

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE  
CATALISADORES  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE  
ÓLEOS VEGETAIS**

**CAROLINE ZARZZEKA**

**Dissertação de Mestrado  
submetida à Universidade  
Estadual de Maringá, como parte  
integrante dos requisitos para a  
obtenção do Grau de Mestre em  
Bioenergia, área de concentração  
Biocombustíveis.**

**Maringá, agosto de 2014.**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE  
CATALISADORES  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE  
ÓLEOS VEGETAIS**

CAROLINE ZARZZEKA

Bióloga, UNIOESTE, 2008.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo

Coorientador: Prof. Dr. Helton José Alves

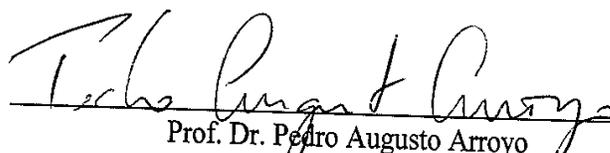
Dissertação de Mestrado submetida  
à Universidade Estadual de  
Maringá, como parte integrante dos  
requisitos para a obtenção do Grau  
de Mestre em Bioenergia, área de  
concentração Biocombustíveis.

Maringá – PR – Brasil  
Agosto de 2014

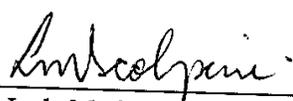
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA**

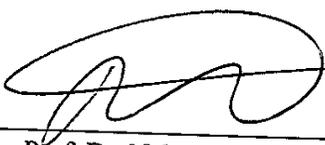
Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por **Caroline Zarzeka** perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Bioenergia em 21 de agosto de 2014.

**COMISSÃO JULGADORA**

  
Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo  
Orientador/Presidente

  
Prof. Dr. Helton José Alves  
Coorientador

  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Leda Maria Saragiotto Colpini  
Membro

  
Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira  
Membro

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central – UEM, Maringá – PR., Brasil)

Zarzzeka, Caroline  
Z37s Síntese, caracterização e avaliação de catalisadores  
SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> na transesterificação de óleos vegetais / Caroline Zarzzeka. -  
- Maringá, 2014.

62 f. : il. Algumas color.

Orientadora: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo.

Coorientador: Prof. Dr. Helton José Alves.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá,  
Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa  
de Pós-Graduação em Bioenergia, 2014.

1. Ésteres metílicos. 2. Catalisadores de estanho. 3.  
Transesterificação. 4. Método sol-gel. I. Arroyo, Pedro Augusto, orient.  
II. Alves, Helton José, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá.  
Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa  
de Pós-Graduação em Bioenergia. IV. Título.

CDD 21.ed. 665.3

**AO MEU ESPOSO JONAS  
E MINHA FAMÍLIA.**

## AGRADECIMENTOS

*Primeiramente a Deus, por ter me dado o dom da vida, paciência e coragem. Por ter possibilitado tantas pessoas, que me ajudaram a chegar até este momento. Enfim, simplesmente por este trabalho findado.*

*Ao meu esposo pelo carinho, dedicação, debates acadêmicos calorosos, compartilhar minhas dúvidas, ter sido meu alívio para tensões, por me fazer feliz e simplesmente por estar ao meu lado. A minha família, minhas irmãs, sobrinhos, cunhados e todos os parentes pelo apoio, incentivo e momentos de descontração.*

*Agradeço ao Professor Pedro Augusto Arroyo e Helton José Alves por ter me auxiliado na realização deste trabalho e suas respectivas contribuições.*

*Aos amigos que sempre que houve necessidade me ajudaram ou me ensinaram, de maneira especial ao Rodrigo Raia e aos demais pela amizade. Aos meus colegas de trabalho da UFPR, da UFFS, por momentos de descontração, por ajudarem com debates e pela ajuda em diversos encaminhamentos do meu trabalho.*

*Ao programa de mestrado em Bioenergia pela oportunidade.*

*Aos professores da banca examinadora por terem aceito ao convite.*

*A todos cujos nomes não foram citados, mas que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho direta ou indiretamente. Através de incentivos, orações, pensamentos positivos, torcidas, nervosismos e sentimentos compartilhados e pela escuta das minhas aflições. Obrigada!*

# **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS**

**Autora: Caroline Zarzeka**

**Orientador: Pedro Augusto Arroyo**

**Coorientador: Helton José Alves**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Bioenergia; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco D-90, Sala 109, CEP 87020-900 – Maringá – PR – Brasil, defendida em 21 de agosto de 2014.

## **RESUMO**

A aplicação de catalisadores heterogêneos na transesterificação de óleos visando a produção de biodiesel é comprovadamente mais vantajosa ambientalmente quando comparada a transesterificação alcalina. Devido a incompatibilidade dos óleos ácidos com catalisadores alcalinos, tem-se então aplicado os catalisadores sólidos ácidos de Lewis, como os metais de transição suportados, dentre estes, o estanho, o qual tem-se destacado para a produção de biodiesel. A aplicação do método sol-gel na produção de catalisadores heterogêneos demonstra comprovadas vantagens, como a formação de partículas ultrafinas de metais imersos na matriz de sílica, apresentando baixa temperatura de processamento e homogeneidade dos produtos. Sintetizou-se então, catalisadores  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  pelo método sol-gel, que foram calcinados em diferentes temperaturas. Posteriormente foram caracterizados estruturalmente por técnicas de DRX, MEV, BET, DTA e TPD- $\text{NH}_3$ . Ainda, foram aplicados na metanólise do óleo de soja, linhaça e pinhão manso. O aumento da temperatura de calcinação promoveu melhora nas características. As amostras catalisador 450 e 600 apresentaram elevada força ácida, área específica, volume e diâmetro de poros. Os catalisadores demonstraram alta estabilidade frente à lixiviação.

**Palavras-chave:** ésteres metílicos, catalisadores de estanho, transesterificação, método sol-gel.

## **SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> CATALYSTS IN THE TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE OILS**

**Author: Caroline Zarzeka**

**Supervisor: Pedro Augusto Arroyo**

**Cosupervisor: Helton José Alves**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Bioenergia; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco D-90, Sala 109, CEP 87020-900 – Maringá – PR – Brasil, defendida em 21 de agosto de 2014.

### **ABSTRACT**

The application of heterogeneous catalysts in the transesterification of oils aimed at producing biodiesel is arguably more environmentally advantageous when compared to alkaline transesterification. Due to the incompatibility of the alkaline catalyst with acid oils, one has then applied to the solid Lewis acid catalysts such as supported transition metal, among these, the tin which has been employed in the production of biodiesel. The application of the sol-gel method in the production of heterogeneous catalysts demonstrates proven advantages, such as the formation of ultrafine metal particles immersed in the silica matrix, with low processing temperature and homogeneity of the products. Then synthesized catalysts SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sol-gel method, which were calcined at different temperatures. Subsequently were structurally characterized by techniques of XRD, SEM, BET, NH<sub>3</sub>-TPD and DTA. Also been applied in the methanolysis of soybean oil, linseed oil and *Jatropha curcas* oil. Increasing calcination temperature demonstrated improvement in characteristics. The catalyst samples 450 and 600 showed high acid strength, surface area, volume and pore diameter. The catalysts showed high stability toward leaching.

**Keywords:** methyl esters, tin catalysts, transesterification, sol-gel method

# Índice

<b>CAPITULO I .....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO II .....</b>	<b>5</b>
<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
<b>II.1 - Biodiesel.....</b>	<b>5</b>
<b>II.2 – Biodiesel no Brasil .....</b>	<b>7</b>
<b>II.3 – Matérias primas.....</b>	<b>7</b>
<b>II.4 - Métodos de produção de biodiesel .....</b>	<b>11</b>
<b>II.4.1 - Reação de transesterificação.....</b>	<b>11</b>
<b>II.5 – Catalisadores.....</b>	<b>13</b>
<b>II.5.1 – Catálise homogênea .....</b>	<b>14</b>
<b>II.5.2 – Catálise heterogênea.....</b>	<b>16</b>
<b>II.6 – Óxidos de estanho como catalisadores heterogêneos.....</b>	<b>19</b>
<b>II.6.1 – Catalisadores de óxido de estanho suportado em sílica .....</b>	<b>22</b>
<b>II.7 – Caracterização de catalisadores sólidos.....</b>	<b>24</b>
<b>II.7.1 – Difractometria de raios X (DRX) .....</b>	<b>24</b>
<b>II.7.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....</b>	<b>25</b>
<b>II.7.3 – Análise térmica diferencial (ATD).....</b>	<b>25</b>
<b>II.7.4 – Fisissorção de nitrogênio .....</b>	<b>26</b>
<b>II.7.5 – Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (TPD – NH<sub>3</sub>).....</b>	<b>28</b>
<b>II.8 – Estabilidade à lixiviação dos catalisadores .....</b>	<b>28</b>
<b>II.9 - Considerações sobre o trabalho .....</b>	<b>29</b>
<b>CAPÍTULO III .....</b>	<b>30</b>
<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>

III.1 – Reagentes.....	30
III.2 – Síntese dos Catalisadores.....	31
III.3 – Caracterização dos catalisadores obtidos.....	33
III.3.1 – Difratometria de raios X (DRX).....	33
III.3.2 – Fissisorção de N <sub>2</sub> .....	33
III.3.3 – Análise térmica diferencial (DTA).....	33
III.3.4 – Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV).....	34
III.3.5 – Dessorção a Temperatura Programada de Amônia (TPD – NH <sub>3</sub> ).....	34
III.4 – Avaliação Catalítica Frente à Reação de Transesterificação.....	35
III.4.1 – Condições reacionais.....	35
III.5 – Estabilidade dos catalisadores.....	36
III.6 – Análises cromatográficas.....	36
III.6.1 - Quantificação dos produtos.....	37
CAPÍTULO IV.....	40
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
IV.1 - Caracterização dos catalisadores.....	40
IV.1.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV).....	40
IV.1.2 - Difratometria de raios X (DRX).....	42
IV.1.3 - Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	43
IV.1.4 - Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (TPD-NH <sub>3</sub> ).....	46
IV.1.5 - Análise térmica diferencial (ATD).....	47
IV.2 - Transesterificação de óleos vegetais.....	49
IV.3 - Estabilidade frente à lixiviação dos catalisadores SnO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	52
CAPÍTULO V.....	53
CONCLUSÕES.....	53
CAPÍTULO VI.....	55

