presença de um catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos e glicerol. Essa reação será detalhada a seguir, pois está envolvida no presente estudo.

### 3.5.1 Reação de Transesterificação

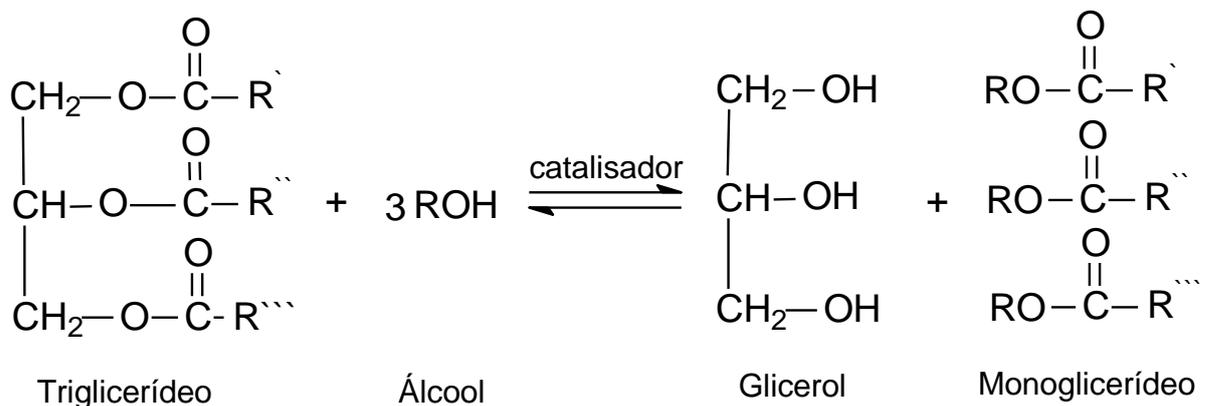
A transesterificação (ou alcoólise) é o principal processo utilizado atualmente para a produção do biodiesel no Brasil e no mundo, por apresentar fatores técnicos e econômicos viáveis (LEUNG, 2010).

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 ou gordura transesterificado é a possibilidade de substituir parcialmente o óleo diesel sem nenhuma alteração nas estruturas do motor (CONCEIÇÃO et al., 2005). Este processo é utilizado para reduzir a viscosidade dos triglicerídeos melhorando suas propriedades físico-químicas.

A reação de transesterificação, como mostra a Figura 4, ocorre através da reação de um triglicerídeo com um álcool, geralmente de cadeia curta, na presença de um catalisador (podendo ser um ácido ou uma base forte), produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol, sendo que a mistura de ésteres é o que se denomina biodiesel. Sua estequiometria requer um mol de triglicerídeo para 3 mols de álcool, mas devido ao fato desta reação ser reversível,

um excesso de álcool se faz necessário para promover um aumento no rendimento da produção dos éteres alquílicos.

**Figura 4 - Transesterificação de triglicerídeos, onde R', R'' e R''' representam à cadeia hidrocarbônica dos ácidos graxos e R, a cadeia hidrocarbônica do álcool reagente.**



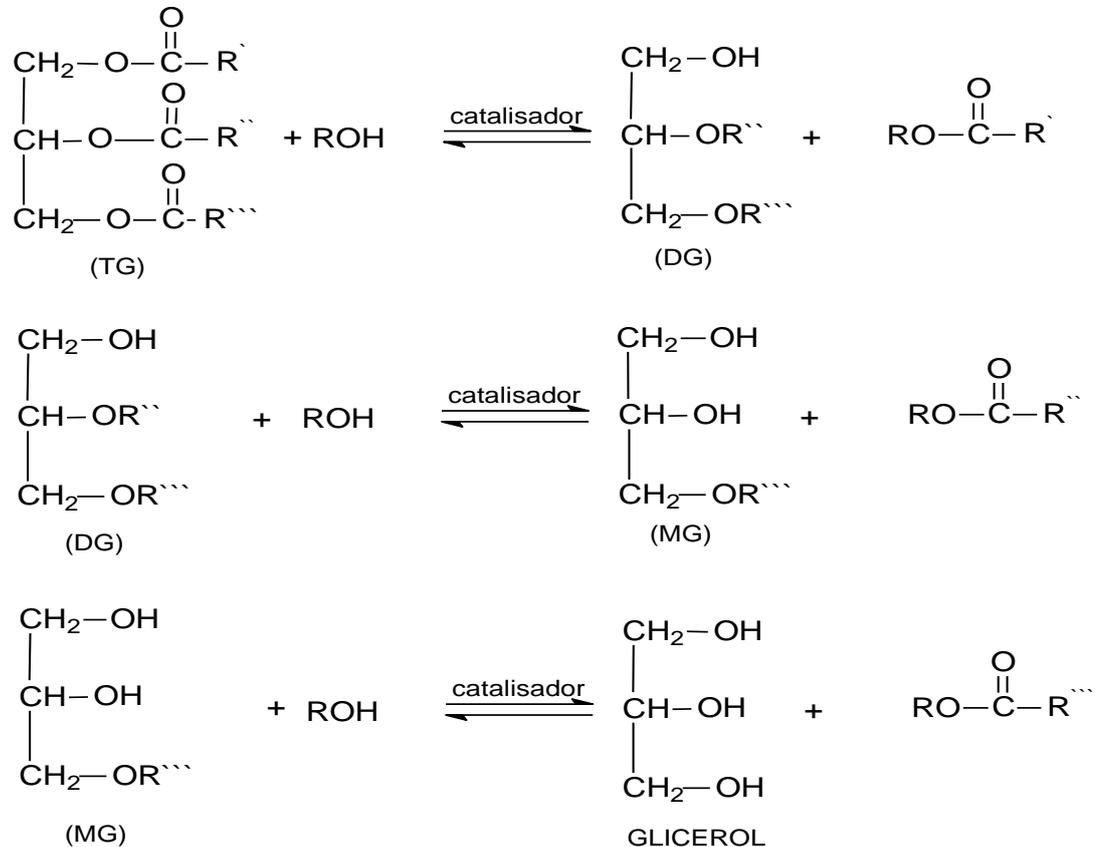
Fonte: SERRA, 2010.

Entre os principais alcoóis que podem ser utilizados nessa reação estão metanol, etanol, propanol e butanol, porém os alcoóis de baixa massa molecular (metanol e etanol), freqüentemente são preferidos em relação aos demais. 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, 2001).

Apesar das desvantagens em relação ao metanol, no Brasil, o etanol tem sido objeto de estudos (e já se tem algumas iniciativas industriais de seu emprego para a produção do biodiesel) por questões estratégicas, pois o Brasil é um dos maiores produtores de etanol (FERTIBOM, 2012).

O processo geral da transesterificação é composto por três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários (SCHWAB, 1987); como mostra a Figura 5 abaixo.

**Figura 5 - Transesterificação de acilgliceróis: Três reações reversíveis e consecutivas, onde R', R'' e R''' representa os grupos alquilas. TG= triglicerídeo; DG= diglicerídeos; MG= monoglicerídeo.**



Fonte: SERRA, 2010.

Após a transesterificação dos triglicerídeos, os produtos são uma mistura de ésteres, glicerol, álcool, catalisador e di-, mono-, e triglicerídeos que não reagiu (MA, 1999).

Recentemente, muita atenção tem sido dada ao desenvolvimento de processos alternativos para a produção de mono- e diglicerídeos. O interesse em monoglicerídeos deve-se a sua ampla utilização na indústria alimentícia como emulsificantes para produtos de panificação, margarinas, confeitaria, e como agentes anti-endurecimento em pão. Além disso, devido as suas excelentes propriedades plásticas e lubrificantes são utilizados na indústria têxtil e na produção de plásticos (VALÉRIO et al., 2009). Já os diglicerídeos são utilizados nas indústrias

farmacêuticas, de alimentos e de cosméticos, também é usado como material de partida para a síntese de pró-fármacos para o tratamento de linfoma e doença de Parkinson's e tem grande aplicação na síntese orgânica (FUREBY, 1997).

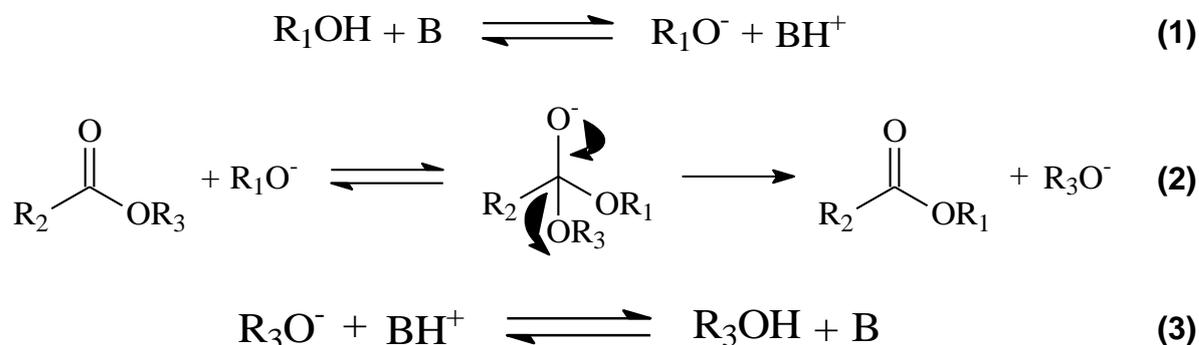
O glicerol produzido no final da reação de transesterificação pode ser removido através de processos físicos como decantação ou centrifugação. É um co-produto, que tem necessidade de ser recuperado devido ao seu alto valor como produto químico, onde as principais aplicações hoje são: cosméticos, alimentícios, farmacêuticos e explosivos.

Segundo Knothe et al. (2006), geralmente, a reação de transesterificação pode ser realizada por catálise ácida, básica ou enzimática. No entanto, em catálise homogênea, catalisadores alcalinos (hidróxidos de sódio e de potássio ou os alcóxidos correspondentes) proporcionam processos muito mais rápidos que catalisadores ácidos (KNOTHE et al., 2006).

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

Os mecanismos aceitos para a reação de transesterificação, via catálise básica ou ácida, são apresentados a seguir nas Figuras 6 e 7, respectivamente. O mecanismo de transesterificação dos óleos vegetais, na presença de bases de Brønsted é mostrado na Figura 6. A primeira etapa (Equação 1) é a reação da base com o álcool, produzindo um alcóxido e protonando a base. O ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo carbonila do triglicerídeo gera um intermediário tetraédrico, cujo rearranjo gera um éster alquílico e o ânion correspondente do diglicerídeo é formado (Equação 2) (SUAREZ et al., 2007). Por último há a desprotonação do catalisador, assim regenerando a espécie ativa (Equação 3), que pode agora reagir com uma segunda molécula do álcool, começando um outro ciclo catalítico. Os diglicerídeos e os monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo a uma mistura de ésteres alquílicos e glicerol (SUAREZ et al., 2007).

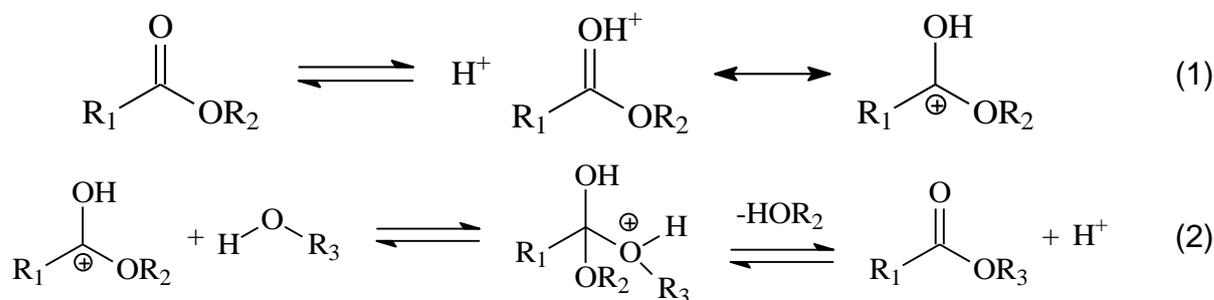
**Figura 6 - Mecanismo aceito para a transesterificação alcalina de triglicerídeos, onde B é uma base de Brønsted.**



Fonte: SUAREZ, 2007.

Na Figura 7 está descrito o mecanismo aceito para a reação de transesterificação de triglicerídeos com mono-álcoois em meio ácido. Uma carbonila, por ex., de um triglicerídeo, sofre um ataque eletrofílico do  $\text{H}^+$ , conforme a reação (1), formando um carbocátion. A seguir, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula do mono-álcool, formando um intermediário tetraédrico, conforme a reação (2). Então, ocorre a eliminação de, neste caso, um diglicerídeo e um éster graxo do mono-álcool, juntamente com a regeneração da espécie  $\text{H}^+$ . Por processos semelhantes serão formados os mono-glicerídeos e a glicerina (SUAREZ et al., 2007).

**Figura 7 - Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos em meio ácido.**



Fonte: SUAREZ, 2007.

### 3.6 Catalisadores Alternativos com Sítios Ativos de Lewis Empregados na Reação de Transesterificação

Como já mencionado, dentre os vários tipos de catalisadores empregados ou 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 (SUAREZ et al., 2007). Estes sistemas permitem a síntese de biodiesel com altas conversões e seletividade elevada em ésteres monoalquílicos. Contudo, os atuais processos industriais, com base nesses catalisadores, requerem elevados custos de energia, principalmente devido às dificuldades intrínsecas, como separação e purificação do biodiesel produzido (MENDONÇA, 2009).

Muita atenção tem sido focada em sistemas heterogêneos ou homogêneos alternativos no intuito de aumentar a eficiência da produção, reduzir os custos de produção de biodiesel e eliminar o que é descrito como as grandes desvantagens da catálise alcalina, como a necessidade de utilização de matérias-primas altamente puras e muitas etapas de purificação do produto reacional (DABDOUB, 2009).

Recentemente, estudos com foco em espécies que apresentam sítios ativos de Lewis têm sido desenvolvidos e resultados muito promissores foram obtidos. A principal vantagem de tais sistemas se refere à sua eficácia na presença de metanol e etanol e outros alcoóis, mesmo para aqueles com cadeias alquílicas longas. Além disso, as dificuldades relacionadas com a separação de fases biodiesel/glicerol e purificação são minimizadas quando este tipo de catalisador é utilizado (FERREIRA, 2007; BRITO et al., 2008), já que estes sistemas não necessitam de uma etapa de neutralização e não há formação de sabões quando de seu emprego.

Abreu et al. (2003 e 2004), mostraram a atividade catalítica de complexos metálicos com sítios ativos de Lewis, como os de Sn, Zn, Pb, e Hg, coordenados a ligantes bidentados oxigenados, acetilacetonato e carboxilatos em reações de transesterificação de diferentes óleos vegetais e alcoóis. Nas condições reacionais estudadas a atividade catalítica diminui na ordem  $\text{Sn}^{+2} \gg \text{Zn}^{+2} > \text{Pb}^{+2} \sim \text{Hg}^{+2}$ . Os complexos de Sn e Zn apresentaram maior atividade catalítica, atingindo um rendimento de até 90 e 40 %, respectivamente, em 3 h, usando a razão molar de

400:100:1 (álcool: óleo: catalisador). Logo, estes sistemas catalíticos foram ativos nas reações de transesterificação, sem formação de emulsões no final da reação (ABREU et al., 2003, 2004).

Lam e colaboradores estudaram o desempenho do óxido de estanho(IV) sulfatado ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ), como catalisador heterogêneo, em reações de transesterificação de óleos residuais com metanol. O melhor resultado obtido neste trabalho foi rendimento de 92,3 % em ésteres metílicos, em 3 h de reação, ao se empregar a temperatura de 150°C (LAM et al., 2009).

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

Di Serio e colaboradores (2005), investigaram a atividade catalítica de estearatos e acetatos de diversos metais, como os de Ca, Ba, Mg, Cd, Mn, Pb, Zn, Co, Ni em reações de transesterificação do óleo de soja com metanol, na temperatura de 200 °C. Todos os compostos considerados, exceto o de níquel, demonstraram atividade catalítica, sendo o chumbo o composto mais ativo, apresentando um rendimento em ésteres metílicos de aproximadamente 90 % em 100 min de reação (DI SERIO et al., 2005) .

Na indústria, compostos a base de estanho(IV) são empregados como precursores catalíticos homogêneos ou heterogêneos em reações de esterificação, transesterificação e policondensação, com a finalidade de gerar polímeros e outros insumos químicos. É interessante notar que a ampliação da utilização desses

compostos em catálise homogênea ou suportado, e o conhecimento do seu desempenho pode ser potencialmente útil na síntese de novos complexos que satisfaçam os requisitos de transesterificação para a produção de biodiesel (FERREIRA, 2007; MENDONÇA et al., 2009).

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

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

Recentemente, foi relatado que os 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 (SUAREZ et al., 2007). O mecanismo para a atuação desses sistemas catalíticos foi proposto com base em complexos de estanho(II) e está apresentado na Figura 8 (SILVEIRA et al., 2007). Inicialmente o complexo é ativado pela reação com uma molécula do álcool, formando a espécie que apresenta um sítio vacante. Em seguida, a carbonila do éster do triglicerídeo provavelmente coordena no sítio vacante da espécie cataliticamente ativa, aumenta a sua polarização, facilitando o ataque nucleofílico do álcool. Depois da quebra e da formação de ligações C-O e O-H, ocorre a dissociação do éster do centro metálico (SUAREZ et al., 2007). No caso dos complexos à base de estanho(IV), aqui investigados, o centro metálico tem capacidade de ampliar o número de coordenação e talvez não haja necessidade de descoordenação do ligante.

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

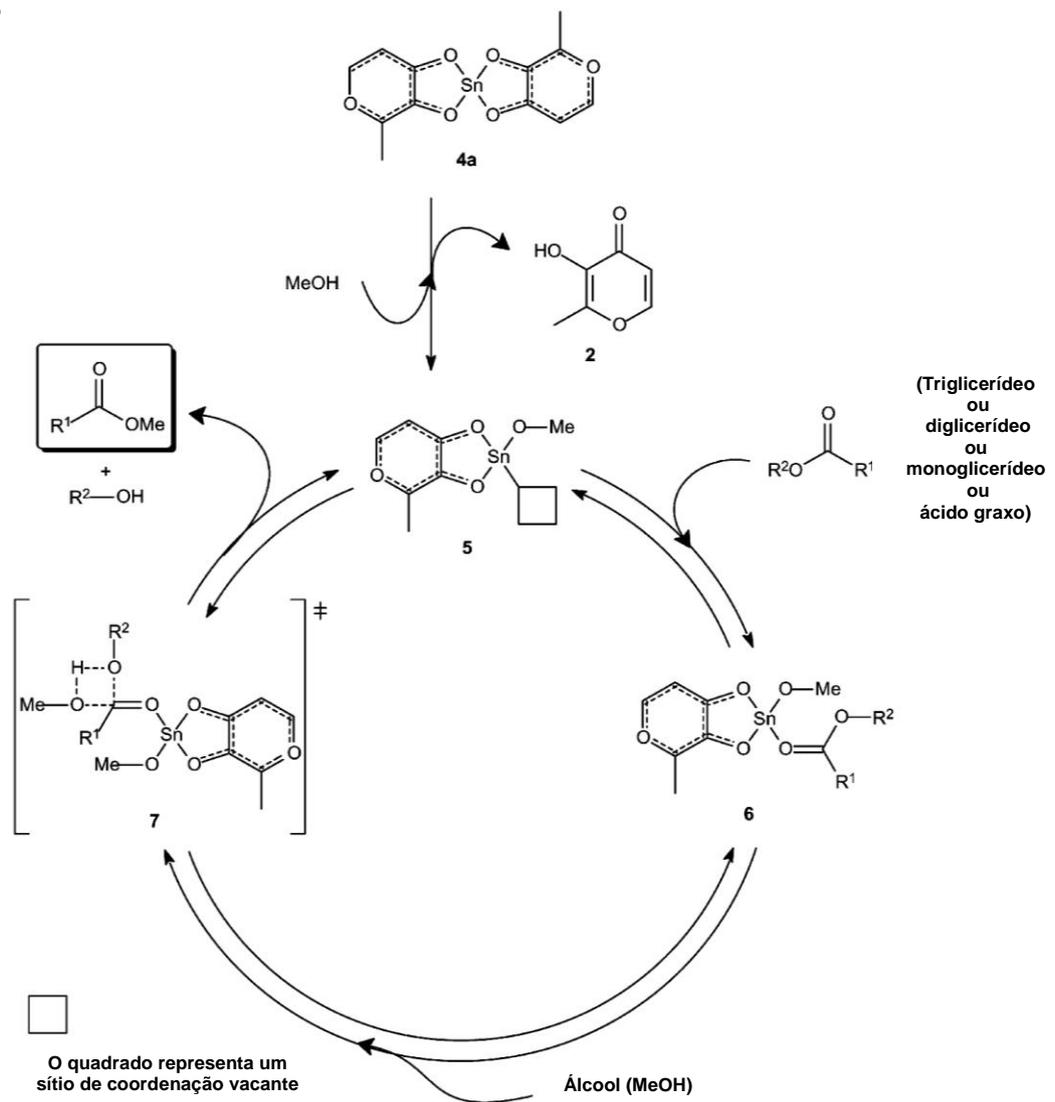
Ferreira (2007), testou diversos compostos de estanho(IV) na metanólise do óleo de soja. A temperatura utilizada em todas as reações foi de 80 °C e a razão molar foi de 400:100:1 (metanol:óleo de soja:catalisador). Nas condições estudadas, a eficiência do sistema catalítico em termos de rendimento (% de ésteres metílicos de ácidos graxos formados) variou na seguinte ordem: dibutildilaurato de estanho > óxido de dibutilestanho > óxido de dibutilestanho modificado > ácido butilestanóico. Parâmetros como o grau de solubilidade do catalisador e taxa de agitação também foram investigados neste trabalho (FERREIRA, 2007).

Mendonça (2009), realizou um estudo sistemático na alcoólise do óleo de soja, na presença de diferentes compostos de Sn(IV) (ácido butilestanóico, óxido de dibutilestanho, dibutil diacetato de estanho e dibutildilaurato de estanho), a fim de produzir ésteres alquílicos de ácidos graxos, em diferentes condições reacionais. Neste trabalho, investigou dois tipos de reatores (reator de vidro e condensador de refluxo e reator de inox fechado). Os resultados obtidos quando se empregou o reator de inox foram vantajosos, pois rendimentos mais elevados foram obtidos em tempos de reações mais curtos. Os melhores rendimentos foram obtidos quando se empregou o dibutildilaurato de estanho como catalisador, na temperatura de 150 °C em 1 h de reação (> 98 %). Além disso, diferentes alcoóis como metanol, etanol, *n*-butanol, *iso*-propanol e *iso*-butanol, foram empregados como agente de alcoólise nas reações de transesterificação, na presença do catalisador dibutildilaurato de estanho e os melhores resultados foram obtidos para o álcool *n*-butanol (MENDONÇA, 2009).

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

O desenvolvimento de processos químicos inovadores com base neste tipo de complexos podem trazer novas perspectivas 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 (FERREIRA, 2007; MENDONÇA, 2009; SERRA et al., 2011).

**Figura 8 - Mecanismo proposto para transesterificação utilizando complexos metálicos.**



Fonte: SILVEIRA et al., 2007.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Reagentes

Os experimentos deste trabalho foram realizados com a utilização dos reagentes e solventes apresentados na Tabela 4. Todos os reagentes foram obtidos comercialmente, com exceção dos complexos  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  e  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)$ , que foram sintetizados no laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química – GCAR – UFAL.

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

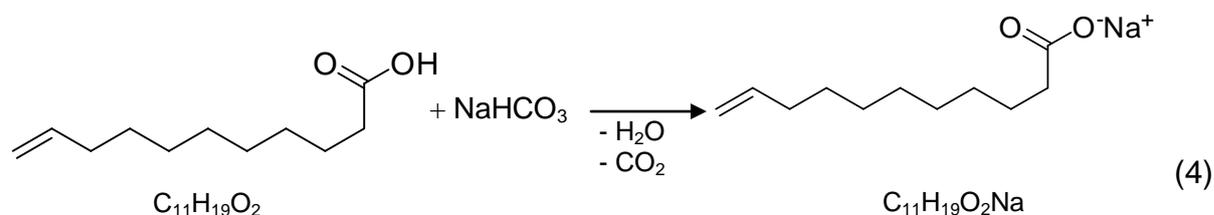
Reagentes	Pureza	Fornecedor	Sigla
Metanol	> 99,5 %	Dinâmica	
Óleo de soja	Refinado	Bunge Alimentos	
Dimetildineodecanoato de estanho (IV)	> 95 %	Gelest	DMTDN
Dibutildineodecanoato de estanho (IV)	> 95 %	Gelest	DBTDN
Dioctildineodecanoato de estanho (IV)	> 95 %	Gelest	DOTDN
Sulfato de magnésio anidro	98 %	Vetec	
Hexano	> 98,5 %	Dinâmica	
Trioctanoato de glicerila (Tricaprilina)	> 99 %	Sigma	

### 4.2 Síntese dos Complexos de Estanho(IV)

Os complexos de estanho(IV) foram sintetizados de acordo com a metodologia descrita por Muhammad et al. (2009) através da reação entre o sal de sódio do ácido graxo e o cloreto de estanho correspondente ao composto que se pretendia obter. Estes complexos foram sintetizados com o intuito de avaliar o potencial catalítico de cada um deles em reações de transesterificação para obtenção de biodiesel (FAMES).

#### 4.2.1 Síntese do Sal de Sódio do Ácido Undecilênico

Inicialmente o sal de sódio do ácido undecilênico (UndNa),  $C_{11}H_{19}O_2Na$ , foi preparado por adição gota a gota de uma quantidade equimolar de bicarbonato de sódio (20,8 g; 49,5 mmol) dissolvido em água destilada (60 mL) a uma solução metanólica (100 mL) do ácido undecilênico (50 mL; 49,5 mmol) (Equação 4). A solução permaneceu sob agitação à temperatura ambiente durante 2 horas. Após o tempo de reação, o solvente foi retirado com a ajuda de um evaporador rotatório e seco sob alto vácuo. O material obtido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho médio.

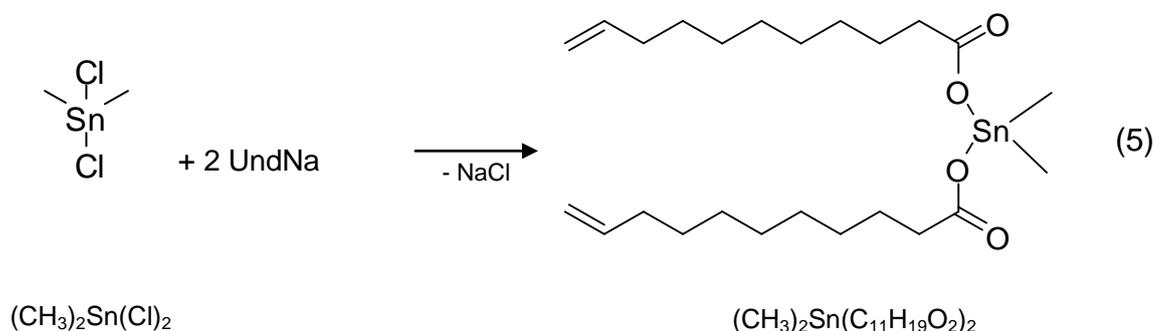


#### 4.2.2 Síntese do Complexo Dimetildiundec-10-enoato de estanho $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ (DMTDU)

Num balão de fundo redondo de 100 mL com duas bocas, foi solubilizado dicloreto de dimetilestanho,  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{Cl})_2$ , (1,7 g; 2,0 mmol) em tolueno seco (40 mL). Com o sistema já montado e sob agitação, foi adicionado o sal de sódio do ácido undecilênico,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Na}$ , (6,2 g; 6,0 mmol) à solução anterior (Equação 5). Deixou-se então reagir sob refluxo e argônio durante 24 horas à temperatura de  $121^\circ\text{C}$  sob agitação magnética.

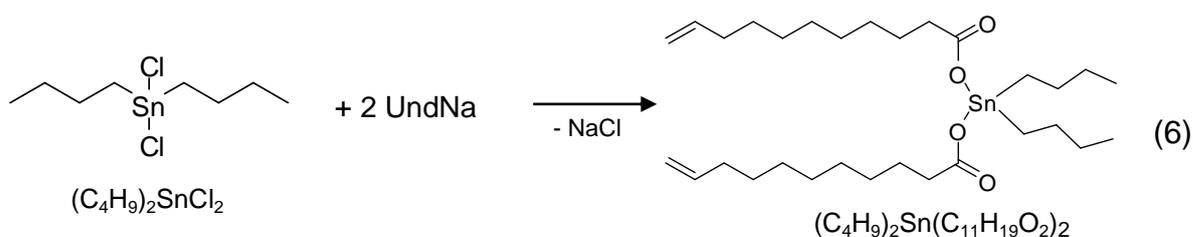
Após o tempo de reação, retirou-se o banho de óleo e a mistura reacional foi mantida sob agitação e argônio por mais 5 horas à temperatura ambiente. Ao final, desligou-se a agitação, adicionou-se éter etílico (60 mL) e depois o precipitado foi separado por filtração com papel filtro e funil de vidro sinterizado. Em seguida o filtrado foi levado ao evaporador rotatório para retirada da maior parte dos voláteis e

finalmente seco sob alto vácuo. O material obtido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho médio e por RMN  $^1\text{H}$ .



#### 4.2.3 Síntese do Complexo Dibutildiundec-10-enoato de estanho $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ (DBTDU)

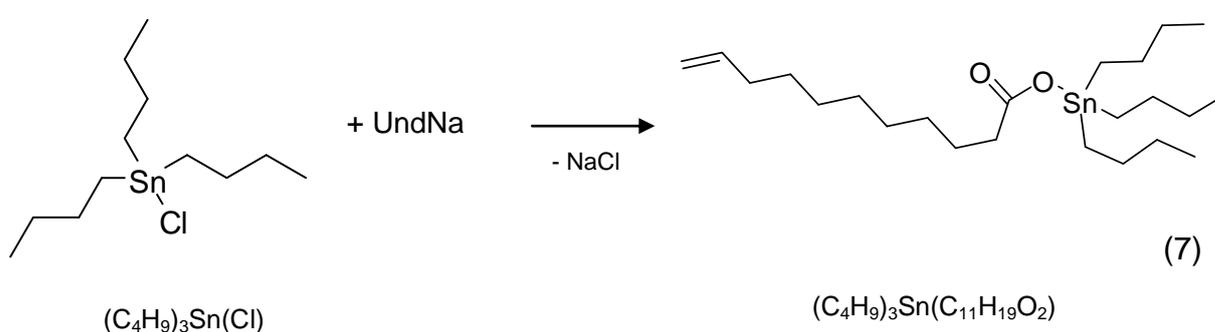
Este complexo foi obtido seguindo a metodologia descrita anteriormente no item 4.2.2, exceto pelo fato de que foi usado como fonte do metal o dicloreto de dibutilestanho,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{Cl})_2$  (Equação 6). O material obtido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho médio e por RMN  $^1\text{H}$ .



#### 4.2.4 Síntese do Complexo Tributilundec-10-enoato de estanho $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)$ (TBTDU)

Num balão de fundo redondo de 100 mL com duas bocas, foram misturados cloreto de tributilestanho,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}(\text{Cl})$ , (5,4 mL; 2,5 mmol) com tolueno seco (40 mL). Com o sistema já montado e sob agitação, foi adicionado o sal de sódio do ácido undecilênico,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Na}$ , (6,6 g; 4,0 mmol) à solução anterior (Equação 7). Deixou-se então reagir sob refluxo e argônio durante 24 horas à temperatura de 121

°C sob agitação. Após o tempo de reação, retirou-se o banho de óleo e a mistura reacional foi mantida sob agitação e argônio por mais 5 horas à temperatura ambiente. Ao final, desligou-se a agitação, adicionou-se éter etílico e depois o precipitado foi separado por filtração com papel filtro e funil de vidro sinterizado. Em seguida o filtrado foi levado ao rotaevaporador e à bomba de vácuo para retirar todo o solvente. O material obtido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho médio e por RMN  $^1\text{H}$ .



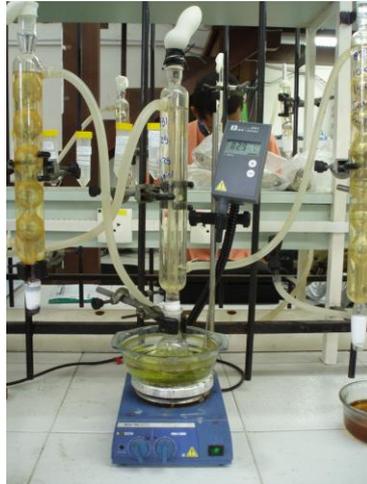
### 4.3 Reatores

As reações de transesterificação foram realizadas em dois tipos de equipamentos: Reator de Vidro com Condensador de Refluxo (RVCR) e Reator Pressurizado de aço inoxidável (RP).

#### 4.3.1 Reator de Vidro com Condensador de Refluxo (RVCR)

As reações de transesterificação foram realizadas em sistemas reacionais padrão de laboratório constituído de um balão de fundo redondo de 50mL, conectado a um condensador de refluxo. A temperatura de reação foi mantida com ajuda de banho de óleo o qual foi aquecido por uma chapa de aquecimento equipada com controlador automático de temperatura e agitação magnética e o sistema foi mantido sob refluxo, durante o tempo de reação requerido. A fim de evitar a perda do álcool do meio reacional, por evaporação do reagente, durante o processo da reação, foi colocado um balão de látex na extremidade superior do condensador de refluxo (Figura 9).

**Figura 9 - Sistema reacional RVCR para realização da reação de transesterificação.**



Fonte: MENDONÇA, 2008.

#### 4.3.2 Reator Pressurizado de aço inoxidável (RP)

Empregou-se um reator de inox pressurizado composto de um copo de aproximadamente 145 mL, onde o mesmo foi colocado em um forno de aquecimento com controlador automático de temperatura, adaptado para controlar a temperatura dentro do reator. O equipamento possui ainda uma válvula de saída de líquido, onde são retiradas as alíquotas no tempo reacional requerido, um manômetro e agitação mecânica (Figura 10).

**Figura 10 - Reator de inox (RP) de agitação mecânica.**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

## **4.4 Reações de Transesterificação**

### **4.4.1 Testes Catalíticos**

Todos os testes catalíticos foram realizados, usando as mesmas razões molares álcool:óleo:catalisador de 400:100:1, respectivamente. O óleo de soja foi transesterificado na presença do metanol e dos catalisadores com agitação magnética (aproximadamente 1000 rpm) quando se empregou o reator de vidro (RVCR) e agitação mecânica (aproximadamente 3942 rpm) quando foi empregado o reator de inox (RP). A temperatura empregada no RVCR foi a de ebulição do metanol (~ 64°C), em condições de refluxo e os tempos reacionais variaram de 1h até 10 h. No RP, as reações foram conduzidas em três diferentes temperaturas, 80°C, 120°C e 150°C e as alíquotas foram retiradas no intervalo de 15 minutos na primeira hora de reação e após 1h as alíquotas foram retiradas no intervalo de 1 hora até completar 10 h de reação. 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), em seguida foi estocada. Após esse tratamento as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa (CG).

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

## **4.5 Procedimentos Analíticos**

### **4.5.1 Caracterização dos Catalisadores**

Os catalisadores comerciais e sintetizados utilizados na reação de transesterificação foram caracterizados por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup>H) e por espectroscopia na região do infravermelho médio.

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram registrados no espectrômetro de Bruker DRX-400 utilizando clorofórmio deuterado como solvente, enquanto que os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos num espectrofotômetro da marca VARIAN 660-IR, utilizando o método de transmissão com um porta amostra da PIKE e janela de KBr, resultando da média de 32 varreduras numa resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.5.2 Determinação do Rendimento em Biodiesel por Cromatografia Gasosa (CG)

Os produtos obtidos a partir das reações de transesterificação foram analisados por cromatografia gasosa (CG), em um equipamento Varian CP 3800 GC, com injetor capilar operando a  $240^{\circ}\text{C}$ , razão de split 80:1. O volume de amostra injetado foi de  $1 \mu\text{L}$ . 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  $0,25 \mu\text{m}$  de espessura. A programação da coluna foi: temperatura inicial de  $50^{\circ}\text{C}$  (1 minuto); aquecimento de  $50^{\circ}\text{C}$  até  $180^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; aquecimento de  $180^{\circ}\text{C}$  até  $230^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de  $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; aquecimento de  $230^{\circ}\text{C}$  até  $340^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . O equipamento estava equipado com um detector de ionização de chama (FID) operando a  $250^{\circ}\text{C}$ . O gás de arraste empregado foi  $\text{H}_2$  de alta pureza (99,95 %) (MENDONÇA, 2008).