**REFERÊNCIAS..... 55**

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1: Matérias primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil .....	08
Figura II.2: Reação de transesterificação .....	12
Figura II.3: Mecanismo de transesterificação de óleos vegetais via catálise básica homogênea.... .....	15
Figura II.4: (a) Reação de hidrólise de ácidos graxos; (b) Reação de saponificação de ácidos graxos .....	16
Figura II.5: Mecanismo de transesterificação de óleo vegetais via catálise heterogênea ácida .....	18
Figura II.6: Classificação das isotermas pela IUPAC .....	26
Figura II.7: Histereses características de materiais mesoporosos .....	27
Figura III.1: Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho.....	31
Figura IV.1: MEV dos catalisadores SnO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	41
Figura IV.2: Difractogramas dos catalisadores SnO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> calcinados em diferentes temperaturas. .....	43
Figura IV.3: Isotermas de fisissorção de N <sub>2</sub> para os catalisadores SnO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> calcinados em diferentes temperaturas .....	46
Figura IV.4: Perfis de TPD-NH <sub>3</sub> para os catalisadores SnO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> calcinados em diferentes temperaturas .....	47
Figura IV.5: Termogramas obtidos na análises de ATD para os catalisadores SnO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> calcinados em diferentes temperaturas.....	49

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1: Perfil regional de matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.....	09
Tabela II.2: Composição em ácidos graxos e massa molar dos óleos de soja, pinhão manso e linhaça .....	11
Tabela II.3: Síntese da fundamentação teórica referente aos catalisadores SnO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	23
Tabela III.1: Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza .....	30
Tabela IV.1: Propriedades texturais dos catalisadores SnO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> calcinados.....	44
Tabela IV.2: Rendimento em ésteres metílicos para a metanólise dos óleos de soja, linhaça e pinhão manso, a 125 °C, razão óleo:álcool de 1:24, 5% de catalisador e 5 h de reação .....	51
Tabela IV.3: Resultados de lixiviação em soxhlet dos catalisadores .....	52

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

Devido à crescente demanda mundial por energia, faz-se necessária a busca e implementação de alternativas energéticas oriundas de fontes renováveis. Dentre estas, os biocombustíveis vêm ganhando destaque no cenário energético mundial. Neste contexto, cabe destacar que os biocombustíveis são produzidos a partir da biomassa proveniente de óleos vegetais, gorduras animais e outros resíduos gordurosos, logo, são fontes renováveis e biodegradáveis (SANT'ANNA, 2003).

As principais transformações de óleos, gorduras ou ácidos graxos em compostos que possam ser usados como biocombustíveis são: transesterificação de triacilglicerídeos, esterificação de ácidos graxos e craqueamento. Dentre estas, o processo de transesterificação é o mais utilizado e consiste na reação entre um triacilglicerídeo e um álcool, com formação de ésteres de ácidos graxos e glicerol. Após a devida separação e purificação o biocombustível obtido é denominado biodiesel e possui propriedades análogas ao diesel. Deste modo, o seu uso ocorre em motores à combustão interna com ignição por compressão (FERRARI et al., 2005), principalmente, aplicados ao setor de transporte.

Atualmente, a catálise homogênea é empregada na reação de transesterificação, para a produção de biodiesel em plantas industriais ao redor de todo o mundo, que necessita de matérias primas de alta qualidade. A catálise homogênea se caracteriza pelo catalisador e os reagentes estarem dispersos na mesma fase reacional, sendo que este processo apresenta rendimentos elevados, mas que, todavia, as etapas de purificação são onerosas. Por outro lado, a catálise heterogênea se caracteriza pelo catalisador estar numa fase distinta dos reagentes ou produtos no meio reacional (CHOUHAN e

SARMA, 2011). De maneira geral, como principais vantagens a catálise heterogênea possibilita a separação do catalisador dos produtos de reação, regeneração e reuso deste, além de permitir a utilização de matérias primas de baixa qualidade e operação do processo em modo contínuo.

Dentre as tecnologias de síntese de biodiesel que vêm sendo estudadas e desenvolvidas para serem aplicadas em processos em escala industrial, uma das mais promissoras é a que emprega catalisadores heterogêneos (COSTA et al., 2012). Esta é considerada uma “Tecnologia Verde”, devido à possibilidade de reciclagem do catalisador (reutilização), facilidade de estocagem e disposição, dentre outras, que acarretariam menor impacto ambiental. Os catalisadores heterogêneos estudados, geralmente, são sólidos básicos ou ácidos, sendo caracterizados a partir do caráter ácido-base dos sítios ativos presentes na superfície destes materiais (SARMA et al., 2008). Deste modo, fatores tais como área específica, força e quantidade de sítios ativos e estabilidade catalítica podem determinar o sucesso na utilização destes catalisadores ao processo de produção de biodiesel. Neste sentido, dentre os diversos processos de síntese de catalisadores heterogêneos que podem ser empregados para obtenção de um sólidos com as características descritas anteriormente para um catalisador heterogêneo que possa ser empregado na produção de biodiesel destaca-se o método sol-gel, que propicia baixa mobilidade térmica das espécies ativas, dispersão uniforme da fase ativa (CARDOSO et al., 2004) e elevada porosidade e área específica, além de propiciar um menor tempo reacional e processo de síntese relativamente fácil e boa reprodutibilidade (SOUZA et al., 2012; YELWANDE et al., 2012 a).

A maior parte do biodiesel produzido é oriunda da reação de transesterificação de óleos vegetais alimentícios, o que representa 65 a 70% dos custos totais de produção. Sendo assim, o custo de matérias primas empregadas na produção é elevado. Logo, com o intuito de otimizar o processo e minimizar os custos de produção, tornando o produto economicamente competitivo no mercado, podem-se utilizar óleos vegetais de baixa qualidade, como óleos de cozinha, resíduos e os óleos brutos de diferentes oleaginosas, que são mais baratos, o que os torna atrativos para a produção de biodiesel. Porém, estes óleos de baixa qualidade apresentam maior quantidade de água, maior teor de ácidos graxos livres, dificuldade de segregação dos produtos, quando a catálise homogênea é empregada no processo, além de maior formação de sabão e baixos rendimentos em ésteres (FERREIRA et al., 2007; MENEGHETTI et al., 2006). Sendo assim, pesquisas

estão sendo realizadas com catalisadores sólidos básicos, ácidos ou ácidos de Lewis, dentre os quais se encontram as resinas, os óxidos metálicos ou os metais de transição suportados. Estes catalisadores sólidos podem ser empregados, portanto, em processos que visam à transesterificação/esterificação de óleos vegetais de baixa qualidade e alto teor de ácidos graxos livres, para a produção de biodiesel, na tentativa de atender à demanda por tecnologias de produção a partir de matérias primas alternativas e ambientalmente com menor impacto (JACOBSON et al., 2008; KISS et al., 2008; KULKARNI e DALAI, 2006).

Dentre os metais de transição que apresentam acidez de Lewis elevada, o elemento estanho se destaca em relação a outros metais. De fato, Abreu e colaboradores (2004) observaram a seguinte ordem decrescente na acidez:  $\text{Sn}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \approx \text{Hg}^{2+}$ . Sendo assim, compostos a base de estanho podem catalisar reações de esterificação, transesterificação e policondensação (FERREIRA et al., 2007; LEE et al., 2003; SIDDARAMAIAH, 2004). De fato, os óxidos de estanho suportados em sílica ( $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ ) tem se destacado para as reações de transesterificação por possuir estrutura porosa aberta e área específica elevada, permitindo, assim, o acesso dos reagentes aos sítios ativos do catalisador. Também, a utilização deste catalisador para a obtenção de biodiesel tem apresentado rendimentos em ésteres significativos, gerando, assim, maior interesse para uma produção mais econômica de biodiesel (FERREIRA et al., 2007; MENDONÇA, 2008; MENEGHETTI, et al. 2013; RAMOS, 2014; YELWANDE et al., 2012b).

No entanto, a literatura não apresenta muitas informações relativas ao desempenho catalítico dos diferentes compostos a base de estanho empregados nas reações de transesterificação de óleos vegetais ácidos, tais como os óleos brutos e as gorduras residuais. Portanto, o objetivo da presente dissertação foi sintetizar e caracterizar catalisadores a base de  $\text{Sn}^{4+}$  suportado em sílica, preparados via método sol-gel, avaliando seu potencial para esterificar e transesterificar simultaneamente óleos vegetais de diferentes acidez na síntese de ésteres metílicos. A partir disso, os objetivos específicos foram:

- Sintetizar catalisadores de  $\text{Sn}^{4+}$  suportado em sílica pelo método sol-gel, avaliando a influência da temperatura de calcinação nas propriedades físico-químicas;

- Caracterizar os catalisadores obtidos por diversas técnicas, tais como microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X, fisissorção de N<sub>2</sub> e análise térmica diferencial, comparando a estrutura obtida com a literatura;

- Avaliar o desempenho catalítico dos compostos de estanho suportados em sílica na reação de transesterificação e esterificação simultâneas dos óleos de soja, linhaça e pinhão manso com o metanol.

- Avaliar a estabilidade química do catalisador.

# CAPITULO II

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1 – Biodiesel

O consumo de energia pode ser tomado como um índice para medir a evolução dos padrões de conforto e da produtividade econômica das populações. O consumo crescente de energia tem propiciado o aumento da emissão de gases tóxicos, que, por sua vez, está correlacionado com os eventos sucessivos que ocasionam as alterações climáticas. Logo, há a necessidade de viabilizar mudanças neste padrão de modernização e consumo humano (PEREIRA, 2013).

As mudanças desejadas começaram a ser atribuídas somente após a crise do petróleo, na década de 1970. Assim, notou-se a necessidade de substituição dos combustíveis fósseis por alternativos, iniciado por meio de inúmeras políticas públicas. Este movimento se iniciou no Brasil, em 1975, com a criação do Proálcool - Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos e, em 1997, com a regularização do uso consciente dos recursos naturais e as atribuições econômicas da indústria de biocombustíveis na incorporação parcial ou total do biodiesel ao diesel, regida pela lei nº 9.478 de 6 de agosto do referido ano. Mais tarde, em 2005, foi regimentada a incorporação dos biocombustíveis na matriz energética no país, por meio da lei 11.097/2005, de 13 de janeiro de 2005.

Postula-se, então, segundo esta lei, que o biocombustível é “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”. Estipulou-se, ainda, nesta lei, o acréscimo da jurisdição da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que passou a fiscalizar e averiguar a qualidade dos biocombustíveis, caucionando também o abastecimento do mesmo das refinarias até as distribuidoras. Além disso, concedeu-se a adição de 2% de biodiesel ao diesel (B2) nas refinarias e distribuidoras e, no ano de 2008, este percentual se tornou obrigatório. A porcentagem de biodiesel misturado ao óleo diesel aumentou de 4% para 5%, em janeiro de 2010, por meio da Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) e da lei 11.097/2005.

Recentemente, foi para apreciação do congresso, na forma de medida provisória, o acréscimo da mistura de biodiesel ao diesel de 5% para 6%, que está prevista para ocorrer a partir de julho deste ano, sendo que em 1º de novembro esta mistura aumentará de 6% para 7%. Com esta medida o país deixa de importar 1,2 bilhões de litros de diesel por ano e, conseqüentemente, promoverá a redução da emissão de 23 milhões de toneladas de gás carbônico até 2020. Prevê-se, ainda, que cada ponto percentual a mais na mistura de biodiesel ao diesel corresponderá a 600 milhões de litros a menos na importação de óleo diesel (NALON e BORBA, 2014). Segundo o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), pretende-se alcançar 20% da mistura nos próximos anos.

O biodiesel se tornou um substituto ou complemento à demanda por óleo diesel devido às propriedades próximas entre estes compostos, permitindo assim utilização do biodiesel em motores a diesel sem mudanças significativas nestes até o teor de 20% na mistura (FERRARI et al., 2005). Observam-se características igualitárias referentes ao número de cetanos, viscosidade, calor de combustão, dentre outras características atribuídas à constituição química semelhante dos componentes (ANP, 2014a; KNOTHE et al., 2006; SANTOS et al., 2011). Logo, a viabilidade da substituição do diesel pelo biodiesel é pontual devido ao ponto de fulgor e toxicidade serem baixos, assim como o auxílio na diminuição da emissão dos gases e, conseqüentemente, do efeito estufa, podendo ser até quatro vezes mais biodegradável quando comparado ao diesel. Além

disso, apresenta-se livre de compostos sulfurados e aromáticos (KNOTHE et al., 2006, SALVADOR et al., 2009, TARIQ et al., 2012).

## **II.2 – Biodiesel no Brasil**

O Brasil, em 2012, foi considerado o terceiro maior produtor de biodiesel no mundo, atrás apenas dos Estados Unidos e da Argentina. Esta produtividade é favorecida pela heterogeneidade do solo, bem como o clima favorável, que auxilia no plantio de diversos cultivares destinados à produção de biodiesel. Outro fator intrínseco foi a instalação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que propiciou a concepção de incentivos fiscais, sendo estes direcionados para o favorecimento da agricultura familiar, promovendo o desenvolvimento de regiões de subsistência (MME, 2013).

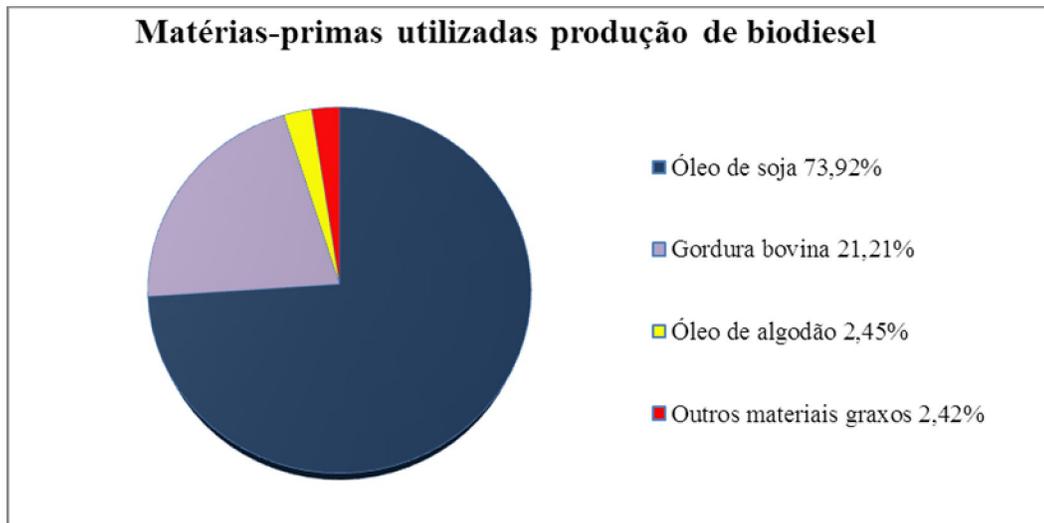
Por meio das políticas públicas a produção e a utilização do biodiesel geraram ampliação e incrementaram a estrutura agrícola, possibilitaram a utilização de coprodutos agrícolas e, ainda, apresentaram a perspectiva da redução das importações e dependência de óleo diesel importado (VIANNA et al., 2008).

Neste cenário, o Brasil tem em operação 60 plantas produtoras autorizadas de biodiesel, cuja capacidade total corresponde a 21.155,79 m<sup>3</sup>/dia. Existem 1 nova planta em construção e 4 plantas para ampliação da capacidade de produção, todas autorizadas, o que levará a um acréscimo de 1.276,72 m<sup>3</sup>/dia. Cabe mencionar, ainda, que em 2014 a capacidade instalada é de 7,6 bilhões de litros/ano (ANP, 2014c).

## **II.3 – Matérias primas**

O biodiesel pode ser obtido por meio de matérias primas que contêm em sua constituição o triacilglicerol. Este, por sua vez, pode ser encontrado nos óleos vegetais, gorduras oriundas de plantas, óleo e gorduras residuais, além de gorduras animais. A

Figura II.1 mostra as principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil, no ano de 2014 (ANP, 2014b).



**Figura II.1: Matérias primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil.**

Fonte: ANP (2014b).

Logo, considerando-se o boletim mensal de biodiesel da ANP, publicado no mês de abril de 2014, a soja ainda é a matéria-prima dominante na produção de biodiesel, enquanto a participação do sebo bovino na cesta de insumos nacionais aparece como a segunda matéria prima mais utilizada, face extensa a atividade pecuária existente no País. É ainda relevante pontuar que gorduras de frango e de suínos podem ser utilizadas como matéria prima na produção de biodiesel (ANP, 2014b).

Além da soja, utilizam-se outras espécies vegetais para a produção do biodiesel, como o girassol, o algodão, o amendoim, a mamona, o pinhão manso e o dendê. Este apresenta um rendimento em óleo sete vezes maior que o da soja, todavia, seu cultivo se dá em pequena escala (SANTANA et al., 2013).

O País tem capacidade de atender a sua demanda de biodiesel devido à possibilidade de utilização de mais de duzentas espécies de oleaginosas, além da gordura animal, para a produção de biodiesel. Aliado a isto, o Brasil detém vasta extensão territorial, diversidade de clima, flora e solos, fatores estes que proporcionam alto potencial agrícola (BENEDETTI et al., 2006).

Na Tabela II.1 é possível observar as principais matérias primas utilizadas no país para produção de biodiesel e as regiões nas quais estas estão distribuídas.

**Tabela II.1: Perfil regional de matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.**

Matéria Prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja	64,61%	67,17%	87,81%	42,86%	64,86%
Gordura Bovina	24,96%	12,60%	8,98%	52,26%	31,77%
Óleo de Algodão		20,12%	1,32%	1,89%	
Outros Materiais Graxos	10,43%		0,74%	0,62%	0,83%
Óleo de Fritura Usado		0,11%	1,08%	2,37%	0,50%
Gordura de Porco			0,07%		1,94%
Gordura de Frango					0,10%

Fonte: ANP (2014b).

No país, a região Centro-Oeste se sobressai como a maior produtora de biodiesel, seguindo a convergência de ser a maior produtora de soja (ANP, 2014b).

Ressalva-se que a escolha da matéria prima mais viável para a produção de biodiesel requer avaliações sobre sua composição química, assim como sua respectiva cadeia produtiva. É importante reconhecer a competitividade técnica, econômica e socioambiental da matéria prima. Outros fatores intrínsecos a esta escolha são o teor de óleo vegetal, a complexidade na extração do óleo, a produtividade, o ciclo de vida da espécie e a ambientação às condições locais. Sendo assim, é importante determinar os padrões de identidade e de qualidade do biodiesel oriundo desta matéria prima (RAMOS, 2014).

A soja é considerada a rainha das leguminosas, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa. Inicialmente, o óleo de soja surgiu como subproduto do processamento do farelo e tornou-se uma das líderes mundiais no

mercado de óleos vegetais. Seu custo de produção no Brasil é atualmente o mais baixo dentre os demais óleos vegetais. Apesar de apresentar um teor de óleo menor, se comparada com outras culturas, a preferência pela soja no processo de transesterificação de óleo se dá a diversos fatores tais como cadeia produtiva estruturada, tecnologias de produção maduras, ampla rede de pesquisa existente, adaptação ao cultivo em todo território nacional, rápido retorno de investimento, disponibilidade de uso de subprodutos gerados, dentre outros (FACCINI et al., 2011). Nos valores de referência da “Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes”, a acidez no óleo de soja bruto é  $\leq 2\%$  e no óleo de soja refinado  $\leq 0,3\%$  (AOCS, 1993).

Dentre as diversas matérias primas oleaginosas alternativas cultivadas no Brasil, que podem ser utilizadas para a produção de biodiesel, tem-se o óleo de linhaça e o óleo de pinhão manso. Em relação ao óleo de linhaça, este apresenta diversas características que o faz promissor na produção de monômeros, devido, entre outros, à elevada porcentagem de ácidos graxos insaturados com 18 carbonos. O óleo de linhaça apresenta coloração alaranjada e sabor levemente amargo, sendo oriundo da planta do linho, de origem asiática, pertencente à família das Lináceas (*Linum usitatissimum*). Ainda, o óleo de linhaça se caracteriza por sua composição ímpar, apresentando até 60% de ácido linolênico, dependendo da variedade da semente e das condições climáticas e de cultivo (MARTINI, 2010). Nos valores de referência da “Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes”, a acidez no óleo de linhaça é menor que 3% no caso do óleo bruto e  $\leq 0,15\%$  para óleo refinado (AOCS, 1993).

O pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*) pertence à família das Euforbiáceas, a mesma da mamona e da mandioca. Oriundo da América Central, este cultivar se adapta bem às condições climáticas em nosso país, inclusive no árido e semiárido, o que o torna promissor como fonte de renda aos agricultores destas regiões. O teor elevado de lipídeos nas sementes (25 a 40%) tornou esta oleaginosa promissora para a produção de biodiesel (PEREIRA et al., 2011). O índice de acidez deste óleo é 8,5% para óleo bruto e 0,32% para óleo neutralizado (PENHA et al., 2007).

Na tabela II.2 é apresentada a composição em ácidos graxos e massa molar dos óleos de soja, linhaça e pinhão manso. O óleo de soja, linhaça e pinhão manso tem uma composição de ácidos graxos semelhantes. Sendo a maior porcentagem de ácido linoleico presente no óleo de soja, enquanto, no óleo de linhaça o ácido linolênico e no pinhão manso é o ácido oleico.

**Tabela II.2: Composição em ácidos graxos e massa molar dos óleos de soja, pinhão manso e linhaça.**

Óleos	Massa Molar (g/mol)	Composição em ácidos graxos (% em massa)				
		Palmítico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolênico
Linhaça	869	6	4	13-37	5-23	26-58
Pinhão manso	870	14,1	2,4	43	39,6	-
Soja	875	2,3-11	2,4-6	23,5-31	49-51,5	2-10,5

Fonte: Adaptado de Faccini, et al (2011); Martini (2010); Pereira et al. (2011).