Para a quantificação do rendimento em biodiesel, as análises foram realizadas empregando-se trioctanoato de glicerila (tricaprilina) como padrão interno. Para isso, foi preparada uma solução com concentração igual a 0,08g de tricaprilina por mL de solução, empregando o hexano como solvente. Em seguida, cerca de 0,15 g de amostra obtida da transesterificação foi solubilizada em 1 mL da solução de tricaprilina em hexano. Os pontos (% biodiesel) foram obtidos pela média de duas injeções (duplicata). E a porcentagem de biodiesel (% FAMES) foi calculada de acordo com a equação (8) (MENDONÇA, 2008).

$$\% \text{ FAMES} = \frac{m_{\text{tricaprilina}} \times A_{\text{B}} \times f_{\text{tricaprilina}}}{A_{\text{tricaprilina}} \times m_{\text{s}}} \quad (8)$$

Onde:

m tricaprilina = massa de padrão interno (0,08g de trioctanoato de glicerila)

AB = soma das áreas dos picos dos FAMES contidos na amostra

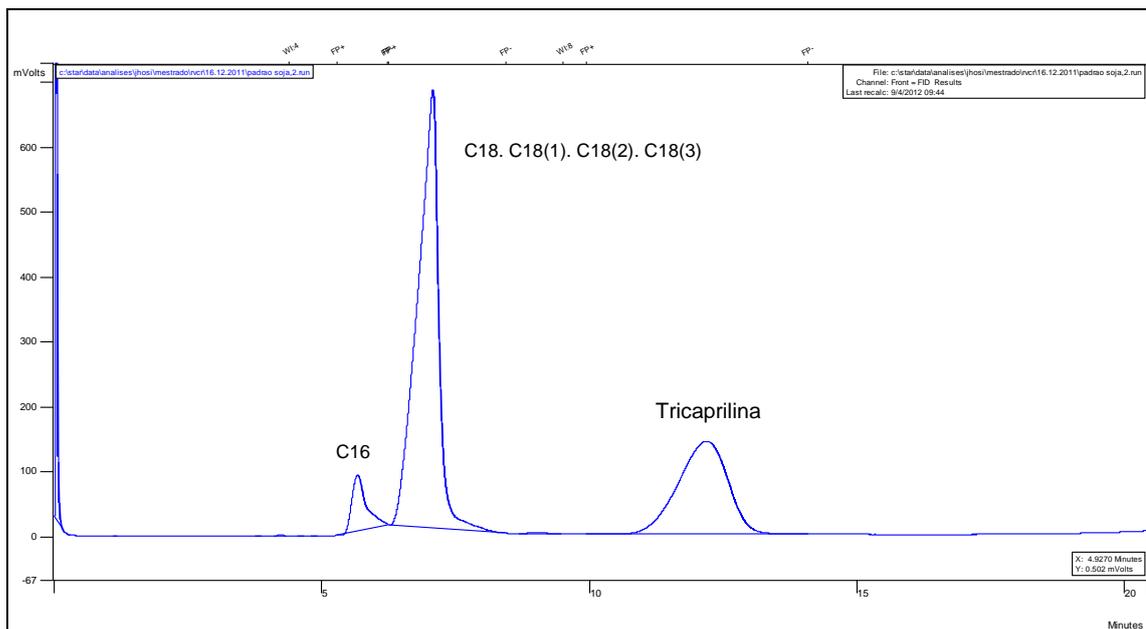
f tricaprilina = fator de resposta

A tricaprilina = área do pico referente ao padrão interno

ms = massa de amostra

A Figura 11 abaixo apresenta o cromatograma de uma amostra de biodiesel de soja empregado como padrão em cromatografia gasosa.

**Figura 11 - Cromatograma do biodiesel padrão de soja (C16 e C18: Mistura de ésteres metílicos contendo 16 carbonos e 18 carbonos, respectivamente).**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este trabalho teve como objetivo desenvolver catalisadores alternativos a base de Sn(IV), contendo sítios ácidos de Lewis, com potencial de catalisar reações de transesterificação. Para tanto, foram investigados seis diferentes catalisadores e a Tabela 5 apresenta a fórmula química e estrutural, bem como a nomenclatura desses catalisadores. Eles foram empregados na metanólise do óleo de soja, que ocorreu em diferentes condições reacionais.

Os complexos DMTDN, DBTDN e DOTDN foram adquiridos comercialmente. Os complexos DMTDU, DBTDU e TBTDU foram sintetizados e possuem fórmula geral  $R_{4-x}Sn(C_{11}H_{19}O_2)_x$ , na qual  $R = C_4H_9$  ou  $CH_3$  e  $x=1$  ou  $2$ .

### 5.1 Caracterização dos Catalisadores Dimetildineodecanoato de Estanho (DMTDN), Dibutildineodecanoato de Estanho (DBTDN) e Dioctildineodecanoato de Estanho (DOTDN) por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio e por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN $^1H$ ).

Inicialmente, esses catalisadores foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho médio com a finalidade de verificação de sua estrutura. Em todos os espectros (Figuras 12, 14 e 16) podem-se observar estiramentos relacionados aos ligantes coordenados ao centro metálico de estanho pelas principais bandas de vibrações apresentadas na Tabela 6 e atribuídas conforme indicações da literatura (NAKAMOTO, 1997; BARBOSA, 2007).

**Tabela 5 - Composição química, nomenclatura e estrutura molecular dos catalisadores a base de estanho(IV), empregados na metanólise do óleo de soja.**

Catalisador	Nomenclatura	Fórmula Química	Estrutura Molecular
DMTDN	Dimetildineodecanoato de Sn(IV)	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$	
DBTDN	Dibutildineodecanoato de Sn(IV)	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$	
DOTDN	Diocildineodecanoato de Sn(IV)	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$	
DMTDU	Dimetildiundec-10-enoato de Sn(IV)	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$	
DBTDU	Dibutildiundec-10-enoato de Sn(IV)	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$	
TBTDU	Tributildiundec-10-enoato de Sn(IV)	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)$	

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

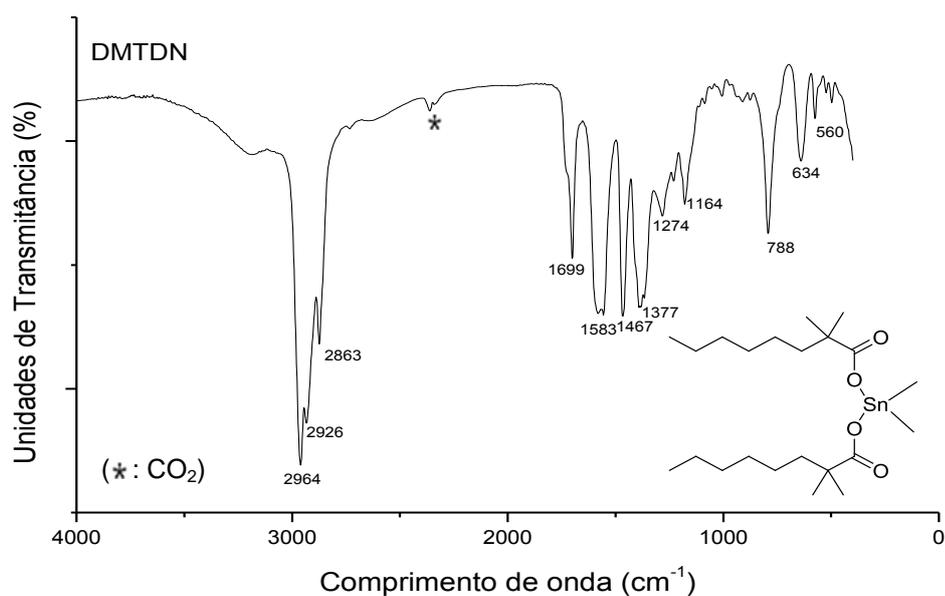
**Tabela 6 – Principais bandas de vibrações observadas para o DMTDN, DBTDN e DOTDN**

Atribuições	Bandas (cm <sup>-1</sup> )		
	Figura 12 DMTDN	Figura 14 DBTDN	Figura 16 DOTDN
$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub>	2964	2966	2960
$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub>	2926	2924	2926
$\nu_s$ CH <sub>3</sub>	2863	2874	2859
$\nu$ C=O	1699	1737	1742
$\nu$ C-C	1583	1596	1597
$\delta_s$ CH <sub>2</sub>	1467	1455	1462
$\delta_s$ CH <sub>3</sub>	1377	1381	1385
$\nu$ C-O	1274	1281	1284
$\nu$ C-O	1164	1165	1172
$\rho_{as}$ CH <sub>2</sub>	788	803	815
$\nu$ as/s Sn-C	634	628	625
$\nu$ Sn-O	560	548	535

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

O espectro de absorção do composto dimetildineodecanoato de estanho (IV) (DMTDN) é apresentado na Figura 12.

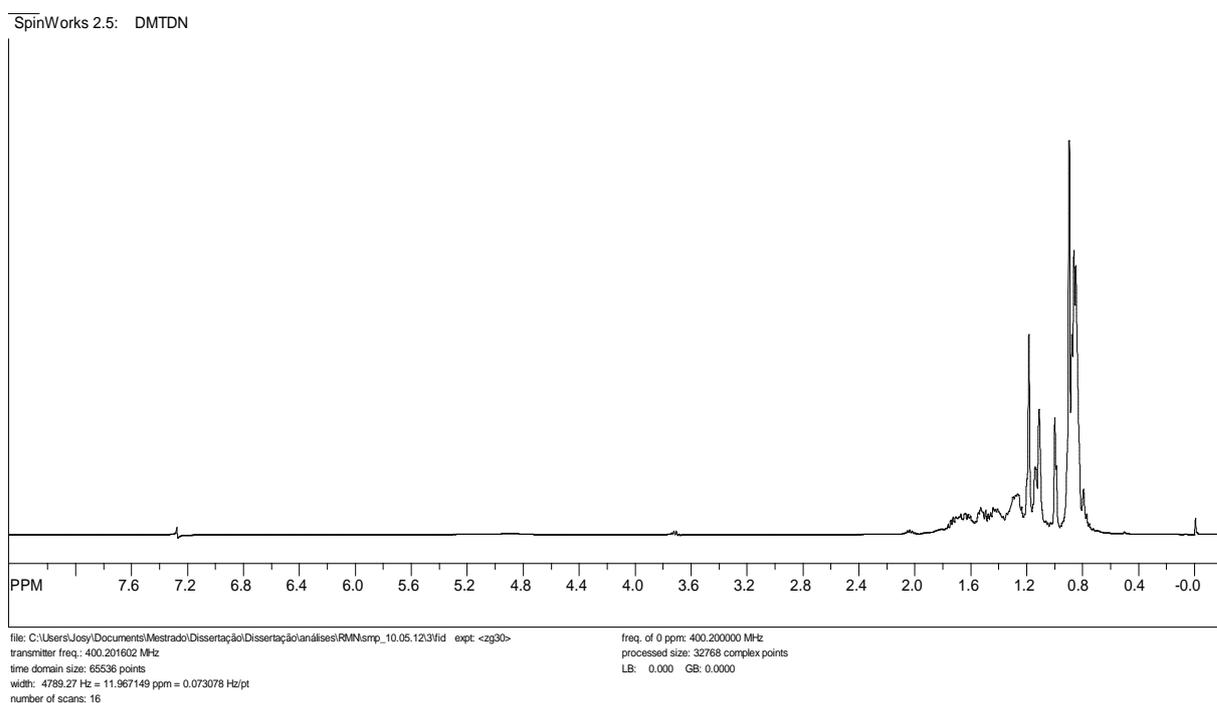
**Figura 12 - Espectro no infravermelho do composto dimetildineodecanoato de estanho (IV) (DMTDN).**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do DMTDN (Figura 13), observa-se a presença de sinais típicos das metilas ( $\delta = 0,8 \text{ ppm}$ ) e os sinais dos hidrogênios metilênicos (com deslocamentos entre  $\delta = 1,4$  e  $0,98 \text{ ppm}$ ). Os sinais referentes aos hidrogênios do carbono  $\alpha$  ligado ao Sn e os sinais dos hidrogênios do carbono  $\beta$  da carbonila, não estão bem resolvidos.

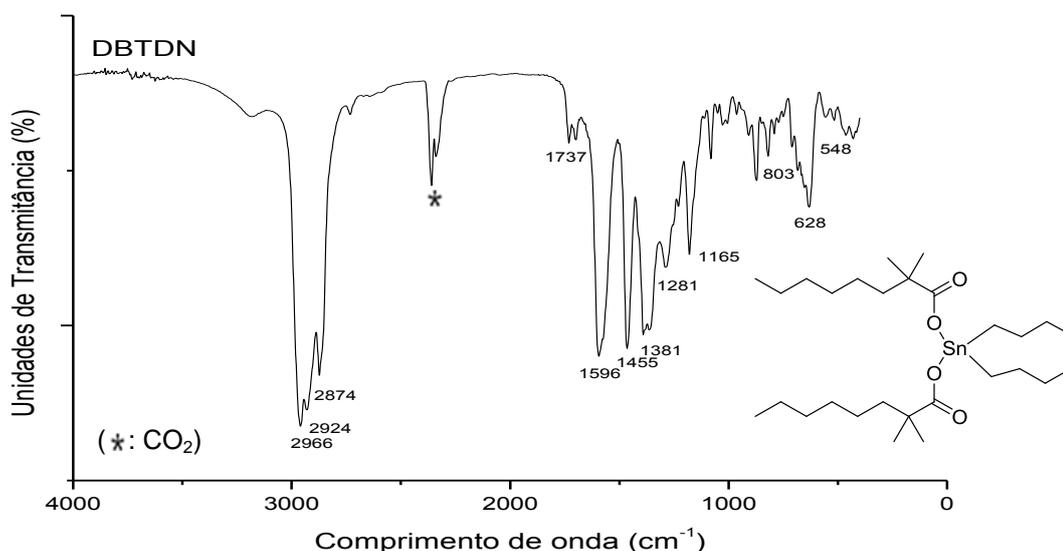
**Figura 13 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do DMTDN obtido em clorofórmio deuterado.**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

A Figura 14 mostra o espectro no infravermelho do dibutildineodecanoato de estanho (IV) (DBTDN) apresentando bandas de vibrações semelhantes às observadas no espectro do DMTDN.

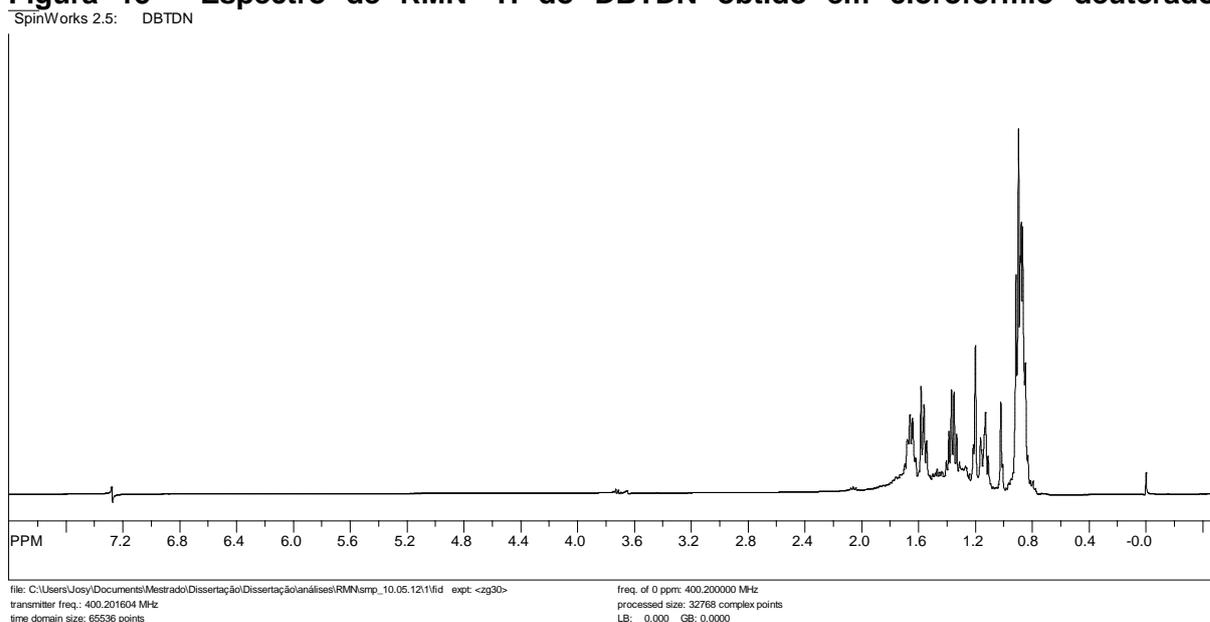
**Figura 14 - Espectro no infravermelho do composto dibutildineodecanoato de estanho (IV) (DBTDN).**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

No espectro de RMN <sup>1</sup>H do DBTDN (Figura 15), observa-se a presença de sinais típicos de hidrogênios metilênicos (com deslocamentos entre  $\delta = 1,4$  e  $1,0$  ppm), o tripleto das metilas do grupo ( $\delta = 0,9$  ppm), os sinais dos hidrogênios dos carbonos  $\alpha$  e  $\beta$  ligados ao Sn e os sinais dos hidrogênios do carbono  $\beta$  da carbonila (com deslocamentos entre  $\delta = 1,7$  e  $1,54$  ppm).