## II.4 – Métodos de produção de biodiesel

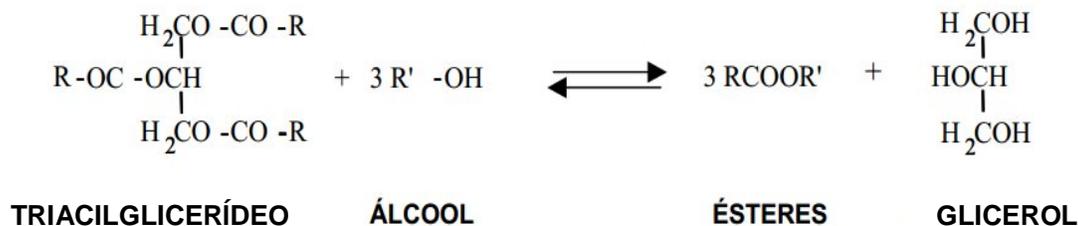
As principais transformações de óleos, gorduras ou ácidos graxos em compostos que possam ser usados como biocombustíveis são: transesterificação de triacilglicerídeos, esterificação de ácidos graxos e craqueamento térmico (KNOTHE et al., 2006, MACARIO et al., 2010).

### II.4.1 – Reação de transesterificação

A reação de transesterificação ou alcoólise ocorre entre os ésteres de triacilglicerídeos presentes nos óleos vegetais ou gorduras animais reagindo com o álcool, em presença de um catalisador, originando ésteres alquílicos, que constituem o biodiesel e o glicerol. Esta reação é reversível e tende ao equilíbrio após um determinado tempo de reação (MACARIO et al., 2010).

Ponderando a estequiometria da reação global de transesterificação têm-se três mols do álcool para um mol de triacilglicerídeo. No entanto, na reação emprega-se um excesso de álcool no meio de reação com o intuito de deslocar o equilíbrio reacional no sentido dos produtos. Isto promove um aumento no rendimento em ésteres e formação de uma fase separada de glicerol (KNOTHE et al., 2006; MENEGHETTI et al., 2013).

Na Figura II.2 é apresentado a reação clássica de transesterificação de um triacilglicerídeo com um álcool de cadeia curta.



R = grupo alquila ou CH<sub>3</sub> - ; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> -

**Figura II. 2: Reação de transesterificação.**

Fonte: KNOTHE et al. (2006).

Na reação de transesterificação, geralmente, utiliza-se o metanol e o etanol, pois apresentam menor cadeia carbônica e maior polaridade, influenciando assim na velocidade de reação. Quanto à utilização do etanol na produção de biodiesel, as taxas de reação são mais lentas em relação ao metanol. Todavia, o mesmo torna-se atrativo pela capacidade instalada de produção no país, além de apresentar baixa toxicidade (MENEGHETTI et al., 2013). Porém, usualmente utiliza-se a via metílica industrialmente, pois o metanol pode ser facilmente obtido no mercado, possui custo inferior ao etanol e apresenta cadeia carbônica menor, aferindo assim polaridade maior, levando a uma fácil separação do meio, com velocidade da reação maior. Pondera-se, ainda, que a rota etanólica pode apresentar menor rendimento em ésteres, devido à maior porcentagem de água presente no etanol, o que ocasiona a formação de emulsão na mistura dos ésteres, mono e diacilglicerídeos e os sabões, oriundos da saponificação do óleo pelo catalisador homogêneo, além da separação do glicerol no meio reacional tornar-se lenta (KNOTHE et al., 2006, OLIVEIRA et al., 2008). Os produtos formados na reação utilizando metanol e etanol são denominados ésteres metílicos de ácidos graxos (*FAMES*) e ésteres etílicos de ácidos graxos (*FAEEs*), respectivamente.

O mecanismo de reação da transesterificação possui três etapas sucessivas e reversíveis, cujos produtos são os ésteres. A reação inicia-se com o triacilglicerol reagindo com uma molécula de álcool produzindo um éster alquílico e um

diacilglicerídeo, que, posteriormente, reage e transforma-se em monoacilglicerídeo e mais um éster alquílico. Na última etapa o monoacilglicerídeo reage com uma molécula de álcool dando origem a um éster alquílico e a uma molécula de glicerol. Os diacilglicerídeos e os monoacilglicerídeos são considerados produtos intermediários (FREEDMAN et al., 1986).

Muitos parâmetros podem influenciar o rendimento em ésteres nas reações de transesterificação, tais como a atividade e a seletividade do catalisador, a temperatura, a razão molar de óleo/álcool, o tempo de reação, a velocidade de agitação, o tipo de catalisador, o tipo de álcool e a separação de fases, dentre outras. Ainda em relação aos parâmetros, quanto maior a umidade e a acidez do óleo empregado na transesterificação, menor é a conversão do óleo e rendimento em ésteres. Logo, quanto maior a umidade do óleo, maior a hidrólise do óleo e formação de sabão como produto secundário, o que ocasiona a redução da atividade catalítica (SCHUCHARDT et al., 1998).

A utilização do metanol em reação de transesterificação promove a formação de uma emulsão estável, ao contrário do etanol. A proporção molar de álcool na reação intervém tanto no rendimento em ésteres quanto no favorecimento à conversão do óleo. Considera-se que com o aumento do tempo reacional pode-se obter uma conversão maior e o mesmo se aplica em relação à temperatura da reação. Para este parâmetro, é importante analisar e respeitar a temperatura de deterioração do biodiesel e do catalisador utilizado. Obviamente, estudos devem ser realizados com o intuito de otimizar as condições reacionais, encontrando a condição ótima de reação que garanta a qualidade do biodiesel obtido. Outra questão é a velocidade de agitação do meio reacional, que propicia maior contato entre as partículas do óleo e do álcool durante a reação (SCHUCHARDT et al., 1998).

## **II.5 – Catalisadores**

A ação do catalisador na reação de transesterificação tem o objetivo de aumentar a velocidade da reação, não sendo consumido apreciavelmente durante o processo, e, assim, facilitar a obtenção dos produtos em tempo economicamente viável. Deste modo, o catalisador deveria influenciar apenas a velocidade reacional. Os custos relativos ao

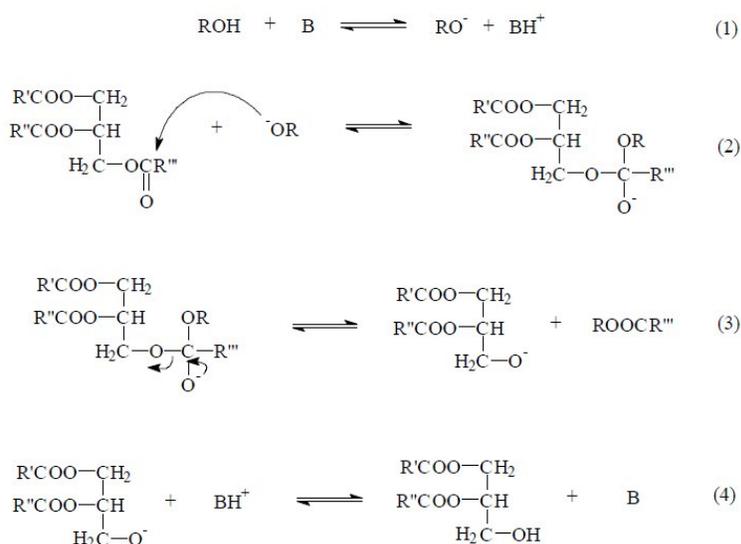
processo de purificação e separação dos produtos de reação, bem como o tratamento dos efluentes produzidos, são condicionados às características exibidas pelo catalisador utilizado na reação (ZHANG et al., 2003). Neste contexto, cabe destacar que os catalisadores básicos heterogêneos têm sua atividade catalítica degradada na presença de água. Os catalisadores bifuncionais sólidos agem tanto como base ou ácido, catalisando simultaneamente a esterificação e a transesterificação. Além disso, o catalisador heterogêneo pode ser reutilizado em outros ciclos reacionais, podendo ser separado facilmente do meio reacional (SEMWAL et al., 2011). Os catalisadores enzimáticos são promissores, pois demonstram bons rendimentos reacionais, sendo removidos facilmente, todavia, tem-se a necessidade de neutralização e lavagem do biodiesel e, além dos custos elevados, a reação ocorre mais lentamente. Por outro lado, os catalisadores homogêneos alcalinos têm baixo custo, conversão elevada e são utilizados mais comumente, porém, o catalisador precisa ser removido do meio reacional e, também, tem-se a necessidade de neutralização e lavagem do biodiesel. Os catalisadores homogêneos ácidos apresentam rendimentos em ésteres elevados. Entretanto, são associados à corrosão de equipamentos e levam a reações de transesterificação mais lentas.

A seleção do catalisador apropriado é de suma importância e depende, principalmente, da quantidade de ácidos graxos livres no óleo, da atividade, seletividade, tolerância à água e estabilidade contra a lixiviação. Também, podem ser considerados o custo de produção e o impacto ambiental causado pelo processo de fabricação (MIAO e SHANKS, 2009).

### **II.5.1 – Catálise homogênea**

A catálise homogênea se caracteriza pelo catalisador e os reagentes estarem dispersos na mesma fase na reação, como discutido anteriormente. Os catalisadores utilizados são hidróxidos de metais alcalinos, como o NaOH e o KOH, que são menos reativos quando comparados com os alcóxido metálicos. Como os hidróxidos são mais utilizados industrialmente, sabe-se que o caminho reacional passa pelo ataque nucleofílico do alcóxido na carbonila do acilglicerol para produzir o éster correspondente. O íon alcóxido é produzido pelo ataque do hidróxido ao álcool.

Todavia, esta reação de produção do alcóxido pode ocasionar a formação de água, causando, desta forma, reações secundárias de saponificação ou hidrólise, durante a produção de biodiesel. Logo, utilizam-se os hidróxidos de sódio e potássio dissolvidos no álcool reagente ou alcóxido metálicos diretamente na reação, com o intuito de propiciar melhores rendimentos (SCHUCHARDT et al., 1998; MIAO e SHANKS, 2009). Na Figura II.3 é apresentado o mecanismo envolvido em uma reação de transesterificação via catálise homogênea básica.

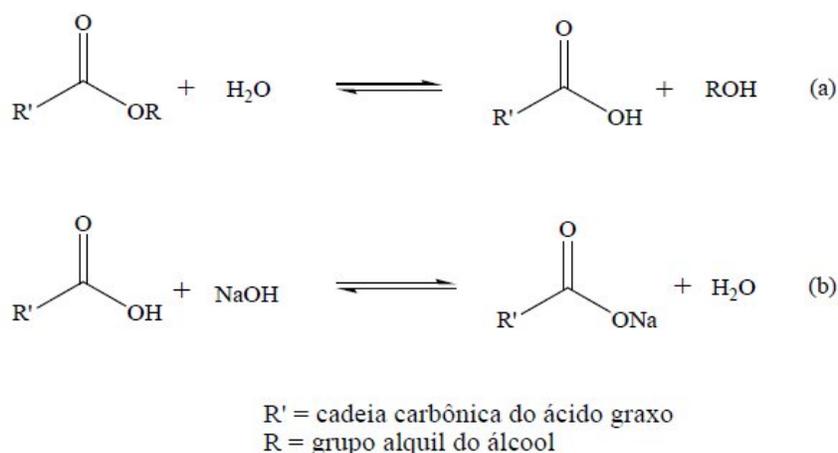


**Figura II. 3: Mecanismo de transesterificação de óleos vegetais via catálise básica homogênea.**

Fonte: SCHUCHARDT et al. (1998).

Considerando o mecanismo reacional apresentado na Figura II.3, na primeira etapa tem-se a reação do álcool com o catalisador básico, gerando um alcóxido e protonando o catalisador (etapa 1). O intermediário tetraédrico é produzido a partir de um ataque nucleofílico do alcóxido no grupo acila do triacilglicerol (etapa 2), em que são gerados o éster aquílico e o alcóxido correspondente do diacilglicerídeo (etapa 3). O catalisador então é desprotonado e regenera-se as espécies ativas (etapa 4). Este, por sua vez, está ativo para reagir com outra molécula de álcool, principiando outro ciclo catalítico. O mecanismo proposto se aplica, da mesma forma, à conversão dos diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos, para originar a mistura de ésteres aquílicos e glicerol (SCHUCHARDT et al., 1998).

Como discutido anteriormente, a presença de água no meio reacional pode ocasionar a hidrólise dos monoésteres e, conseqüentemente, torna-se maior a probabilidade de formação de emulsões, ocasionando assim uma redução no rendimento em ésteres e dificuldade de purificação dos produtos de reação. Portanto, há a necessidade de utilização de um óleo, cuja composição apresente baixo teor de umidade. O baixo teor de umidade favorece a reação, pois o óleo com esta característica evita o consumo de catalisador, que leva à produção de sabões e redução da conversão e rendimento em ésteres. A Figura II.4 apresenta o mecanismo envolvido em uma reação de hidrólise e saponificação de ácidos graxos.



**Figura II. 4: (a) Reação de hidrólise de ácidos graxos; (b) Reação de saponificação de ácidos graxos.**

Fonte: SCHUCHARDT et al. (1998).

Aos óleos que apresentam alto índice de acidez são empregados catalisadores ácidos, como o ácido sulfúrico. Todavia, estas reações são mais lentas, necessitando de temperatura e tempo reacional, elevados (CORDEIRO et al., 2011).

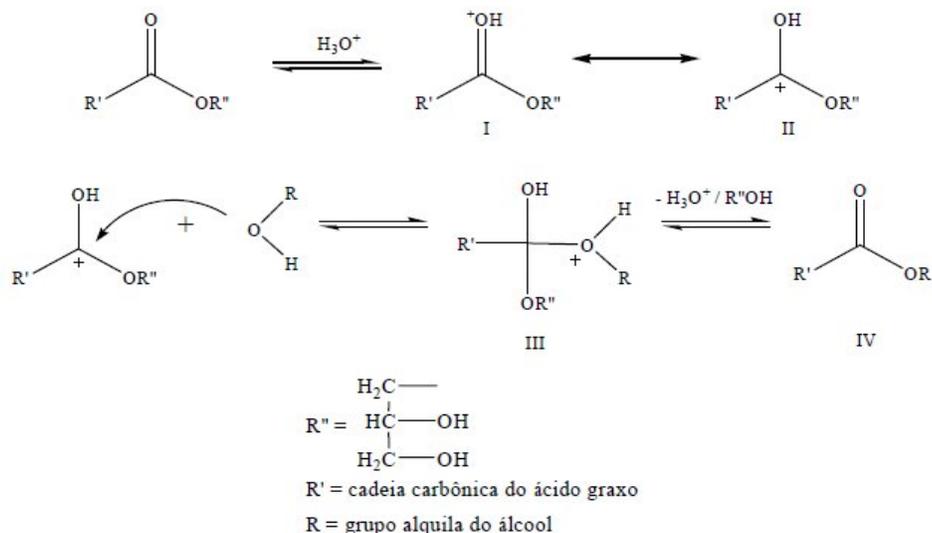
## II.5.2 – Catálise heterogênea

A catálise heterogênea ocorre quando o catalisador está numa fase diferente dos reagentes e produtos (CHOUHAN e SARMA, 2011). Os catalisadores heterogêneos ácidos utilizados na reação de transesterificação possibilitam o emprego de matérias

primas de menor qualidade, com índice de acidez mais elevado, levam a uma facilidade de separação do catalisador do meio reacional e acarretam menor uso de água durante o processo de purificação dos produtos, também, minimizam os problemas de corrosão e os impactos ambientais do processo (SARMA et al., 2008).

Alguns exemplos de catalisadores heterogêneos básicos aplicados em reações de transesterificação são o óxido de cálcio (CaO) e óxidos mistos, que utilizam  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2$  como suportes (CORDEIRO et al., 2011). Muitos catalisadores heterogêneos ácidos têm sido estudados e as pesquisas vêm sendo realizadas almejando sistemas catalíticos mais eficientes. Alguns exemplos são os óxidos metálicos sulfatados, entretanto, há a probabilidade das espécies de sulfato ser lixiviadas para o meio reacional. Além destes catalisadores, os óxidos de metais de transição também têm sido estudados, pois apresentam uma forte superfície ácida, como é o caso dos óxidos de titânio, zircônio, zinco e os complexos de estanho (ABREU et al., 2004; GARCIA et al., 2008; COSTA, 2012).

Uma proposta de mecanismo envolvido na catálise ácida heterogênea pode ser observada na Figura II.5. Este mecanismo se estende a mono e diacilglicerídeos. Sendo assim, ocorre inicialmente a protonação do carbono da carbonila do éster reagente, gerando um carbocátion (etapa II). Após um ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila, presente na molécula do álcool, ocorre a formação de um intermediário tetraédrico (etapa III). Isto ocasiona a eliminação do glicerol, para formar um éster novo (etapa IV), ocasionando a regeneração do próton ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Além disso, considera-se que a presença da água na reação com carbocátion (etapa II) pode gerar os ácidos carboxílicos. Logo, é preciso que na catálise heterogênea ácida, assim como na catalise básica, ocorra a ausência de água evitando assim a formação competitiva dos ácidos carboxílicos (SCHUCHARDT et al., 1998).



**Figura II. 5: Mecanismo de transesterificação de óleo vegetais via catálise heterogênea ácida.**

Fonte: SCHUCHARDT et al. (1998).

Abordando o conceito de acidez e basicidade de Brønsted e Lowry, o ácido caracteriza-se por ser um doador do próton, enquanto a base por receber um próton, independente da natureza do solvente. Todavia, este modelo é restrito, porque não pondera as reações entre ácidos e bases sem a transferência de prótons. No entanto, esta restrição foi remediada na acepção de Lewis, que postulou que um ácido atua como receptor de um par de elétrons e a base atua como um doador de um par de elétrons (MORENO e KRISHNASWAMY, 2009). Levando-se isso em consideração, vários catalisadores heterogêneos estão sendo amplamente pesquisados para a síntese de biodiesel, sendo os ácidos e bases de Lewis os de maior destaque, pois não permitem a lixiviação das espécies ativas para o meio com facilidade e são reciclados com maior eficiência (YELWANDE et al. 2012a).

Uma estratégia aplicada em reações de esterificação e transesterificação de óleos vegetais com alto teor ácido foi realizar inicialmente a esterificação dos ácidos graxos livres por meio da catálise ácida, seguida de transesterificação de triacilglicerídeos em meio alcalino (SUAREZ et al., 2007). Os catalisadores heterogêneos ácidos, com sítios ácidos de Lewis, apresentam um bom potencial catalítico frente a óleos que contêm alto teor de ácidos graxos livres, como o óleo de soja não refinado, sendo capazes de realizar

as reações de esterificação e transesterificação simultaneamente (KULKARNI e DALAI, 2006, FURUTA et al., 2004).

Catalisadores heterogêneos, como é o caso dos óxidos de estanho suportados em sílica, que apresentam sítios ácidos de Lewis estão sendo empregados em reações de transesterificação. Considerando-se ainda que se tem intensificado os estudos de catalisadores heterogêneos, cuja finalidade visa atenuar o custo reacional, diminuir os resíduos e tornar a separação do catalisador do meio reacional mais eficiente, logo, o óxido de estanho suportado em sílica é de amplo interesse, sendo, portanto, descrito mais detalhadamente a seguir.

## II.6 - Óxidos de estanho como catalisadores heterogêneos

O estanho (Sn) é um elemento não ferroso, metálico, maleável, não se oxida naturalmente com o ar e resistente à corrosão. Este elemento pode ser obtido a partir do minério cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ). O estanho é muito útil no revestimento de chapas de aço, na fabricação de embalagens, pois sua forma metálica é quimicamente inerte, sendo utilizado na formação de ligas com outros metais (cobre e o chumbo). Pode-se empregá-lo, ainda, como pesticida (hidróxido de trifenil estanho), em revestimento e acabamento da lataria, telhas, correntes, âncoras, entre outros (BENVENUTTI, 2009).

O estanho apresenta dois estados de oxidação, o  $\text{Sn}^{2+}$  (estanosos), encontrado em compostos inorgânicos, e  $\text{Sn}^{4+}$  (estânicos), encontrado nos compostos organoestânicos. Os catalisadores de  $\text{Sn}^{4+}$  apresentam efeito catalítico diferenciado dos catalisadores de  $\text{Sn}^{2+}$ , em relação ao balanço das diferentes reações laterais que podem acontecer (SCHUCHARDT et al., 1998). Os compostos de estanho têm sido aplicados como catalisadores em várias reações, tais como esterificação, transesterificação e policondensação, de modo a obter polímeros e outros insumos químicos (FERREIRA et al., 2007; LEE et al., 2003; SERRA et al., 2011; SIDDARAMAIAH, 2004).

Costa e colaboradores (2012) avaliaram a atividade do óxido de estanho IV suportado em zircônia ( $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$ ), como catalisador heterogêneo na reação de esterificação do ácido oleico. Os parâmetros reacionais utilizados foram: razão metanol: ácido oleico de 6:1, 3% de catalisador e 120 °C, durante três horas de reação. Nestas

condições, os pesquisadores obtiveram 71% de rendimento em ésteres na reação de esterificação. Isto pode ser explicado devido à lixiviação das espécies de estanho estar associada à interação do catalisador com o álcool metílico (substância polar), possibilitando a interação com o sólido, o que provoca a migração do estanho para o meio reacional.