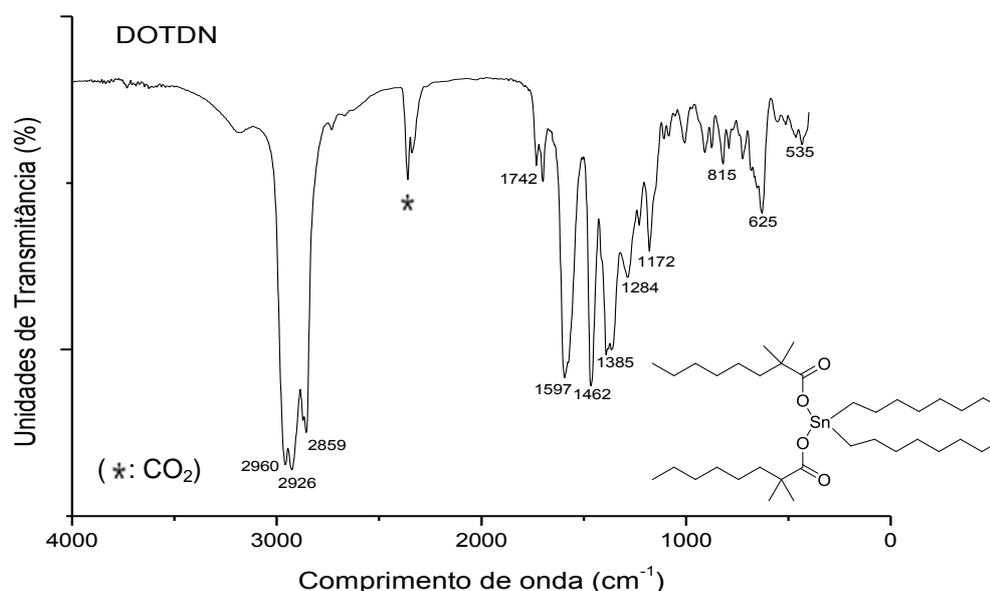
**Figura 15 - Espectro de RMN <sup>1</sup>H do DBTDN obtido em clorofórmio deuterado.**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

O espectro no infravermelho do composto dioctildineodecanoato de estanho (IV) (DOTDN), Figura 16, apresenta as bandas de vibrações semelhantes aos compostos DMTDN e DBTDN.

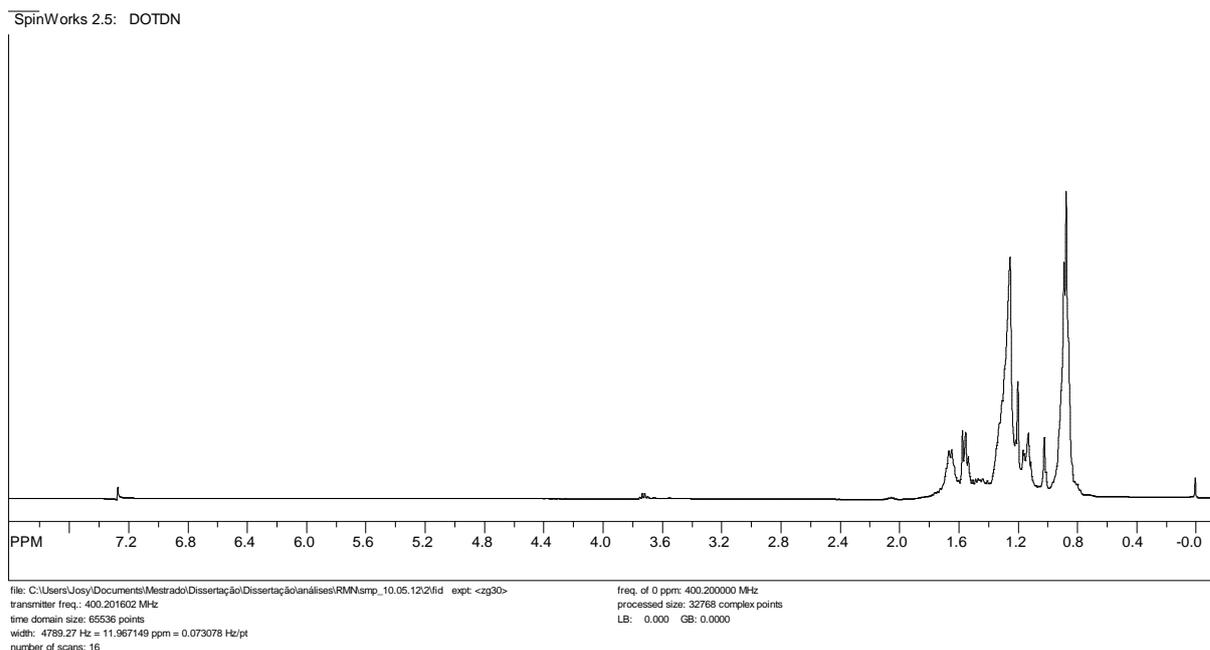
**Figura 16 – Espectro no infravermelho do composto dioctildineodecanoato de estanho(IV) (DOTDN).**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

No espectro de RMN <sup>1</sup>H do DOTDN (Figura 17), observa-se a presença de sinais típicos dos hidrogênios metilênicos (com deslocamentos entre  $\delta = 1,0$  e  $1,4$  ppm), o tripleto das metilas do grupo ( $\delta = 0,9$  ppm), os sinais dos hidrogênios dos carbonos  $\alpha$  e  $\beta$  ligados ao Sn e os sinais dos hidrogênios do carbono  $\beta$  da carbonila (com deslocamentos entre  $\delta = 1,8$  e  $1,5$  ppm).

**Figura 17 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do DOTDN obtido em clorofórmio deuterado.**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

## 5.2 Síntese e Caracterização do Sal de Sódio ( $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Na}$ ) e dos Complexos: Dimetildiundec-10-enoato de Estanho (DMTDU), Dibutildiundec-10-enoato de Estanho (DBTDU) e Tributildiundec-10-enoato de Estanho (TBTDU) por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio e por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN $^1\text{H}$ ).

Inicialmente para a síntese dos complexos a base de Sn(IV), foi necessário a obtenção do sal de sódio ( $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Na}$ ), como já descrito anteriormente (seção 4.2.1, página 40). O material obtido apresentou-se como um pó branco (F.M.:  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NaO}_2$ ; M.M.: 206,26 g/mol). O rendimento foi de aproximadamente 99%, os espectros de infravermelho médio do ácido undecilênico e do undecilenato de sódio estão apresentados nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

Analisando o espectro do ácido undecilênico (Figura 18), verifica-se que este composto possui carbonos  $sp^3$  e  $sp^2$ , além da presença de ligação OH de carboxila. A última banda de absorção está relacionada à deformação angular tipo balanço, vista para substâncias com cadeia com mais de quatro grupos metilênicos.

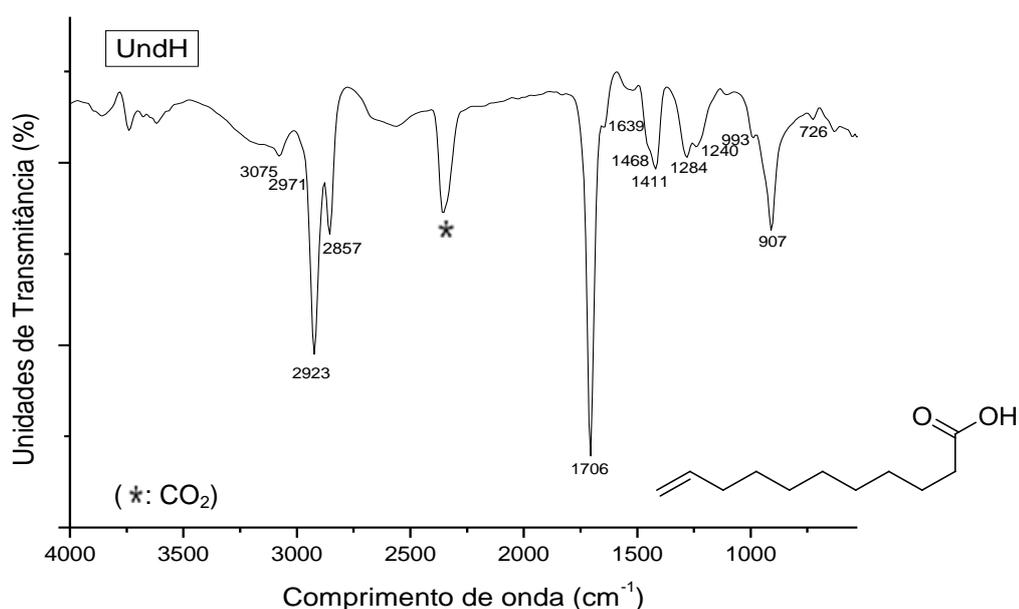
A Tabela 7 a seguir, mostra as principais bandas de vibrações observadas nos espectros das Figuras 18, 19, 20, 22 e 24, e atribuídas conforme indicações da literatura (NAKAMOTO, 1997; BARBOSA, 2007).

**Tabela 7 - Principais bandas de vibrações observadas para o UndH, UndNa, DMTDU, DBTDU e TBTDU**

Atribuições	Bandas (cm <sup>-1</sup> )				
	Figura 18 UndH	Figura 19 UndNa	Figura 20 DMTDU	Figura 22 DBTDU	Figura 24 TBTDU
v OH, alargada	3408-2399	-	-	-	-
v =CH	3075 e 2971	3082	3067	3077	3067
v as/s CH e CH <sub>2</sub>	2923 e 2857	2920 e 2853	2923 e 2856	2960 e 2923	2962 e 2923
v C=O	1706	1423	1725	2865	2856
v C=C	1639	1642	1639	1638	1638
δ CH <sub>2</sub>	1468	1470	1475	1446	1455
combinação v <sub>as</sub> CO e δ OH	1411	-	-	-	-
as/s COO	-	1423	1570 e 1388	1552 e 1388	1398 - 1552
v <sub>s</sub> CO	1284 e 1240	-	-	-	-
γ =CH	993 e 907	974 e 908	995 e 900	985 e 909	985 e 909
ρ CH <sub>2</sub>	726	726	727	717	707
v as/s Sn-C	-	-	640 e 573	669 e 592	669 e 602
v Sn-O	-	-	515	525	515

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

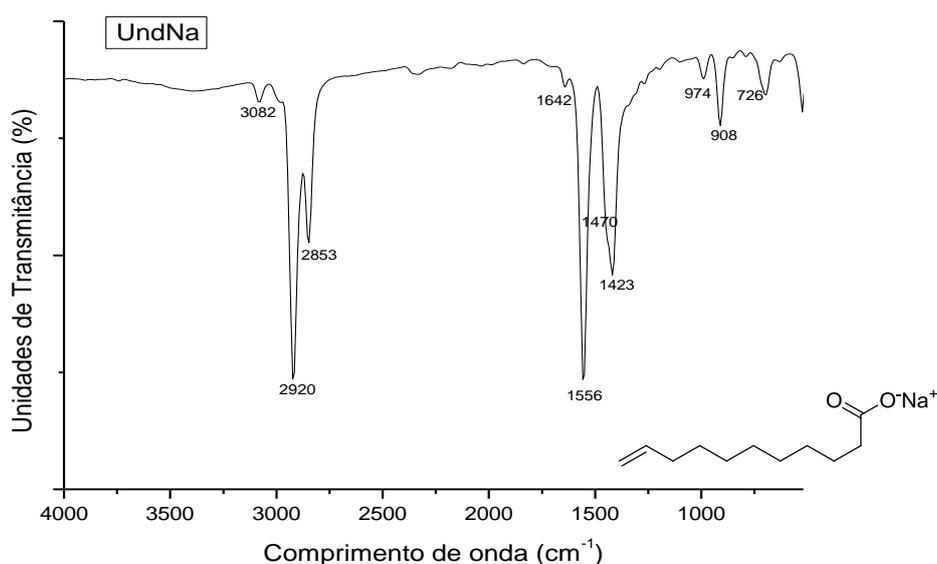
**Figura 18 - Espectro no infravermelho do ácido undecilênico.**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

No espectro do undecilenato de sódio (Figura 19), as bandas de absorção relacionadas à cadeia alifática e à insaturação terminal continuam presentes, entretanto não se observam mais as bandas de absorção de OH da carboxila, na região de 3408-2399  $\text{cm}^{-1}$ , dando evidências da formação do sal.

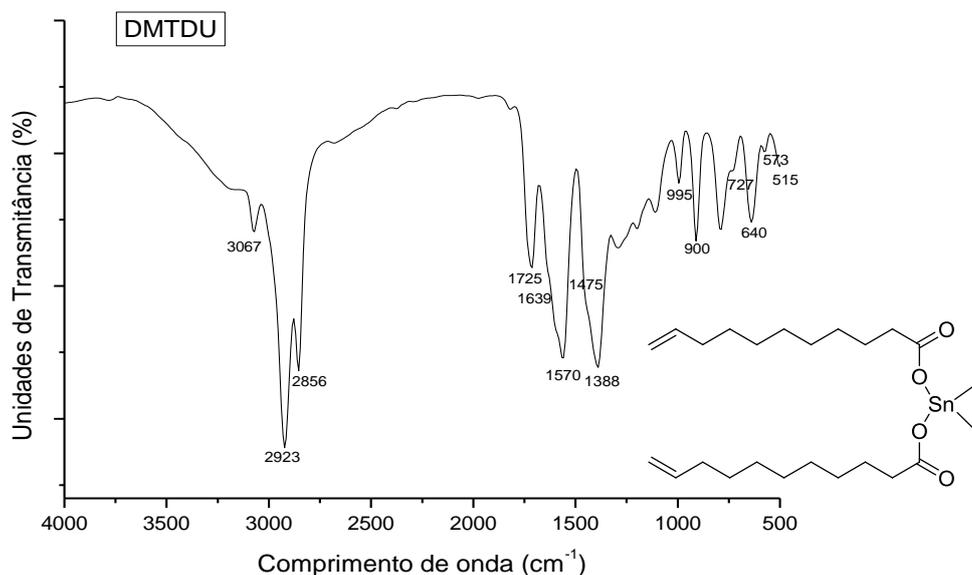
**Figura 19 - Espectro no infravermelho do undecilenato de sódio.**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

A síntese do  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ , obtido a partir do sal de sódio ( $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Na}$ ) e do dicloro dimetil estanho ( $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ ), foi realizada conforme descrito anteriormente na seção 4.2.2 (Página 40). Após esta síntese, o composto obtido apresentou-se como um líquido de coloração amarela. (F.M.:  $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{Sn}$ ; M.M.: 515,31 g/mol). O rendimento foi de aproximadamente 75%. O complexo foi analisado por Infravermelho médio e RMN  $^1\text{H}$ , os espectros estão apresentados nas Figuras 20 e 21, respectivamente.

Figura 20 - Espectro no infravermelho do Dimetildiundec-10-enoato de estanho.

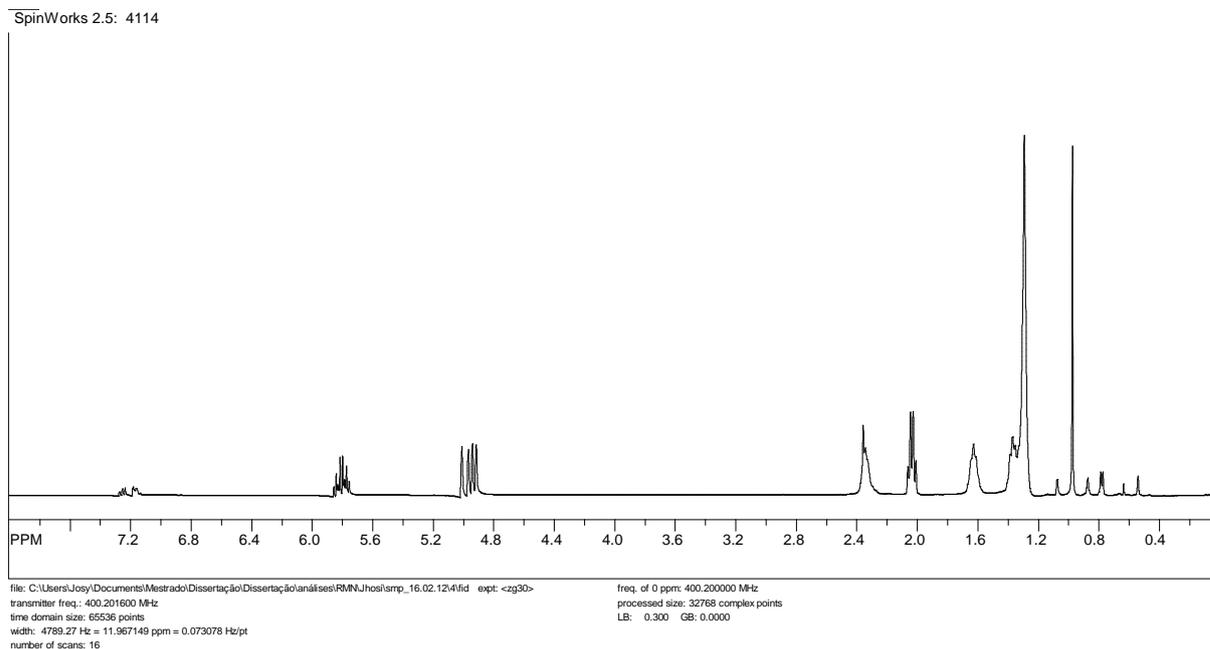


Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

De acordo com a Figura 20, que mostra o espectro de Infravermelho do  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ , observa-se que as bandas de absorção relacionadas ao undecilenato permanecem (com pequenas mudanças nos valores de absorção), entretanto se observam novas bandas derivadas do estiramento das ligações Sn-C e Sn-O, 640 e 573  $\text{cm}^{-1}$  (v as/s Sn-C) e 515  $\text{cm}^{-1}$  (v Sn-O).

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  (Figura 21), observa-se a presença de sinais típicos de olefinas terminais ( $\delta = 5,81$  e  $4,96$  ppm), os sinais dos hidrogênios metilênicos (com deslocamentos entre  $\delta = 2,35$  e  $1,31$  ppm) e o sinal das metilas ( $\delta = 0,95$  ppm), este na proporção de 3:1 em relação ao hidrogênio ligado ao carbono  $\text{CH } sp^2$  ( $\delta = 5,81$  ppm), confirmando a formação deste complexo.