Brito e colaboradores (2012) sintetizaram dois complexos a base de estanho IV, sendo estes o diundecanoato de dibutilestanho  $(C_4H_9)_2Sn(C_{11}H_{19}O_2)_2$  e undecanoato de tributilestanho  $(C_4H_9)_3Sn(C_{11}H_{19}O_2)$ . Estes catalisadores foram avaliados em reações de esterificação entre ácidos graxos de soja e metanol nas temperaturas de 120 °C, 140 °C e 160 °C. Os rendimentos em ésteres metílicos obtidos com estes dois complexos foram comparados ao catalisador dibutildilaurato de estanho  $(C_4H_9)_2Sn(C_{12}H_{23}O_2)_2$ . Assim, pode-se observar que os catalisadores  $(C_4H_9)_2Sn(C_{11}H_{19}O_2)_2$  e  $(C_4H_9)_3Sn(C_{11}H_{19}O_2)$  exibem uma atividade catalítica com resultados ligeiramente superiores ao catalisador padrão  $(C_4H_9)_2Sn(C_{12}H_{23}O_2)_2$  na reação de esterificação. Foi verificado, ainda, que o aumento da temperatura reacional influenciou positivamente no rendimento em ésteres metílicos de ácidos graxos.

Os compostos de  $Sn^{+4}$  provaram ser ativos para a metanólise do óleo de soja refinado (SILVA et al., 2011). A proposta deste trabalho foi investigar a atividade catalítica do dibutildiundecanoato de estanho (IV), utilizando 1 a 4 horas de reação, 120 °C e 150 °C e agitação magnética constante de 1000 rpm. Obteve-se um rendimento em ésteres de 60%. Verificou-se que o aumento da temperatura e do tempo reacional propiciou uma elevação no rendimento em ésteres. Conclui-se que os complexos a base de estanho (IV) se mostraram promissores para a reação de transesterificação.

Muitos métodos são utilizados na síntese de catalisadores suportados. As partículas são preparadas utilizando métodos químicos, tais como co-precipitação, síntese hidrotérmica, sol-gel e gel de combustão.

O método sol-gel utiliza como precursores sais inorgânicos ou alcóxidos. Este método principia-se pela concepção de uma suspensão coloidal, oriunda da dissolução do precursor, denominada sol, constituída por partículas com proporções entre 1 a 100 nm. Por meio de reações de hidrólise e condensação ocorre a formação do gel, em que um líquido completa os poros de uma rede sólida. Com a finalização das reações de condensação, forma-se uma estrutura inorgânica ramificada oriunda do aumento progressivo do tamanho do complexo inicial. Consequentemente, formam-se

aglomerados que estabelecem esta estrutura ramificada, oriunda das reações de hidrólise e condensação, que realizam ligações com partículas de sol ou aglomerados isolados unificando a estrutura. Quando todo o volume do recipiente é preenchido pela estrutura inorgânica forma-se o gel, neste momento ocorre o ponto de gelificação (YE et al., 2011, GONZALEZ et al., 1997). Finalmente, realiza-se a secagem do sólido obtido (gel) para promover a retirada da fase líquida (água e resíduos orgânicos) e o envelhecimento do gel que propicia a elevação das ligações cruzadas na estrutura. Realiza-se, ainda, a calcinação que ocasiona a volatilização do solvente, reações de desidroxilação e a dessorção de água e de resíduos orgânicos. Logo, as condições de secagem e calcinação podem efetivar mudanças estruturais não desejadas no gel (YE et al., 2011; ZHANG e GAO, 2004; GONZALEZ et al., 1997).

Deste modo, o método sol-gel permite uma distribuição homogênea do óxido de estanho na matriz de sílica, o que resulta em catalisadores com elevada área específica. Além disso, os óxidos mistos formados comumente oferecem uma maior acidez quando confrontados com óxidos puros (CARDOSO et al., 2004). O processo de dispersão de nanopartículas na matriz de sílica é fundamental, tanto na preparação, quanto no processo de catálise. Portanto, este método apresenta inúmeras vantagens, como a baixa temperatura de processamento e homogeneidade dos produtos, a pureza química obtida dos mesmos, a formação de materiais mesoporosos e o controle estrutural (MOSHFEGH, 2009).

Os óxidos de estanho suportados em sílica têm apresentado grande área específica e alta estabilidade térmica, que são propriedades características de um material mesoporoso. Estes catalisadores estão sendo utilizados nas reações de esterificação, transesterificação, na reação redox de desidrogenação do propano, na oxidação de CO e hidrogenação de nitratos. Além disso, são aplicados em dispositivos de armazenamento de energia, sorção e nanodispositivos (LIU et al., 2006, PARK et al. 2008, CARDOSO e SILVA, 2013).

### II.6.1 - Catalisadores de óxido de estanho suportado em sílica

A utilização de nanocristais de óxido de estanho, homogeneamente dispersos ao longo da matriz de sílica amorfa, por meio do processo sol-gel, é abordada por Wu e colaboradores (2009). Estes autores utilizaram como precursores o  $\text{Sn}(\text{OR})_4$  e geraram óxidos mistos  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  nano-estruturados. Com o intuito de controlar a hidrólise e a condensação do estanho e do silício alcóxidos misturados nas soluções alcoólicas foram adicionados ácidos fortes (HCl e  $\text{HNO}_3$ ). Os resultados mostraram que pode-se obter até 50% do precursor de óxido de estanho, sem modificação significativa na rede de gel de sílica. Já para o sistema catalisado por  $\text{HNO}_3$ , os géis obtidos foram bifásicos e apresentaram regiões ricas em estanho, dispersas aleatoriamente na rede de sílica. Constatou-se, ainda, que altas temperaturas induzem a cristalização das regiões ricas em estanho e a formação de cristais de óxido com um tamanho nanométrico.

Lam e Lee (2011) estudaram a transesterificação de óleo de cozinha usado, reagindo este com uma mistura de metanol em etanol, na razão molar metanol:etanol:óleo de 9:6:1, na presença do catalisador  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ . As condições reacionais utilizadas foram 150 °C, 6% de catalisador e 1 hora de reação. Assim, obteve-se um rendimento em ésteres de 81,4%. Concluiu-se que a mistura de metanol e etanol pode trazer efeitos positivos na reação de transesterificação. Constatou-se, ainda, que o catalisador  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$  é capaz de catalisar reações de esterificação e transesterificação simultaneamente, sem produzir sabão.

Yelwande e colaboradores (2012 a) utilizaram o processo sol-gel na síntese do catalisador  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ , cujo precursor foi o tetracloroeto de estanho. Este catalisador foi utilizado na síntese de 2-Arilbenzotiazol, sendo as condições reacionais de 113 a 115 °C, 70 minutos e 15% de  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ . Os resultados mostraram que foi possível reutilizar o catalisador por três ciclos reacionais, sem perda de atividade catalítica. Obteve-se um rendimento de 93% de derivados de 2-Arilbenzotiazol.

Yelwande e colaboradores (2012 b) estudaram a influência da quantidade de catalisador  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  na reação de ciclo condensação da 2-amino-3-cianopiridinas. Os precursores empregados na síntese dos catalisadores sol-gel foram o tetraetilortossilicato (TEOS) e o cloreto de estanho (IV). Os resultados mostraram que 15% de  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  foi a quantidade que levou ao rendimento em produtos mais alto, alcançando 91%,

utilizando etanol como solvente. Também verificou-se que a capacidade de reuso deste catalisador misto e constatou-se que o mesmo pode ser reutilizado por três ciclos reacionais sem perda significativa da sua atividade inicial. Além disso, pode-se notar que o procedimento experimental é simples, de baixa toxicidade e fácil recuperação do catalisador SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Xie e colaboradores (2012) estudaram a reação de transesterificação do óleo de soja, empregado o catalisador SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> para a produção de biodiesel. Estudou-se a influência da temperatura de calcinação na síntese do SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, assim como o efeito do teor de fase ativa e a quantidade de catalisador na reação. Constatou-se que o catalisador com 8% de Sn, calcinado a 600 °C, após 5 horas de reação, na razão molar metanol:óleo de 24:1, com 5% de catalisador apresentou a melhor atividade catalítica, cujo rendimento em ésteres metílicos foi de 81,7%. Observou-se, também, que a água não influenciou de forma significativa na atividade catalítica para a transesterificação e o catalisador pode ser recuperado e reutilizado por quatro ciclos reacionais, sem perda da atividade catalítica.

Observa-se, através desta fundamentação teórica, que os catalisadores SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> são mesoporosos, na maioria dos trabalhos abordados, independente do precursor utilizado e do método de síntese. Na Tabela II.3 encontra-se uma síntese da fundamentação teórica deste tópico II.6.1, que menciona as características dos catalisadores SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

**Tabela II.3: Síntese da fundamentação teórica referente os catalisadores SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.**

<b>Autores</b>	<b>Precusores utilizados na síntese de SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub></b>	<b>Tamanho da partícula (nm)</b>	<b>Método de síntese</b>
Yelwande et al. (2012a,b)	SnCl <sub>4</sub>	25-27	Sol-gel
Wu et al. (2009)	Sn(OR) <sub>4</sub>	3,5-5,9	Sol-gel
Xie et al. (2012)	Dibutil estanho dilaurato	2-12. 10 <sup>-3</sup>	Impregnação

## **II.7 - Caracterização de catalisadores sólidos**

Na caracterização do óxido de estanho suportado em sílica ( $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ ), empregando-o como catalisador heterogêneo, é fundamental ter ciência das características do material e também examinar os tipos de interações existentes. As técnicas empregadas permitem a identificação das propriedades existentes no composto pesquisado. Os cristais constituintes do catalisador  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  detêm uma dimensão nanométrica e uma variabilidade das suas formas e ordem estrutural. Isso requer o emprego de várias técnicas para identificação, caracterização e quantificação (YELWANDE et al., 2012a). As técnicas usadas no desenvolvimento do trabalho são apresentadas a seguir.

### **II.7.1 - Difractometria de raios X (DRX)**

O tipo de caracterização de um composto está fortemente relacionado com suas propriedades. Assim, a difratometria é largamente empregada na identificação e quantificação das fases cristalinas presentes no sólido estudado. Isto ocorre porque cada espécie química pode ser constituída por estruturas cristalinas puras ou por misturas, cada qual com arranjo cristalino distinto, levando a um padrão de difração específico para cada fase presente (SMITH, 1998).

Sabe-se que esta técnica tem como base a lei de Bragg e permite identificar a estrutura dos sólidos cristalinos por meio da posição angular dos picos, que, por sua vez, estas dependem das fases cristalinas características da amostra. A intensidade dos picos de difração de raios X é relacionada com a ocorrência e quantidade de cada fase cristalina presente na amostra. A largura dos picos está relacionada ao tamanho do cristalito, com as distorções de rede e com a ótica do difratômetro de raios X utilizado nas medidas (SCHMAL, 2011).

### **II.7.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para avaliação microestrutural de materiais sólidos, produzindo imagens de alta resolução de sua superfície. Esta técnica possibilita uma excelente profundidade de foco, permitindo aumentos significativos de superfícies irregulares das amostras sólidas analisadas, visualização da morfologia e alterações sucedidas em tratamentos realizados na amostra. Esta técnica obtém imagens digitais de alta resolução de aspecto tridimensional, contraste químico, borda ou contorno de grãos e caracterização de macroporosidade inter e intragranular (DEDAVID et al., 2007).

### **II.7.3 - Análise térmica diferencial (ATD)**

A análise térmica diferencial caracteriza-se pela diferença de temperatura entre a amostra e a substância de referência térmica inerte, sendo estas submetidas a uma programação controlada de temperatura. Assim, registram-se as diferenças de temperatura, durante o processo de aquecimento da amostra em uma atmosfera específica, entre a amostra analisada e a referência. Com o aumento da temperatura durante a rampa de aquecimento, ocorrem mudanças físicas na amostra, como solidificação, colapso da estrutura, fusão e cristalização, que são representadas sob a forma de picos, devido a processos endotérmicos ou exotérmicos. A oscilação na capacidade calorífica da amostra é observada por meio de um deslocamento da linha base. Esta técnica é aplicada para identificar a temperatura inicial dos procedimentos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como reversível ou irreversível, exotérmico ou endotérmico, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, sendo importante na determinação de diagramas de fase (OLIVEIRA et al., 2011).

## II.7.4 – Fisissorção de nitrogênio

O modelo de isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é empregado na determinação da área específica, volume e diâmetros médios dos poros. Este método é um modelo matemático utilizado para descrever a adsorção física, que usa dados referentes à adsorção de um gás, comumente nitrogênio, sobre uma superfície sólida. A adsorção física ocorre devido a forças de interação molecular fracas entre o adsorvato, neste caso do nitrogênio, e adsorvente, neste caso o catalisador, na superfície da amostra (CESSA, 2009).

As isotermas de adsorção relacionam a quantidade de material adsorvido em relação à pressão parcial. A pressão relativa do sistema é dada por  $P/P_0$ , em que  $P$  é a pressão em estado de equilíbrio e  $P_0$  é a pressão de saturação do sistema. É impossível prever a forma da isoterma para um dado sistema, mas observa-se que algumas formas estão sempre associadas com um adsorvente particular ou com as propriedades do adsorvato (SCHEER et al., 2005). Assim, de acordo com a IUPAC, existem seis tipos de isotermas, conforme mostradas na Figura II.6.

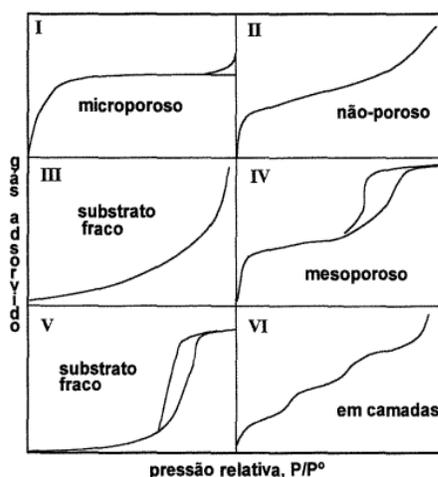


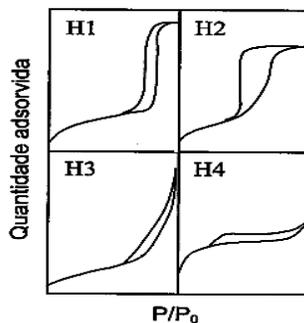
Figura II. 6: Classificação das isotermas pela IUPAC.

Fonte: SCHEER et al. (2005).

Considerando as isotermas de adsorção em fase gasosa apresentadas na Figura II.6, a isoterma do tipo I é característica de adsorventes microporosos. Nestes, há um

limite de saturação definido correspondendo ao completo preenchimento do microporos. A isoterma do tipo II mostra como seria a adsorção sobre um material não poroso. Quando as moléculas do meio têm uma força coesiva muito forte, tem-se a isoterma do tipo III, para materiais não porosos, e tipo V, para materiais porosos. A isoterma do tipo IV, com histerese, é característica de sólidos mesoporosos, enquanto a isoterma do tipo VI demonstra uma adsorção em superfície uniforme com formação de multicamada (SCHEER et al., 2005).

O fenômeno da histerese está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Estas estruturas apresentam poros e partículas com dimensões variadas e, assim, apresentam histereses de diferentes formas (GREGG e SING, 1982). As histereses são classificadas em quatro tipos, os quais são apresentados na Figura II.7.



**Figura II. 7: Histereses características de materiais mesoporosos.**

Fonte: CALVETE et al. (2009).

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros (GREGG e SING, 1982). Segundo a IUPAC, as histereses são classificadas em quatro tipos: a tipo 1 caracteriza-se por poros regulares, de forma cilíndrica e/ou poliédrico com extremidades abertas; enquanto, a tipo 2 apresenta poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, procedendo numa morfologia irregular; a tipo 3 tem poros com forma de cunha, cones e/ou placas paralelas; e finalmente, a tipo 4 que acontece em sólidos sendo o raio do poro menor que as extensões da molécula do adsorbato e sua morfologia não é determinada (ROUQUEROL et al., 1999; CALVETE et al., 2009):

### **II.7.5 - Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (TPD – NH<sub>3</sub>)**

O método de dessorção de amônia a temperatura programada consiste na saturação da superfície de um sólido com uma molécula sonda, no caso a amônia, uma molécula com caráter básico, e a sua dessorção frente ao aquecimento do sólido utilizando uma rampa de aquecimento no processo. Assim, primeiramente, o sólido adsorve um excesso de amônia e, depois da evacuação com um gás inerte, em condições estipuladas, remove-se a amônia adsorvida fisicamente, ocasionando assim a permanência apenas das moléculas de amônia quimicamente adsorvida na superfície do catalisador ácido (SCHMAL, 2011). Então, registra-se a quantidade de molécula sonda dessorvida em função da temperatura, que pode ser utilizada para determinação da quantidade de sítios ácidos de um sólido e sua distribuição de força ácida.

### **II.8 - Estabilidade à lixiviação dos catalisadores**

Os catalisadores heterogêneos em relação aos homogêneos podem ser facilmente separados do meio reacional. Logo, a possibilidade de reutilização dos catalisadores heterogêneos é de amplo valor econômico, industrial e ambiental. Define-se a possibilidade de reutilização de catalisador pela estabilidade que a espécie química ativa presente no sólido deve demonstrar durante consecutivas reações, sem detrimento da atividade catalítica. A lixiviação é comumente relacionada com a migração do componente ativo do catalisador para o meio reacional, constituída pela fase de produtos e reagente, podendo, assim, prejudicar a reutilização, a sustentabilidade ambiental e, ainda, causar a desativação do catalisador (ABREU et al., 2004; CARDOSO e SILVA, 2013). Portanto, a estabilidade frente à lixiviação das espécies ativas do catalisador pode ser determinada realizando-se a lavagem do catalisador com um determinado solvente, geralmente presente no meio reacional, em extrator sohxlet, na temperatura e tempo, reacional. Ao final deste período de tempo, pode-se analisar se houve a lixiviação da fase ativa para o meio reacional.

## II.9 - Considerações sobre o trabalho

A fundamentação teórica e a revisão da bibliográfica demonstram a importância de estudos que visam a obter novos processos de produção de biodiesel. Particularmente para os catalisadores de estanho suportados em sílica, existem poucos trabalhos publicados na literatura referente a sua utilização com óleos ácidos, no entanto, os resultados obtidos para este tipo de catalisador suportado em são promissores, com elevados rendimentos em ésteres na transesterificação, área específica elevada, assim como quantidade de sítios ácidos elevado. Desta forma, pretende-se com este trabalho, sintetizar e caracterizar catalisadores a base de  $\text{Sn}^{4+}$  suportado em sílica, preparados via método sol-gel, avaliando seu potencial para esterificar e transesterificar simultaneamente óleos vegetais de diferente acidez.

# CAPÍTULO III

## MATERIAIS E MÉTODOS

### III.1 – Reagentes

Os experimentos relacionados a esta dissertação foram realizados com a utilização dos reagentes e solventes apresentados na Tabela III.1. Os óleos foram usados sem qualquer tratamento prévio e obtidos do Grupo de Catálise e Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná - UFPR (GCatProBio) e do grupo do Laboratório de Catálise e Biodiesel (LCHBio) da Universidade Estadual de Maringá-UEM desenvolvia pesquisas com estes dois óleos

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

Reagente	Pureza	Marca/Procedência
Metanol	> 99,8 %	Sigma Aldrich
Tetracloro de estanho IV pentahidratado	98 %	Sigma Aldrich
Tetraetilortossilicato	98 %	Aldrich
Óleo de soja	Refinado tipo 1	Liza
Óleo de linhaça	Bruto	Região do oeste do Paraná
Óleo de pinhão manso	Bruto	Região do oeste do Paraná
Hidróxido de amônio	28-30%	Sigma Aldrich
Ácido nítrico	68%	Vetec
Etanol	95%	Alphatec

### III.2 - Síntese dos Catalisadores

Na Figura III.1 é possível observar um fluxograma com uma síntese da metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho de dissertação.

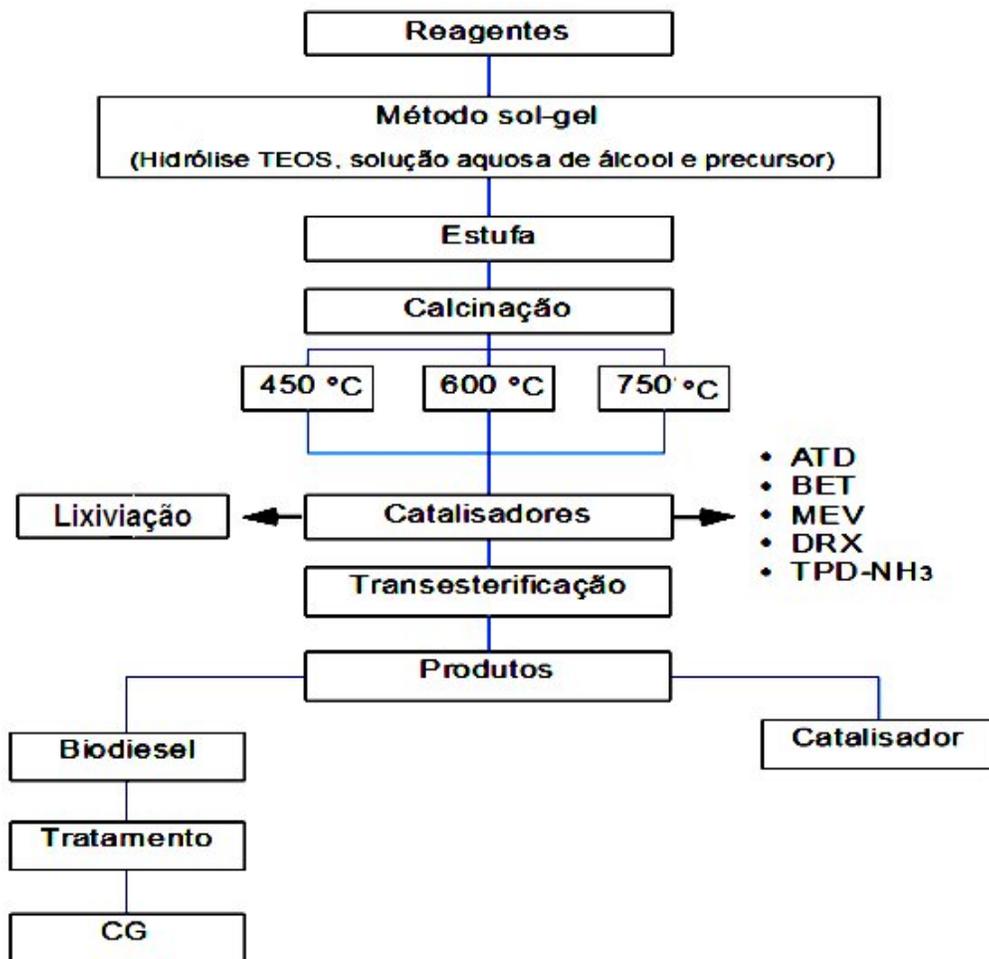


Figura III. 2: Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho.