**Figura 21 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Dimetildiundec-10-enoato de estanho obtido em clorofórmio deuterado.**

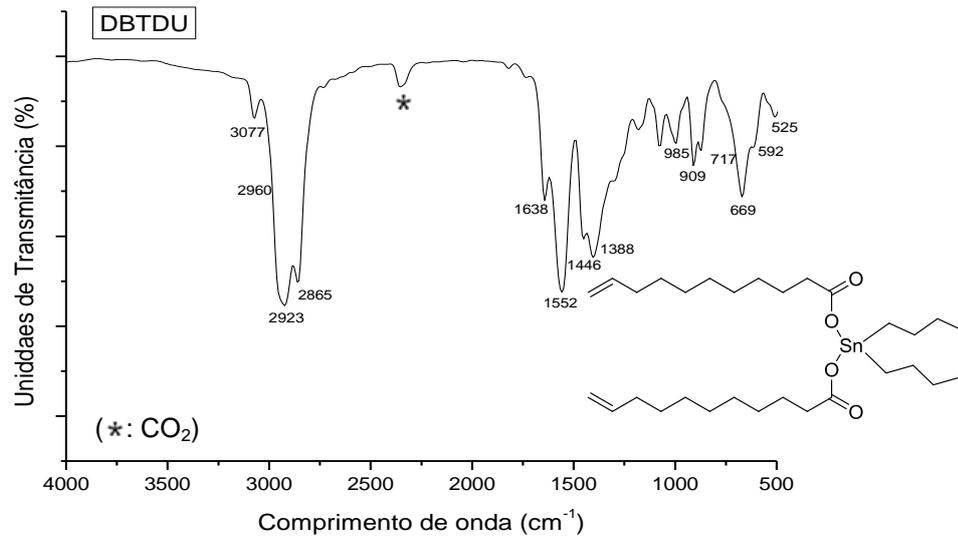


Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

A síntese do  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ , obtido a partir do sal de sódio  $(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Na})$  e do dicloro dibutil estanho  $((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2)$ , foi realizada conforme descrito anteriormente na seção 4.2.3 (Página 41). O composto obtido apresentou-se como um líquido viscoso e com coloração amarela claro. (F.M.:  $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{O}_4\text{Sn}$ ; M.M.: 599,47 g/mol). O rendimento foi de aproximadamente 60%. Os espectros de Infravermelho e RMN  $^1\text{H}$  para este composto, são apresentados nas Figuras 22 e 23, respectivamente.

Analisando o espectro de infravermelho do  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  (Figura 22), observa-se a presença de bandas de absorção semelhantes às comentadas no espectro do  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  (Figura 20), onde as bandas de absorção relacionadas ao undecilenato do  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  permanecem, porém com pequenas mudanças nos valores de absorção.

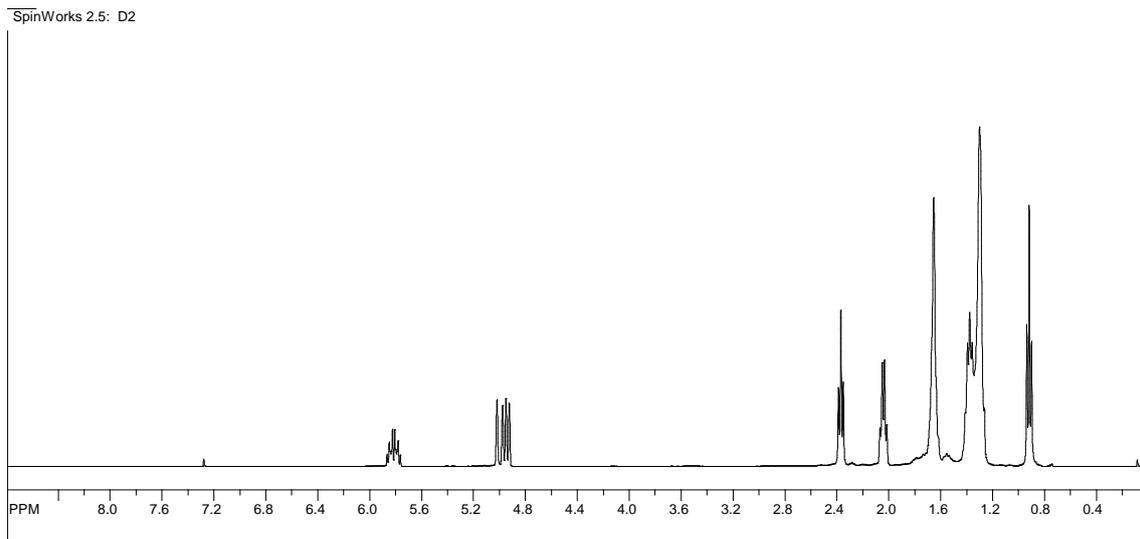
**Figura 22 - Espectro no infravermelho do Dibutildiundec-10-enoato de estanho.**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Observa-se no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  (Figura 23), a presença de sinais típicos de olefinas terminais ( $\delta = 5,81$  e  $4,99$  ppm), os sinais dos hidrogênios metilênicos (com deslocamentos entre  $\delta = 2,36$  e  $1,29$  ppm) e o tripleto das metilas do grupo ( $\delta = 0,91$  ppm), este na proporção de 3:1 em relação ao hidrogênio ligado ao carbono  $\text{CH } sp^2$  ( $\delta = 5,81$  ppm), confirmando a formação deste complexo.

**Figura 23 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Dibutildiundec-10-enoato de estanho obtido em clorofórmio deuterado.**



file: C:\Users\Jossy\Documents\Mestrado\Dissertação\análises\RMN\hosi\mp\_16.11.11\3fid exp1 <zg30>  
 transmitter freq.: 400.202471 MHz  
 time domain size: 65536 points  
 width: 8278.15 Hz = 20.684894 ppm = 0.126314 Hz/pt  
 number of scans: 16

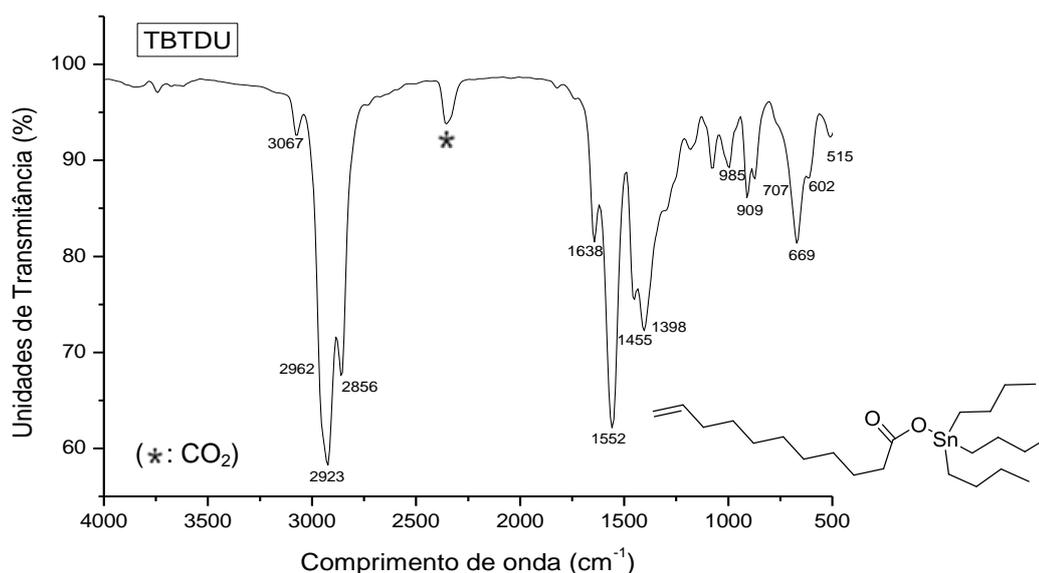
freq. of 0 ppm: 400.200000 MHz  
 processed size: 32768 complex points  
 LB: 0.300 GB: 0.0000

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

O composto  $(C_4H_9)_3Sn(C_{11}H_{19}O_2)$  obtido conforme descrito anteriormente na seção 4.2.4 (Página 41), apresentou-se como um líquido amarelo claro. O rendimento foi de aproximadamente 60 %. (F.M.:  $C_{23}H_{46}O_2Sn$ ; M.M.: 473,32 g/mol). As Figuras 24 e 25 mostram os espectros de Infravermelho e RMN  $^1H$ , respectivamente.

Conforme apresentado nas Figuras 20 e 22, também se observam no espectro de Infravermelho (Figura 24) do complexo  $(C_4H_9)_3Sn(C_{11}H_{19}O_2)$  as bandas dos estiramentos do undecilenato, bem como as bandas de absorção dos estiramentos das ligações Sn-C e Sn-O.

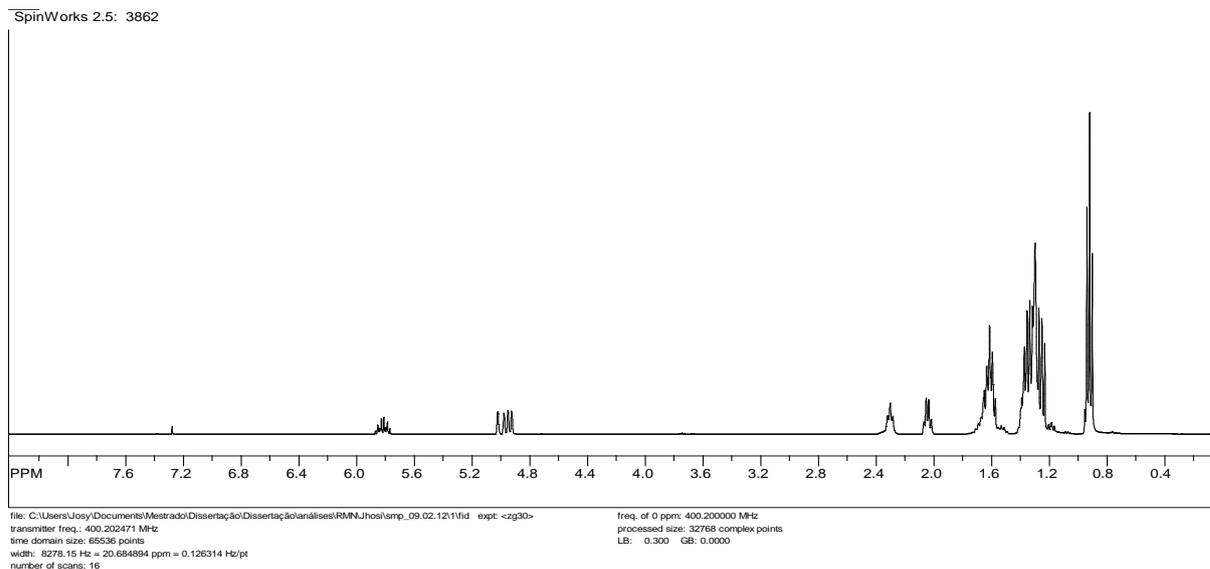
**Figura 24 - Espectro no infravermelho do tributilundec-10-enoato de estanho.**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

No espectro do  $(C_4H_9)_3Sn(C_{11}H_{19}O_2)$  (Figura 25), verifica-se a presença de sinais típicos de olefinas terminais ( $\delta = 5,78$  e  $4,93$  ppm), os sinais dos hidrogênios metilênicos (com deslocamentos entre  $\delta = 2,28$  e  $1,28$  ppm) e o triplete das metilas do grupo butil ( $\delta = 0,89$  ppm). A proporção é de 9:1 dos hidrogênios metílicos em relação ao hidrogênio ligado ao carbono CH  $sp^2$  ( $\delta = 5,78$  ppm), confirmando que houve a formação do complexo desejado.

**Figura 25 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do tributilundec-10-enoato de estanho obtido em clorofórmio deuterado.**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

### **5.3 Atividade Catalítica dos Complexos a Base de Estanho(IV) na Metanólise do Óleo de Soja Empregando Dois Diferentes Reatores**

Os complexos a base de estanho(IV), estudados neste trabalho, foram avaliados em reações de transesterificação, com vistas a verificar a influência de sua natureza química nos rendimentos reacionais. Como apresentado na Tabela 5 (página 48) essas espécies diferem entre si pelos diferentes ligantes coordenados ao centro metálico.

Inicialmente, esses complexos foram testados em duas condições reacionais: a primeira em reator de vidro acoplado a condensador (Figura 9), com o intuito de avaliar a atividade catalítica nesse tipo de reator e a segunda em reator pressurizado (Figura 10), em diferentes temperaturas, a fim de verificar a influência destas na metanólise do óleo de soja.

### 5.3.1 Avaliação do Rendimento em FAMES (%) em Função do Tempo Reacional, Empregando o RVCR.

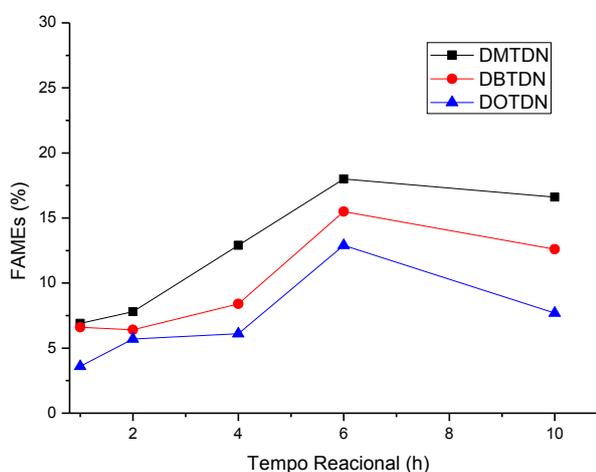
Os estudos a seguir apresentam a influência do tempo reacional sobre o rendimento em FAMES (%), utilizando os catalisadores: DMTDN, DBTDN, DOTDN (Tabela 8, Figura 26) e DMTDU, DBTDU e TBTDU (Tabela 9, Figura 27). Estes testes foram realizados na temperatura de ebulição do metanol, em tempos de reação que variaram de 1 a 10 h, utilizando MeOH:Soja:Cat. na proporção molar de 400:100:1.

**Tabela 8: Resultados do Rendimento em FAMES (%) em função do tempo da reação de transesterificação, para os catalisadores DMTDN, DBTDN e DOTDN, empregando o reator de vidro (RVCR) e agitação magnética constante de 1000 rpm. Razão Molar: MeOH:Soja:Catalisador - 400:100:1, temperatura de ebulição do metanol.**

Tempo	FAMES (%)		
	DMTDN	DBTDN	DOTDN
1 h	6,9	6,6	3,6
2 h	7,8	6,4	5,7
4 h	12,9	8,4	6,1
6 h	18,0	15,5	12,9
10 h	16,6	12,6	7,7

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

**Figura 26 – Gráfico do rendimento em FAMES (%) em função do tempo reacional, com os catalisadores DMTDN, DBTDN e DOTDN, empregando o reator de vidro (RVCR) e agitação magnética constante de 1000 rpm. Razão Molar: MeOH:Soja:Catalisador - 400:100:1, temperatura de ebulição do metanol.**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Nessas condições reacionais, todos os complexos exibiram atividade catalítica, sendo o DMTDN o sistema mais ativo, apresentando um rendimento em FAMES de 18 % em 6 h de reação, enquanto que, de forma comparável, o DBTDN e o DOTDN, no mesmo tempo reacional apresentaram um rendimento de 15,5 % e de 12,9 %, respectivamente. Então existe uma tendência a seguinte ordem de reatividade: DMTDN > DBTDN > DOTDN.

De acordo com a Tabela 8 e Figura 26 pode-se observar que, em 6 horas, estes sistemas de reação atingiram o seu rendimento máximo de ésteres metílicos de ácidos graxos (% de FAMES). Após 6 h, uma diminuição contínua em rendimentos de reação foi observada para todos os complexos testados, e em 10 h o rendimento em FAMES diminuiu para 7,7 % quando se empregou o DOTDN como catalisador. Este comportamento pode ser explicado pela reversibilidade observada nesta reação (ABREU et al., 2003; MENEGHETTI et al., 2006).

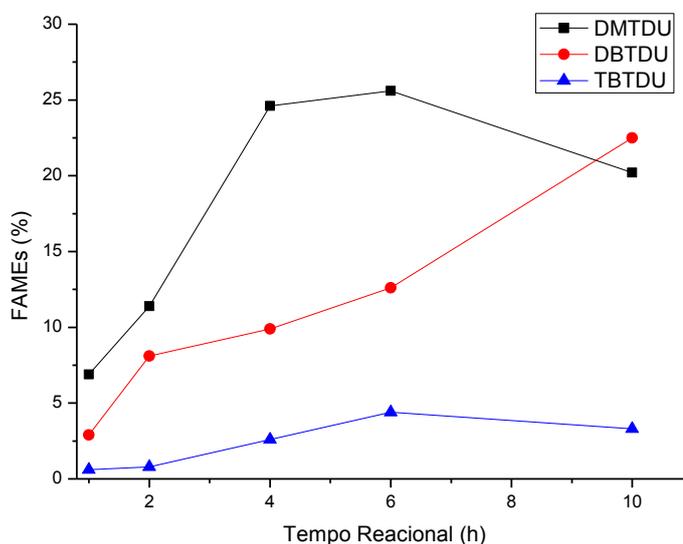
A Tabela 9 e a Figura 27 apresentam o rendimento em FAMES % para os catalisadores sintetizados, DMTDU, DBTDU e TBTDU, em relação ao tempo reacional.

**Tabela 9: Resultados do Rendimento em FAMES (%) em função do tempo da reação de transesterificação, para os catalisadores DMTDU, DBTDU e TBTDU, empregando o reator de vidro (RVCR) e agitação magnética constante de 1000 rpm. Razão Molar: MeOH:Soja:Catalisador - 400:100:1, temperatura de ebulição do metanol.**

Tempo	FAMES (%)		
	DMTDU	DBTDU	TBTDU
1 h	6,9	3,1	0,6
2 h	11,4	7,9	0,8
4 h	24,6	9,7	2,6
6 h	25,6	12,3	4,4
10 h	20,2	22,0	3,3

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

**Figura 27 - Rendimento em FAMES (%) em função do tempo reacional, com os catalisadores DMTDU, DBTDU e TBTDU, empregando o reator de vidro (RVCR) na temperatura de ebulição do metanol e agitação magnética constante de 1000 rpm. Razão Molar: MeOH:Soja:Catalisador - 400:100:1.**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

De acordo com a Tabela 9 e Figura 27 observa-se que, nas condições reacionais estudadas, todos os complexos exibiram atividade catalítica. O catalisador DMTDU foi o que apresentou maior atividade catalítica, aproximadamente 25,6 % em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) em 6 horas de reação. Após 6 h, a reação começa a ser reversível, um decréscimo contínuo em FAMES é observado, e o rendimento diminui para 20,2 % em 10 horas de reação, exibindo o mesmo comportamento catalítico observado anteriormente para os catalisadores DMTDN, DBTDN e DOTDN. Após 10 horas de reação o sistema mais ativo foi o DBTDU, com rendimento de cerca de 22 %, pois não foi observado o efeito da reversibilidade presente no DMTDU, e o rendimento em FAMES aumenta com o aumento do tempo reacional. O sistema menos ativo foi o TBTDU, que o maior rendimento alcançado foi de 4,4 %, em 6 horas de reação, mantendo-se constante após 10 horas. É importante salientar que, nesse sistema que se empregou o RVCR, o maior rendimento alcançado foi de 25,6 % ao se empregar o DMTDU como catalisador. Então a seguinte ordem de reatividade pode ser estabelecida: DMTDU > DBTDU > TBTDU.

O baixo rendimento em biodiesel ao se empregar o RVCR deve estar relacionado com o equilíbrio de fase estabelecido dentro do reator, afetando a concentração de álcool no meio reacional. Um excesso de álcool é desejável na reação de transesterificação, deslocando o equilíbrio reacional no sentido dos produtos e aumentando a produção de ésteres alquílicos. Dados de nosso grupo de pesquisa (MENDONÇA, 2009) mostraram que usando o RVCR, a concentração de metanol na fase líquida é, em média, 3 vezes mais baixa que os observados empregando reator RP (Tabela 10).

**Tabela 10 - Concentração de metanol na fase líquida, no RVCR e RP.**

Reator	Concentração de metanol na fase líquida (% em massa)
RVCR	35 <sup>a</sup>
RP	96 <sup>b</sup>

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

<sup>a</sup> Determinado experimentalmente

<sup>b</sup> Calculado usando a equação de estado de Peng-Robinson (GLISIC et al., 2007).

Fonte: MENDONÇA, 2009.

Assim, devido aos baixos rendimentos em FAMES (%) obtidos ao se empregar o RVCR, optou-se por investigar os catalisadores no RP, que proporciona condições mais enérgicas de reação e maior concentração de metanol na fase líquida.

### 5.3.2 Avaliação do Rendimento em Monoésteres Metílicos (Biodiesel), Utilizando o RP.

Os catalisadores DMTDN, DBTDN, DOTDN, DMTDU, DBTDU e TBTDU foram testados na metanólise do óleo de soja, utilizando como razão molar 400/100/1 (Metanol/Óleo/Catalisador), em diferentes temperaturas em tempos reacionais que variaram de 15 minutos a 10 horas, empregando o RP.

A Tabela 11 e os gráficos da Figura 28 apresentam os rendimentos em FAMES (%) obtidos para os catalisadores DMTDN, DBTDN e DOTDN. O objetivo nessa etapa foi avaliar a influência da natureza do grupo alquila coordenado diretamente ao Sn(IV).

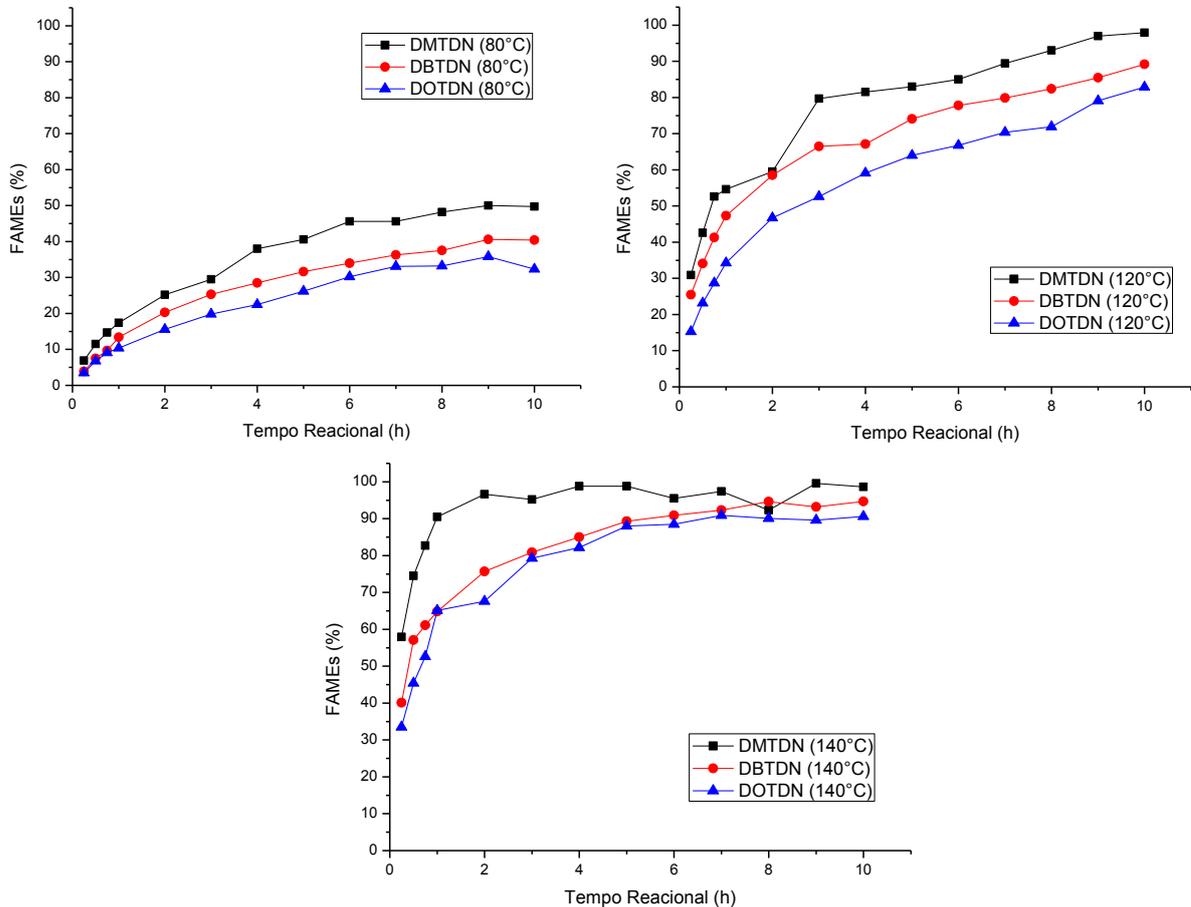
**Tabela 11 – Resultados em FAMES (%) para os complexos DMTDN, DBTDN e DOTDN, empregando o Reator Pressurizado (RP), nas temperaturas de 80°C, 120°C e 140°C, em diferentes tempos reacionais. Razão Molar: MeOH:Soja:Catalisador – 400:100:1. Agitação mecânica constante de 3942 rpm.**

Tempo	FAMES (%)								
	80°C			120°C			140°C		
	DMTDN	DBTDN	DOTDN	DMTDN	DBTDN	DOTDN	DMTDN	DBTDN	DOTDN
15 min	6,9	3,9	3,5	30,9	25,5	15,3	57,9	40,1	33,5
30 min	11,5	7,5	6,8	42,6	34,1	23,2	74,5	57,1	45,4
45 min	14,7	9,7	9,1	52,6	41,3	28,7	82,7	61,1	52,6
1 h	17,4	13,4	10,4	54,6	47,3	34,3	90,5	64,8	65,1
2 h	25,2	20,3	15,6	59,5	58,5	46,7	96,6	75,7	67,6
3 h	29,5	25,3	19,8	77,6	66,5	52,6	95,2	80,9	79,3
4 h	38,0	28,5	22,5	81,5	67,1	59,1	> 98	85,0	82,2
5 h	40,6	31,6	26,2	83,0	74,1	64,0	> 98	89,3	88,0
6 h	45,6	34,0	30,2	85,0	77,8	66,8	95,5	90,9	88,5
7 h	45,6	36,3	33,1	89,4	79,9	70,4	97,4	92,3	90,9
8 h	48,2	37,5	33,2	93,0	82,4	71,9	92,3	94,6	90,1
9 h	50,0	40,6	35,8	97,0	85,5	79,1	> 98	93,2	89,6
10 h	49,7	40,4	32,3	97,9	89,2	82,9	> 98	94,7	90,6

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Pode-se observar que nessas condições reacionais todos os complexos exibiram atividade catalítica e após 4 horas de reação o sistema tende a entrar em equilíbrio, e pouca variação nos rendimentos é observada.

**Figura 28 – Gráficos do Rendimento em FAMES (%) dos catalisadores DMTDN - Dimetildineodecanoato de estanho (IV), DBTDN - Dibutildineodecanoato de estanho (IV) e DOTDN - Dioctildineodecanoato de estanho (IV), empregando Reator Pressurizado (RP) em diferentes temperaturas e agitação mecânica constante de 3942 rpm. Razão Molar: MeOH:Soja:Catalisador - 400:100:1; diferentes tempos reacionais.**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

De acordo com a Tabela 11 e os gráficos da Figura 28, pode-se perceber que em todas as temperaturas estudadas, o catalisador dimetildineodecanoato de Sn(IV) (DMTDN), mostrou-se mais ativo frente aos demais catalisadores testados, cerca de 29,5 % a 80°C, 77,6 % a 120°C e 95,2 % a 140°C, em 3 horas de reação. De forma comparável, no mesmo tempo reacional, o catalisador dibutildineodecanoato de Sn(IV) (DBTDN) nas temperaturas de 80°C, 120°C e 140°C apresentou os rendimentos em FAMES de 25,3 %, 66,5 % e 80,9 % respectivamente. O catalisador menos ativo foi o dioctildineodecanoato de Sn(IV) (DOTDN), pois em 3 horas de reação, os rendimentos em FAMES (%), nas temperaturas de 80°C, 120°C e 140°C, foram de 19,8 %, 52,6 % e 79,3 %, respectivamente. Então existe uma tendência a

seguinte ordem de reatividade, independente da temperatura empregada: DMTDN > DBTDN > DOTDN, a mesma observada anteriormente na seção 5.3.1, quando se empregou o RVCR.

Pode-se sugerir que esse comportamento esteja relacionado ao efeito estérico ou eletrônico dos grupos alquilas (-CH<sub>3</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> e -C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>) ligados ao Sn. Pode-se sugerir nesse caso, devido à complexidade dos substratos (TG, DG e MG), que o efeito estérico possa ser o mais pronunciado, pois no caso da presença do grupamento -C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> há uma maior dificuldade de acesso do substrato ao centro metálico, comparado aos grupamentos -CH<sub>3</sub> e -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> presentes nos demais catalisadores testados.

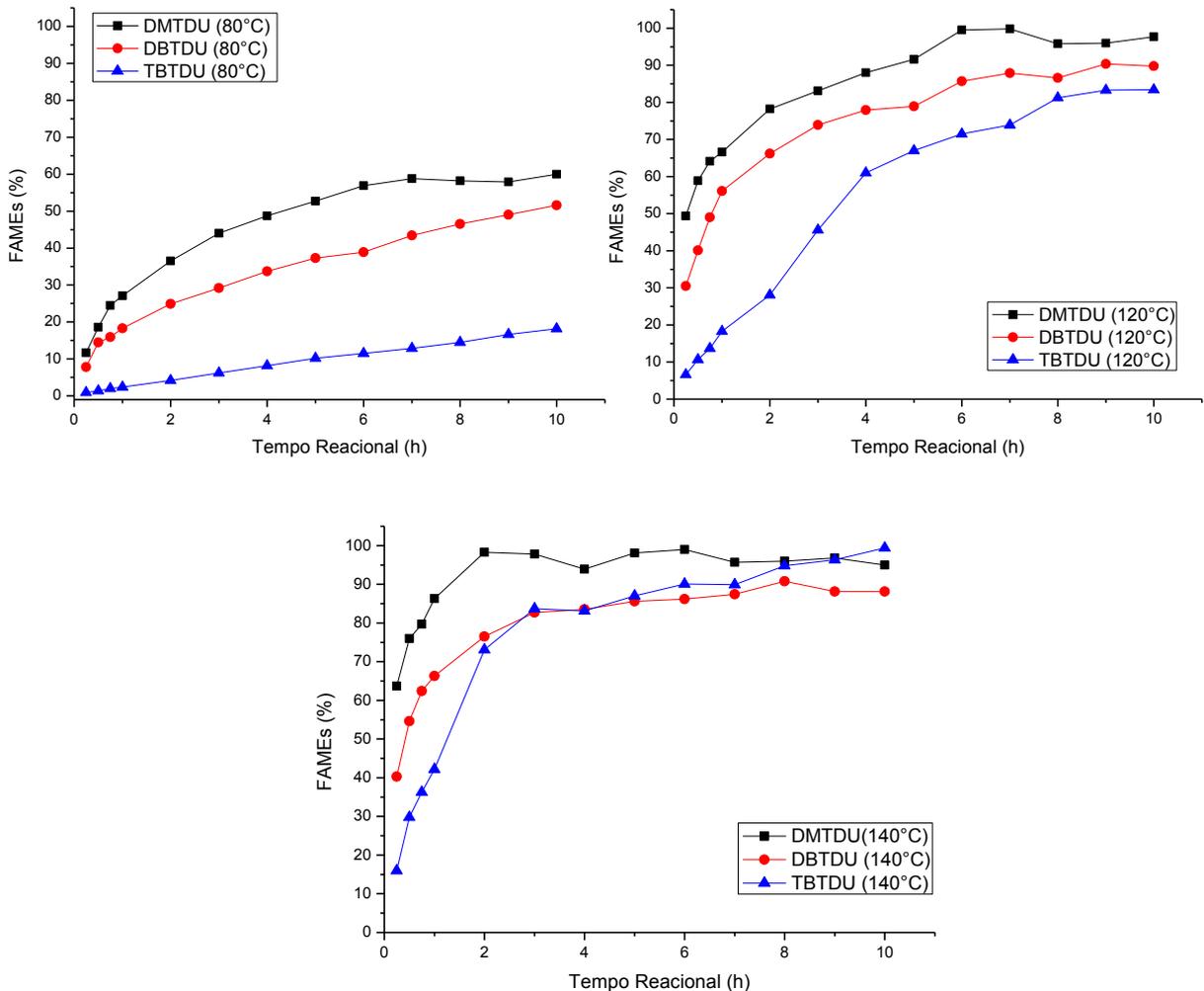
Os estudos a seguir mostram os resultados obtidos na metanólise do óleo de soja empregando os catalisadores dimetildiundec-10-enoato de estanho (DMTDU), dibutildiundec-10-enoato de estanho (DBTDU) e tributildiundec-10-enoato de estanho (TBTDU) (Tabela 12 e Figura 29). O intuito aqui foi de avaliar a influência da modificação da natureza (2 metilas x 2 butilas) e no número de ligantes (2 butilas e 2 undec-10-enoato x 3 butilas, 1 undec-10-enoato), sobre o rendimento reacional.

**Tabela 12 – Resultados em FAMES (%) para os complexos DMTDU, DBTDU e TBTDU, empregando o Reator Pressurizado (RP), em diferentes tempos reacionais e temperaturas (80°C, 120°C e 140°C). Razão Molar: MeOH:Soja:Catalisador – 400:100:1. Agitação mecânica constante de 3942 rpm.**

Tempo	FAMES (%)								
	80°C			120°C			140°C		
	DMTDU	DBTDU	TBTDU	DMTDU	DBTDU	TBTDU	DMTDU	DBTDU	TBTDU
15 min	11,7	7,8	0,9	49,4	30,5	6,6	63,7	40,3	16,0
30 min	18,6	14,5	1,4	58,9	40,1	10,7	76,0	54,6	29,8
45 min	24,5	15,9	2,0	64,1	49,0	13,7	79,7	62,4	36,3
1 h	27,1	18,3	2,4	66,6	56,1	18,3	86,3	66,3	42,2
2 h	36,5	24,9	4,2	78,2	66,2	28,1	> 98	76,5	73,1
3 h	44,0	29,2	6,2	83,1	73,9	45,6	97,8	82,7	83,7
4 h	48,7	33,7	8,2	88,0	77,9	61,0	93,8	83,5	83,1
5 h	52,7	37,3	10,2	91,6	78,9	67,0	> 98	85,6	87,0
6 h	56,9	38,9	11,5	> 98	85,7	71,5	> 98	86,2	90,1
7 h	58,8	43,4	12,9	> 98	87,9	73,9	95,7	87,4	89,9
8 h	58,2	46,5	14,5	95,8	86,6	81,2	96,0	90,8	94,8
9 h	57,9	49,0	16,6	96,0	90,4	83,3	96,8	88,1	96,3
10 h	60,0	51,6	18,2	97,7	89,8	83,4	95,0	88,1	> 98

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

**Figura 29 - Rendimento em FAMES (%) dos catalisadores Dimetildiundec-10-enoato de estanho (DMTDU), Dibutildiundec-10-enoato de estanho (DBTDU) e Tributildiundec-10-enoato de estanho (TBTDU), empregando Reator Pressurizado (RP) em diferentes temperaturas e tempos reacionais. Razão Molar: MeOH:Soja:Catalisador - 400:100:1, e agitação mecânica constante de 3942 rpm.**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

De acordo com a Tabela 12 e os gráficos da Figura 29, pode-se observar que nas condições reacionais empregadas, todos os complexos exibiram atividade catalítica.

Percebe-se que em todas as temperaturas empregadas, o catalisador DMTDU demonstrou maior atividade catalítica frente ao DBTDU e em 2 horas de reação, seu rendimento foi de 36,5 %, 78,2 % e > 98 %, nas temperaturas de 80°C, 120°C e 140°C, respectivamente. De forma comparável, no mesmo tempo reacional, o catalisador DBTDU apresentou um rendimento de 24,9 % a 80°C, 66,2 % a 120°C

e 76,5 % a 140°C. A maior atividade catalítica exibida pelo complexo DMTDU sugere uma forte influência do efeito estéreo dos grupos metilas, pois este é menos impedido que os grupos butila presente no DBTDU, permitindo assim, o acesso do substrato ao centro metálico com maior facilidade.

Analisando os rendimentos obtidos na metanólise do óleo de soja quando se empregou os catalisadores DBTDU e TBTDU (Tabela 12, Figura 29), percebe-se que o complexo TBTDU mostrou-se menos ativo frente ao complexo DBTDU, em todos os tempos reacionais nas temperaturas de 80°C e 120°C. Por exemplo, em 2 horas de reação seu rendimento em FAMEs foi de 4,2 % a 80°C e 28,1 % a 120°C. Já quando se empregou a temperatura de 140°C, percebe-se que o catalisador TBTDU, necessita de um maior período de tempo e condições mais enérgicas para exibir sua atividade catalítica na reação de transesterificação. A partir de 6 horas de reação, por exemplo, esse catalisador mostrou-se mais ativo (90,1 % em FAMEs) do que o catalisador DBTDU (86,2 % em FAMEs). Logo, podemos sugerir que, no TBTDU a presença de três ligantes butilas, que ocasionam um maior impedimento estéreo de acesso ao centro metálico, faz com que esse complexo só tenha maior atividade na reação de transesterificação em condições mais enérgicas, sendo o catalisador DBTDU mais vantajoso.

Assim, analisando os catalisadores sintetizados DMTDU, DBTDU e TBTDU, pode-se observar que a diferença de atividade pode estar relacionada com o efeito estéreo dos grupos alquilas, assim como foi observado para os catalisadores comerciais DMTDN, DBTDN e DOTDN.

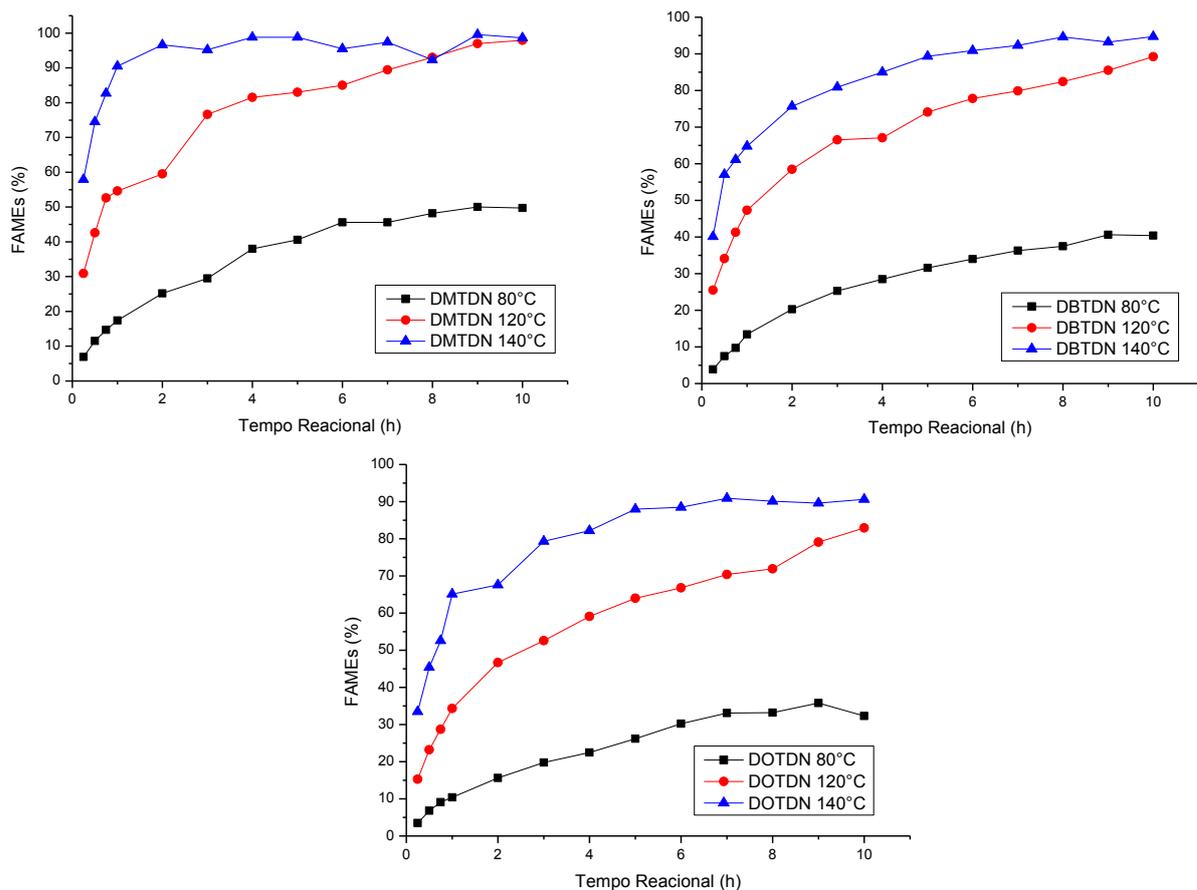
### 5.3.3 Influência da Temperatura na Metanólise do Óleo de Soja, Empregando o RP

Para avaliar a influência da temperatura reacional sobre a atividade catalítica na metanólise do óleo de soja, os resultados já apresentados no item 5.3.2 foram “plotados” em função das temperaturas, empregando os catalisadores DMTDN, DBTDN DOTDN, DMTDU, DBTDU e TBTDU em diferentes tempos reacionais, utilizando a mesma razão molar de 400/100/1 (Metanol/Óleo/Catalisador), empregando o RP. Os resultados em FAMEs (%) são apresentados nos gráficos das Figuras 30 e 31.

Nessas condições reacionais estudadas, pode-se perceber que, em todos os catalisadores testados, os rendimentos reacionais de ésteres metílicos de ácidos graxos (% de FAMES) sofrem influência positiva com o aumento da temperatura.

Analisando os resultados apresentados nos gráficos das Figuras 30 e 31, percebe-se que há um aumento da atividade catalítica, quando se emprega condições mais enérgicas nas reações, pois rendimentos superiores são obtidos a 140°C em menores tempos reacionais, comparativamente às reações conduzidas a 120°C ou 80°C, evidenciando assim, a influência da temperatura reacional.

**Figura 30 – Transesterificação do óleo de soja em presença dos catalisadores DMTDN, DBTDN e DOTDN, nas temperaturas de 80°C, 120°C e 140°C. Em diferentes tempos reacionais. R.M.: 400:100:1 para o álcool, óleo de soja e catalisador, respectivamente e agitação magnética constante: 3942 rpm.**



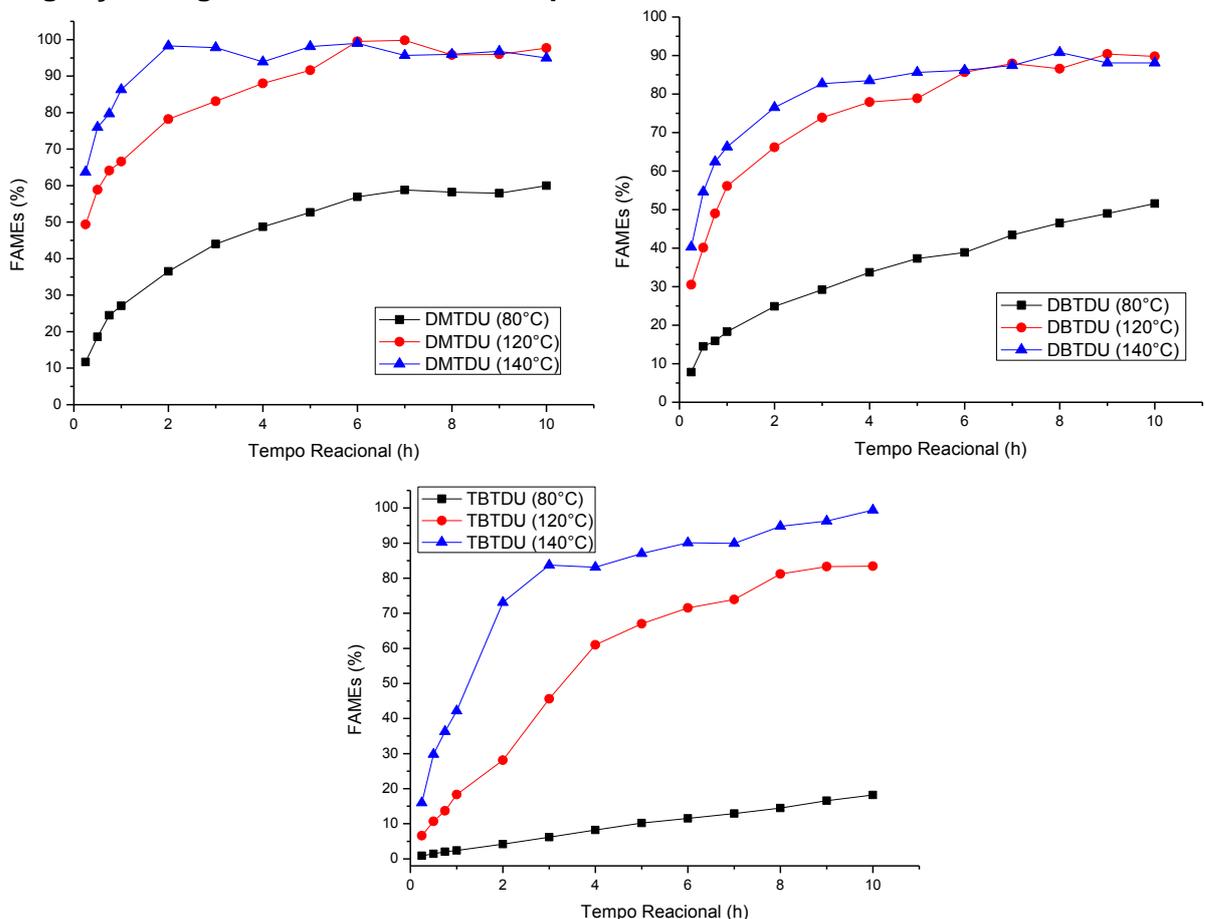
Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Como mostra a Figura 30, em apenas 15 minutos de reação, o rendimento em FAMES ao se empregar o DMTDN na temperatura de 140°C foi de 57,9 %, comparativamente na temperatura de 120°C e 80°C o rendimento foi de 30,9 % e

6,9 %, respectivamente. Pode-se observar também que, neste sistema só depois de 8 horas os rendimentos são equivalentes nas temperaturas de 120°C e 140°C e a conversão completa dos triglicerídeos em biodiesel só foi observada após 4 horas de reação na temperatura de 140°C. Ao se empregar o DBTDN como catalisador, os rendimentos em FAMES foram de 3,9 %, 25,5% e 40,1 %, e com o DOTDN foram de 3,5 %, 15,3 % e 33,5 %, nas temperaturas de 80°C, 120°C e 140°C, respectivamente, em 15 minutos de reação. Portanto, com o aumento da temperatura a ordem de reatividade continua a mesma que foi observada anteriormente: DMTDN > DBTDN > DOTDN.

A Figura 31 mostra o rendimento em FAMES obtido para os catalisadores DMTDU, DBTDU e TBTDU, nas temperaturas de 80°C, 120°C e 140°C.

**Figura 31 - Transesterificação do óleo de soja em presença dos catalisadores DMTDU, DBTDU e TBTDU, nas temperaturas de 80°C, 120°C e 140°C. Em diferentes tempos reacionais. R.M.: 400:100:1 para o álcool, óleo de soja e catalisador, respectivamente e agitação magnética constante: 3942 rpm.**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Analisando os gráficos da Figura 31, percebe-se que, para todos os catalisadores testados, os melhores rendimentos foram alcançados quando se empregou temperaturas mais elevadas. Por exemplo, ao se empregar o catalisador DMTDU na metanólise do óleo de soja, seu maior rendimento em FAMEs foi >98 % em 2 horas de reação na temperatura de 140°C. Nas temperaturas de 80°C e 120°C, no mesmo tempo reacional, o rendimento foi de 36,5 % e 78,2 % respectivamente. Cabe salientar que na temperatura de 120°C o maior rendimento alcançado foi somente em 6 horas de reação, ou seja, >98 % que é um resultado próximo ao obtido pela temperatura de 140°C em apenas 2 horas de reação. Ao se empregar o catalisador DBTDU, os maiores rendimentos em FAMEs foram de 90,8% em 8 horas de reação na temperatura de 140°C, 90,4 % em 9 horas a 120 °C e 51,6 % após 10 horas, na temperatura reacional de 80°C. Para o catalisador TBTDU observa-se que rendimentos mais satisfatórios só foram alcançados em temperaturas mais elevadas, como por exemplo, após 10 horas de reação os rendimentos foram de 18,2 %, 83,4 % e >98 %, nas temperaturas de 80°C, 120°C e 140°C, respectivamente, comprovando como já visto anteriormente, que para esse complexo, temperaturas mais elevadas são necessárias para que ele exiba sua atividade catalítica na reação de transesterificação.

De acordo com os resultados das Figuras 30 e 31 pode-se observar que o efeito da temperatura é confirmado, ou seja, à medida que a temperatura aumenta os rendimentos em FAMEs também aumentam. Segundo Zhou et al. (2003) e Suppes et al. (2004), na transesterificação de óleos e gorduras um aumento na temperatura de reação geralmente leva a um maior rendimento em ésteres metílicos de ácidos graxos (ZHOU et al., 2003; SUPPES et al., 2004), pois se sabe que a temperatura tem grande influência sobre a cinética de uma reação.

De acordo com Ferreira (2007) e Serra (2011), no caso dos compostos de estanho, um aumento da temperatura resulta num aumento do rendimento da reação, podendo estar relacionado com a efetiva ativação e com o aumento da solubilidade do catalisador na reação (FERREIRA, 2007; SERRA, 2011). Além disso, tais catalisadores podem se organizar em estruturas oligoméricas estáveis (ELSCHENBROICH, 2006), que podem ser desestabilizadas a altas temperaturas, disponibilizando as espécies ativas moleculares (FERREIRA, 2007; SERRA, 2011).

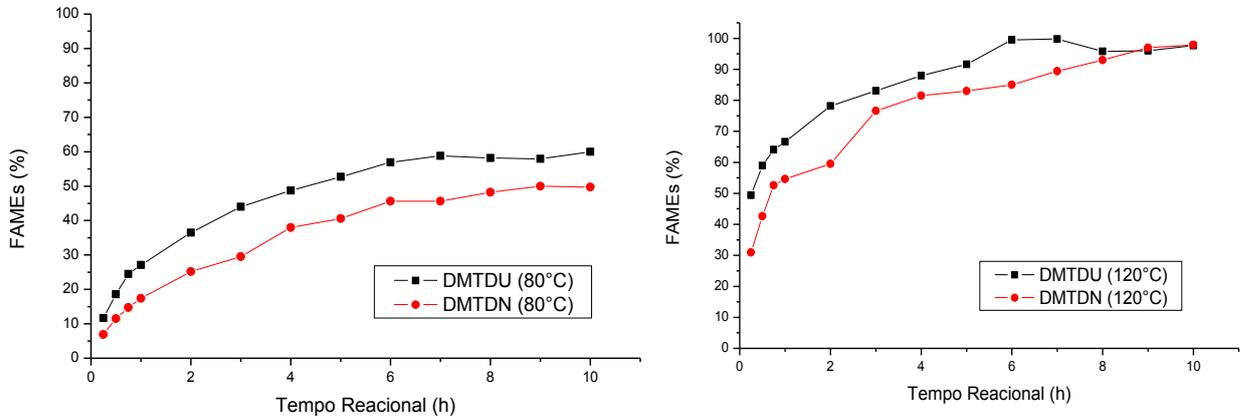
#### 5.3.4 Influência da Natureza dos Grupamentos Carboxilatos Coordenados ao Sn(IV)

Buscando esclarecer o efeito da natureza química sobre a atividade catalítica, será discutido o desempenho do dimetildineodecanoato de estanho (DMTDN) comparativamente ao dimetildiundec-10-enoato de estanho (DMTDU) e o dibutildineodecanoato de estanho (DBTDN) comparativamente ao dibutildiundec-10-enoato de estanho (DBTDU), na metanólise do óleo de soja em diferentes condições reacionais. É importante salientar que nesse caso, busca-se estabelecer a influência, principalmente de origem estérea, dos diferentes grupos carboxilatos coordenados ao centro metálico (Tabela 5, página 48) presentes nas estruturas: um ramificado (neodecanoato) e o outro linear (undec-10-enoato).

A transesterificação do óleo de soja com álcool metílico ocorreu à temperatura de 80°C e 120°C, em tempos de reação que variaram de 15 min a 10 h, em dois tipos de reatores (RVCR e RP). Para possíveis comparações, os resultados estão apresentados nos gráficos das Figuras 32, 33, 34 e 35.

Nessas condições reacionais, todos os complexos exibiram atividade catalítica e o rendimento em % FAMEs aumenta com o aumento do tempo reacional e os rendimentos reacionais obtidos com a temperatura de 120°C foram superiores aos observados para a temperatura de 80°C, como já havia sido estabelecido anteriormente. De acordo com os gráficos da Figura 32, percebe-se que nas duas temperaturas empregadas, o catalisador DMTDU apresentou maior atividade catalítica frente ao DMTDN e em 6 horas de reação, na temperatura de 80°C e 120°C seu rendimento em FAMEs foi de 56,9 % e >98 %, respectivamente, enquanto que, de forma comparável, o DMTDN no mesmo tempo reacional apresentou um rendimento de 45,6 % a 80°C e 85 % a 120°C. Apenas na temperatura de 120°C após 8 horas de reação os rendimentos em ésteres metílicos de ácidos graxos foram semelhantes para os dois catalisadores.

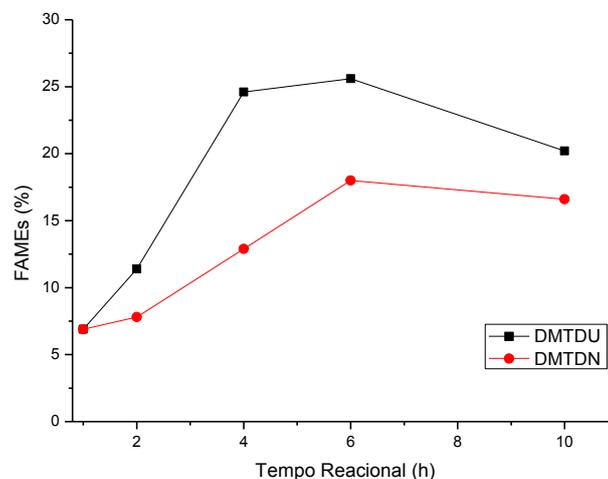
**Figura 32 - Rendimento em FAMES (%) dos catalisadores DMTDN – Dimetildineodecanoato de estanho(IV) e DMTDU – Diundec-10-enoato de dimetil estanho(IV), empregando o Reator Pressurizado (RP). Razão Molar: MeOH:Soja:Catalisador - 400:100:1; temperaturas: 80°C e 120°C; diferentes tempos reacionais e agitação mecânica constante: 3942 rpm.**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

A Figura 33 abaixo mostra o rendimento em FAMES para os catalisadores DMTDU e DMTDN em função do tempo reacional, utilizando o RVCR.

**Figura 33 - Rendimento em FAMES (%) dos catalisadores DMTDN – Dimetildineodecanoato de estanho(IV) e DMTDU – Diundec-10-enoato de dimetil estanho(IV), empregando o Reator de Vidro (RVCR) e agitação magnética constante de 1000 rpm. Razão Molar: MeOH:Soja:Catalisador - 400:100:1; temperatura de ebulição do metanol; diferentes tempos reacionais.**

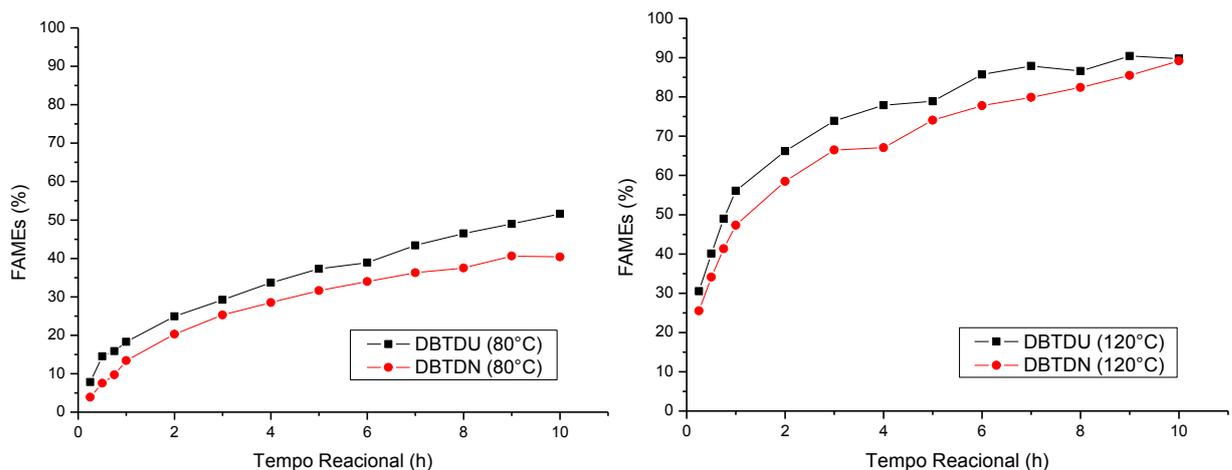


Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Percebe-se que em 1 hora de reação, quando se empregou o RVCR, os rendimentos em FAMES foram idênticos para os dois catalisadores, 6,9 % em FAMES. No entanto, com o aumento do tempo reacional o catalisador DMTDU demonstrou maior atividade, apresentando um rendimento de 25,6 % após 6 horas de reação, enquanto que o DMTDN no mesmo tempo reacional apresentou rendimento de 18 % em FAMES. Como já foi discutido no item 5.3.2, após 6 horas de reação, observa-se novamente a reversibilidade da reação, uma vez que o rendimento em FAMES para os dois catalisadores decrescem, ficando mais evidente com o emprego do DMTDU.

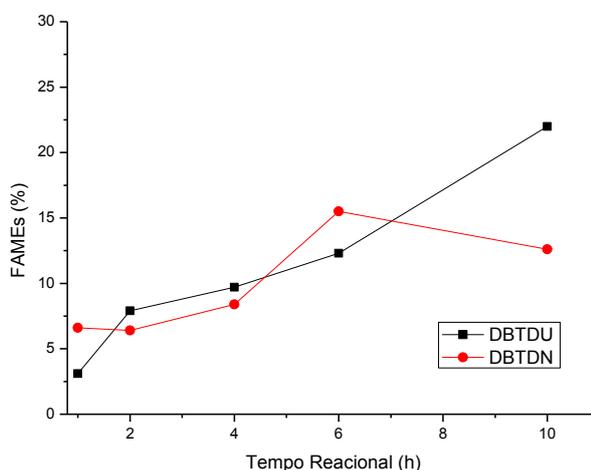
Comparando o catalisador sintetizado, DBTDU, com o catalisador comercial, DBTDN (Figuras 34 e 35), observa-se que nos dois sistemas empregados (RVCR e RP) e nas duas temperaturas estudadas (80°C e 120°C) o catalisador DBTDU apresentou atividade catalítica superior, com rendimento de aproximadamente 77,9 % a 120°C durante 4 horas, quando se empregou o RP.

**Figura 34 – Rendimentos em FAMES durante a metanólise do óleo de soja na presença dos catalisadores DBTDU e DBTDN, usando RP. Condições reacionais: razão molar álcool:óleo:catalisador de 400:100:1, T = 80°C e 120°C e agitação mecânica de 3942 rpm.**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

**Figura 35 – Rendimentos em FAMES durante a metanólise do óleo de soja na presença dos catalisadores DBTDU e DBTDN, usando o RVCR na temperatura de ebulição do metanol. Razão Molar álcool:óleo:catalisador de 400:100:1, e agitação magnética de 1000 rpm.**



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Podemos observar na Figura 35, quando se utilizou o RVCR, que o maior rendimento em FAMES obtido foi de 22 % após 10 horas com o catalisador DBTDU. Logo, após 1 hora de reação, os maiores rendimentos em FAMES são alcançados, quando se empregou esse sistema, exceto em 6 horas de reação, que o catalisador DBTDN apresentou um rendimento em FAMES superior, 15,5 %, pois após 10 horas observa-se um decréscimo no rendimento para 12,6 %, o que evidencia novamente a reversibilidade da reação.

A maior atividade catalítica exibida pelos complexos DMTDU e DBTDU, sugere uma forte influência do efeito estérico dos grupos carboxilatos  $-C_{10}H_{19}$  e  $-C(CH_3)_2C_6H_{13}$  ligados à carbonila. No caso da presença do grupamento  $-C(CH_3)_2C_6H_{13}$  presente no DMTDN e no DBTDN, as duas ramificações metilas torna o grupo mais compacto, dificultando assim, o acesso do substrato ao centro metálico. Já no DMTDU e DBTDU, o grupamento  $-C_{10}H_{19}$  é linear, o que permite o acesso do substrato ao centro metálico com maior facilidade, resultando, portanto, num significativo aumento do rendimento reacional de ésteres metílicos de ácidos graxos (% de FAMES).

## 6 CONCLUSÕES

Todos os catalisadores investigados foram ativos nas condições reacionais empregadas, demonstrando que complexos a base de estanho(IV) são muito promissores em reações de transesterificação.

A influência, principalmente dos efeitos estéreos, dos diferentes grupos alquila presentes na estrutura do catalisador foi colocada em evidência. Deste modo, foi possível sugerir uma tendência de ordem de reatividade, independente da temperatura e do reator: DMTDN > DBTDN > DOTDN, no caso dos catalisadores da 1ª série e DMTDU > DBTDU > TBTDU, para os catalisadores da 2ª série.

Quando os catalisadores DMTDN e DMTDU foram comparados, observou-se que o dimetildiundec-10-enoato de estanho apresenta uma maior atividade catalítica comparado ao dimetildineodecanoato de estanho, e ao se comparar os catalisadores DBTDN e DBTDU, constatou-se que o dibutildiundec-10-enoato de estanho exibe uma maior atividade catalítica comparado ao dibutildineodecanoato de estanho, fato também relacionado a efeitos estéreos dos ligantes carboxilatos coordenados ao centro metálico estanho.

As reações realizadas com o sistema que utilizava o reator pressurizado apresentaram rendimentos em biodiesel (%) superiores aos obtidos com o emprego do sistema de reator de vidro e condensador e a reação de transesterificação foi reversível após 6 horas, quando se empregou os catalisadores DMTDN, DBTDN, DOTDN e DMTDU no RVCR.

Em temperaturas elevadas (120 °C e 140 °C) os catalisadores apresentaram maiores atividades catalíticas e o rendimento em FAMEs aumentou com o incremento da temperatura reacional.

Em termos de reação de transesterificação, o uso de catalisadores alternativos homogêneos é vantajoso por minimizar os custos de separação e purificação, e por eliminar a possibilidade de formação de sabão. Nos experimentos realizados não foi observado formação de emulsão, semelhante as que são formadas quando catalisadores homogêneos alcalinos são utilizados.

## 7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterizar os produtos reacionais empregando a técnica de cromatografia líquida (HPLC), a fim de avaliar o consumo dos triglicerídeos e a formação de diglicerídeos, monoglicerídeos e ésteres metílicos (biodiesel).
- Testar os complexos DMTDN, DBTDN, DOTDN, DMTDU, DBTDU e TBTDU em reações de esterificação;
- Ancorar o centro metálico ativo de estanho(IV) em um suporte adequado, a fim de obter um catalisador heterogêneo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. New metal catalysts for soybean oil transesterification. **JAOCS**, n. 6, v. 80, 2003.

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

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Lei Nº 11.097, De 13.1.2005 - DOU 14.1.2005**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>> Acesso em: 11 de fev. de 2010 e 02 de maio de 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP Nº 7, De 19.3.2008 - DOU 20.3.2008**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>> Acesso em: 02 de maio de 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim mensal de biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>> Acesso em: 02 de maio de 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **O Biodiesel obrigatório**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>> Acesso em: 11 de fev. de 2010.

AZADI, H.; JONG, S.; DERUDDER, B.; MAEYER, P.; WITLOX, F. Bitter sweet: how sustainable is bio-ethanol production in Brazil?. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16, p. 3599–3603, 2012.

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

BERRIOS, M.; MARTÍN, M. A.; CHICA, A. F.; MARTÍN, A. Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system. **Chemical Engineering Journal**, 160, p. 473–479, 2010.

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

CAMPESTRE IND. E COM. DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA. **Óleo de soja**. Disponível em: <<http://www.campestre.com.br/oleo-de-soja.shtml>> Acesso em: 27 abr. de 2012.

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

- CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L.E.B.; FERNANDES Jr., V. J.; SOUZA, A. G.; Rheological behavior of castor oil biodiesel. **Energy & Fuels**, 19, p. 2185-2188, 2005.
- COSTA, A. C. A.; JUNIOR, N. P. ARANDA, D. A. G.; The situation of biofuels in Brazil: new generation technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 14, p. 3041–3049, 2010.
- DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A.; Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, n. 32, v. 32, p.776-792, 2009.
- DANIELS, R. L.; KIM, H. J.; MIN, D. B. Hydrogenation and interesterification effects on the oxidative stability and melting point of soybean oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 16, v. 54, p. 6011-6015, 2006.
- DANTAS, H. J. **Estudo termoanalítico, cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (*Gossypium hisutum*)**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. **Energy Conversion and Management**, 43, p. 2349–2356, 2002.
- DI SERIO, M.; TESSER, R.; DIMICCOLI, M.; CAMMAROTA, F.; NASTASI, M.; ELSCHENBROICH, C. **Organometallics**. 3ª ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2006.
- DU, Z.; KANG, W.; CHENG, T.; YAO, J.; WANG, G. Novel catalytic systems containing *n*-BuSn(O)OH for the transesterification of dimethyl carbonate and phenol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 246, p. 200-205, 2006.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Soja em números (safra 2010/2011)**. Disponível em: <[http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?cod\\_pai=2&op\\_page=294](http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?cod_pai=2&op_page=294)> Acesso em: 28 abr. de 2012.
- ERHAN, S. Z. **Industrial uses of vegetable oils**. 1. ed. Champaign, AOC Press, 2005.
- ESCOBAR, J. C.; LORA, E. S.; VENTURINI, O. J.; YÁÑEZ, E. E.; CASTILLO, E. F.; ALMAZAN, O. Biofuels: environment, technology and food security. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 13, p. 1275–1287, 2009.
- FASINA, O. O.; HALLMAN, H.; CRAIG-SCHMIDT, M.; CLEMENTS, C. Predicting temperature-dependence viscosity of vegetable oils from fatty acid composition. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 83, p. 899–903, 2006.
- FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A; MASJUKI, H. H. Biodiesel feasibility study: an evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 15, p.1314–1324, 2011.

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

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

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

FERTIBOM. Disponível em: <http://www.fertibom.com.br> Acesso em: 04 jun. de 2012.

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

FU, B.; GAO, L.; NIU, L.; WEI, R.; XIAO, G. Biodiesel from waste cooking oil via heterogeneous superacid catalyst  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ . **American Chemical Society**, 23, p. 569–572, 2009.

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

FUREBY, A. M.; TIAN, L.; ADLERCREUTZ, P.; MATTIASSON, B. Preparation of diglycerides by lipase-catalyzed alcoholysis of triglycerides. **Enzyme and Microbial Technology**, 20, p. 196-206, 1997.

GLISIC, S.; MONTOYA, O.; ORLOVIC, A.; SKALA, D. Vapor–liquid equilibria of triglycerides–methanol mixtures and their influence on the biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol. **J. Serb. Chem. Soc.**, 72, p. 13-27, 2007.

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

KIM, H.; KANG, B.; KIM, M.; PARK, Y. M.; KIM, D.; LEE, J.; LEE, K. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catalysis Today**, p. 315-320, 2004.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. 1<sup>a</sup> ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2006.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: An optimization study. **Applied Catalysis B: Environmental**, 93, p. 134-139, 2009.

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

LEITE, R. C. C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. **SciELO**. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/nec/n78/03.pdf>> Acesso em: 30 abr. de 2012.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, 87, p. 1083–1095, 2010.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, 70, p. 1-15, 1999.

MACIEL, C. D. G.; POLETINE, J. P.; PEREIRA, J. C.; MONDINI, M. L.; Avaliação da qualidade de sementes de soja (*Glycine Max* (L.) Merrill) cultivar IAC-18. **Revista Científica Eletrônica de Agronomia**, Ano IV, n. 7, p. 1-14, 2005.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N.; Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 10, p.249-268, 2006.

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

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

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; SILVA, E. C.; LIMA, G. E. S.; COIMBRA, M. A.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. Ethanolysis of castor and cottonseed oil: a systematic study using classical catalysts. **JAOCs**, n. 9, v. 83, p. 819-822, 2006.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. **Balço energético nacional 2011**. Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/BEN/2\\_-BEN\\_-\\_Ano\\_Base/3\\_-\\_Capitulo\\_1.pdf](http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/BEN/2_-BEN_-_Ano_Base/3_-_Capitulo_1.pdf)> Acesso em: 28 abr. de 2012.

MISRA, R. D.; MURTHY, M. S. Blending of additives with biodiesels to improve the cold flow properties, combustion and emission performance in a compression ignition engine - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 15, p. 2413–2422, 2011.

MISSÃO, M. R. Soja: origem, classificação, utilização e uma visão abrangente do mercado. **Revista de Ciências Empresariais**, n. 1, v. 3, p. 7-15, 2006.

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

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

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

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: possibilidades e desafios. **Química Nova na Escola**, n.28, p. 3-8, 2008.

PORTAL BIODIESEL BR. **Soja**. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com>> Acesso em: 28 abr. de 2012.

PORTAL BIODIESEL BR. **Vantagens do biodiesel**. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com>> Acesso em: 28 abr. de 2012.

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

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. B. **Óleos e gorduras: aplicações e implicações**. Disponível em: <[http://www.revistaanalytica.com.br/analytica/ed\\_anteriores/27/art07.pdf](http://www.revistaanalytica.com.br/analytica/ed_anteriores/27/art07.pdf)> Acesso em: 19 abr. de 2012.

ROCHA, D. Q.; BARROS, D. K.; COSTA, E. J. C.; SOUZA, K. S.; PASSOS, R. R.; VEIGA JÚNIOR, V. F.; CHAAR, J. S. Determinação da matéria – prima utilizada na produção do biodiesel adicionado ao diesel mineral através de monitoramento seletivo de íons. **Química Nova**, n. 5, v. 31, p. 1062-1066, 2008.

ROCHA, M.; FREITAS, R. C.; Metrôpoles mais limpas. **Revista biodieselbr**, n. 13, p. 30-39, 2009.

SANLI, H.; CANAKCI M. Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils. **Energy & Fuels**, n. 4, v. 22, p. 2713-2719, 2008.

SANTACESARIA, E. Sythesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**, 239, p. 111-115, 2005.

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Fuel**, 66, p. 1372-1378, 1987.

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

**esterificação**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, 2010.

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

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: a technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 15, p. 4732– 4745, 2011.

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

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

SILVEIRA, B. A. N.; ALVES, M. B.; LAPIS, A. A. M.; NACHTIGALL, F. M.; EBERLIN, M. N.; DUPONT, J.; SUAREZ, P. A. Z. 1-n-Butyl-3-methylimidazolium tetrachloroindate (BMI-InCl<sub>4</sub>) as a media for the synthesis of biodiesel from vegetable oils. **Journal of Catalysis**, 249, p. 154–161, 2007.

SUAREZ, P. A. Z. Contribuições do Laboratório de Materiais e Combustíveis da Universidade Federal de Brasília no desenvolvimento para obtenção de combustíveis fósseis alternativos a partir de óleos vegetais. **Energia para o Mercosul: edição 2004 do Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia** . Brasília: UNESCO, RECyT, MCT, 2005

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

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, n. 3, v.32, p. 768-775, 2009.

SUPPES, G.J.; DASARI, M.A.; DOSKOCIL, E.J.; MANKIDY, P.J.; GOFF, M.J.; Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 257, p. 213-223, 2004.

VALÉRIO, A.; FIAMETTI, K. G.; ROVANI, S.; FRANCESCHI, E.; CORAZZA, M. L.; TREICHEL, H.; OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V. Enzymatic production of mono- and diglycerides in compressed n-butane and AOT surfactant. **The Journal of Supercritical Fluids**, 49, p. 216–220, 2009.

VIANNI, R.; BRAZ-FILHO, R. Ácidos graxos naturais: importância e ocorrência em alimentos. **Química Nova**, n. 4, v. 19, p. 400-407, 1996.

WEISZ, P. B.; HAAG, W. O.; RODEWALD, P. G. Catalytic production of high-grade fuel (gasoline) from biomass compounds by shape-selective catalysis. **Science**, n. 4414, v. 206, p. 57-58, 1979.

ZHOU, W.; KONAC, S. K.; BOOCOOCK, D. G. B; Ethyl esters from the single-phase base catalyzed ethanolysis of vegetable oils. **JAACS**, n. 4, v. 80, p. 367-371, 2003.