Os catalisadores foram preparados a partir de duas soluções. A preparação de uma solução A iniciou pela hidrólise do tetraetilortosilicato 98 % - Aldrich (TEOS), em solução aquosa contendo álcool 95% - Alphatec (TEOS/etanol/água numa razão molar de 1/4/18). A água utilizada na síntese foi destilada e posteriormente deionizada. Esta solução, sob agitação constante, teve o pH ajustado com solução aquosa de ácido nítrico

30% ( $\text{HNO}_3$ ), gota a gota, até atingir pH 2. A mistura foi mantida sob agitação constante durante 100 minutos.

A solução B foi preparada a partir da dissolução do cloreto de estanho IV pentahidratado ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), com pureza de 98%, marca Sigma Aldrich, em solução aquosa de etanol, sendo que a razão molar  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /etanol/água utilizada foi de 1/2/8. Com auxílio de um agitador magnético, foi adicionada uma solução aquosa de hidróxido de amônio 30%, gota a gota, até atingir pH 4-5. A solução B (sol de  $\text{SnO}_2$ ) obtida foi adicionada à solução A (sol de  $\text{SiO}_2$ ), que estava alocada no balão reacional, na proporção em massa  $\text{SnO}_2$ : $\text{SiO}_2$  de 13:10, respectivamente, logo a relação mássica do Sn/Si é igual a 2,2. A mistura coloidal resultante da junção das soluções A e B foi mantida sob agitação constante, durante 30 minutos.

Posteriormente, a mistura coloidal foi selada num material de vidro e gelificada em estufa a 50 °C, durante 3 dias. O gel ainda molhado foi aquecido e mantido, por 5 dias, em estufa a 120 °C. Em seguida, o gel resultante foi lentamente aquecido de 50 a 90 °C em evaporador rotativo, proporcionando, assim, a formação de um gel seco. Este gel foi retirado do balão reacional e consecutivamente desaglomerado em almofariz até passagem em peneira Tyler, com malha de 63  $\mu\text{m}$ . Finalmente, cada gel peneirado obtido foi calcinado, gerando assim os catalisadores. A calcinação destes foi realizada em mufla nas temperaturas 450 °C, 600 °C e 750 °C, durante 270 minutos respectivamente. O catalisador  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  obtido via rota sol-gel, após calcinação, gerou três amostras, que foram denominados conforme sua temperatura de calcinação: catalisador 450, catalisador 600 e catalisador 750.

Os catalisadores de estanhos suportados em sílica calcinados foram caracterizados, com o intuito de averiguar o efeito da temperatura de calcinação comparando com a literatura, por diferentes técnicas analíticas, tais como: difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise térmica diferencial (DTA), fisissorção de  $\text{N}_2$  e dessorção de amônia a temperatura programada (TPD- $\text{NH}_3$ ).

### III.3 - Caracterização dos catalisadores obtidos

#### III.3.1 – Difractometria de raios X (DRX)

A análise de difração de raios X foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nos catalisadores de SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinados, comparando com um padrão disponível no banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), ficha nº 41-1445, para a fase cassiterita. Assim, a análise de difração de raio X dos catalisadores SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinados (catalisador 450, catalisador 600 e catalisador 750) foi realizada em equipamento Shimadzu-XRD6000, no intervalo de  $5 < 2\theta < 80$ , com radiação K $\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,54056$  nm, 40 kV, 30 mA), filtro de níquel e velocidade de 0,5°/min.

#### III.3.2 – Fissiorção de N<sub>2</sub>

A determinação da área específica, do volume e diâmetro médio de poros das amostras dos catalisadores SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinados foram obtidas a partir das isotermas de fissiorção de nitrogênio a temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C) obtidas utilizando-se um equipamento Quantachrome Co. (Nova-2000). Antes da análise, os catalisadores 450, 600 e 750 cuja massa foi correspondente a 0,1585g, 0,0389g e 0,0137g, respectivamente, as quais foram tratadas, sob vácuo, a 200 °C, por 4 horas. As áreas específicas das amostras estudadas foram determinadas pela equação BET utilizando-se os dados de volume adsorvido para  $p/p_0 \leq 0,35$ .

#### III.3.3 - Análise térmica diferencial (ATD)

A análise térmica diferencial foi empregada na avaliação do perfil térmico de deterioração dos materiais, assim como, a constituição química dos mesmos (GOMES, 1986). A análise térmica diferencial dos catalisadores estudados foi realizada em um

equipamento Setsys, modelo 1750; em atmosfera de ar sintético, utilizando-se uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , na faixa de temperatura de 30 a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , empregando-se um padrão de alumina como referência.

### **III.3.4 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

O método de microscopia eletrônica de varredura possibilita o estudo dos cristais individuais presentes, visualiza-se a topografia da superfície e contorno dos grãos. Sendo assim, analisou-se a morfologia das partículas dos catalisadores  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  calcinados. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura, FEI Quanta 440, o porta amostra de alumínio, a amostra em pó dispersa em etanol com posterior secagem e recobrimento com ouro.

### **III.3.5 - Dessorção a Temperatura Programada de Amônia (TPD – $\text{NH}_3$ )**

A dessorção a temperatura programada de amônia foi realizada para determinação da acidez total e distribuição de força ácida dos catalisadores estudados. As análises de TPD- $\text{NH}_3$  foram realizadas utilizando-se um equipamento Quantachrome Instruments, modelo Chembet-3000. Primeiramente, pesaram-se entre 100 e 200 mg de amostra, que foi pré-tratada termicamente no reator a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante 1 hora, sob uma corrente de  $90\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  de nitrogênio. A amostra foi resfriada a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e, em seguida, realizou-se a adsorção de amônia a partir de uma mistura de 5%  $\text{NH}_3$  em  $\text{N}_2$  ( $90\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ), a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por um período de 30 minutos. Posteriormente, realizou-se a purga da amostra saturada, também a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por 2 horas, utilizando uma corrente de  $90\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  de nitrogênio, para a retirada da amônia fisissorvida. Finalmente, realizou-se a dessorção da amônia quimicamente adsorvida, com o aumento linear da temperatura, utilizando uma rampa de aquecimento de  $10\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ , na faixa de temperatura de 100 a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A amônia desorvida durante o processo foi quantificada, o que permitiu a determinação da acidez total das amostras.

### **III.4 – Avaliação Catalítica Frente à Reação de Transesterificação**

As reações de transesterificação foram realizadas em reator batelada, contendo manômetro para registro de pressão, empregando-se agitação magnética e aquecimento em banho de óleo. O óleo a ser transesterificado foi adicionado no reator combinado ao catalisador e o metanol. Posteriormente, o sistema foi fechado e alocado em banho de óleo a 125 °C, por um período de 5 horas. Ao final do tempo reacional, foram desativados o aquecimento e a agitação. Para proceder a abertura do reator, este foi resfriado rapidamente com auxílio de um soprador eletromecânico, sendo os produtos de reação centrifugados, por 15 minutos, a 3500 rpm. Em seguida, a fase superior, correspondente aos ésteres metílicos, foi separada e tratada com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para retirada de umidade, que poderia favorecer reações posteriores de saponificação. Então, os ésteres metílicos foram também centrifugados, por 15 minutos, a 3500 rpm. Foi adicionado n-heptano na mesma proporção volumétrica dos ésteres metílicos e, então, foi realizada uma evaporação do metanol residual, sob agitação constante e temperatura controlada a 98 °C. As amostras assim preparadas foram analisadas por cromatografia em fase gasosa para determinação da quantidade de ésteres metílicos produzidos na reação de transesterificação.

#### **III.4.1 – Condições reacionais**

Realizaram-se ensaios reacionais com as amostras catalisador 450, catalisador 600 e catalisador 750, para os óleos de soja comercial, de linhaça bruto e de pinhão manso bruto. As reações de transesterificação foram realizadas utilizando-se uma razão molar óleo:metanol de 1:24 (massa molar do óleo de soja foi de 846 g.mol<sup>-1</sup>, massa molar do óleo de linhaça foi de 870 g.mol<sup>-1</sup> e massa molar do óleo de pinhão manso foi de 869 g.mol<sup>-1</sup>), quantidade de catalisador de 5% em relação à massa de óleo (0,8 g de catalisador para 16 g de óleo), para um tempo total de reação de 5 horas e temperatura de 125 °C. As reações descritas acima foram realizadas em duplicata e os dados foram tomados como a média dos valores obtidos.

Cabe ressaltar que as condições reacionais utilizadas foram reportada da literatura de XIE e colaboradores (2012). Além disso, a seleção do óleo de soja ocorreu em virtude do biodiesel desta oleaginosa ser o mais utilizado no País e, assim como as condições reacionais estipuladas, este óleo foi empregado no trabalho de XIE e colaboradores (2012). Os óleos de pinhão manso e de linhaça brutos foram selecionados porque apresentavam elevados índices de acidez, a fim de avaliar a atividade catalítica dos catalisadores ácidos de Lewis. Além disto, os mesmos estavam disponíveis, sendo que o grupo do Laboratório de Catálise e Biodiesel (LCHBio) da Universidade Estadual de Maringá- UEM e Grupo de Catálise e Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná - UFPR (GCatProBio) desenvolviam pesquisas com estes dois óleos.

### **III. 5 -. Estabilidade dos catalisadores**

Para a realização dos ensaios de lixiviação de fase ativa foi utilizado 1,0 g de cada amostra dos catalisadores  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  calcinados, que foi acondicionada em um cartucho de papel-filtro, para a instalação no interior do extrator soxhlet. Em seguida, as amostras permaneceram sob refluxo por 5 horas em soxhlet na presença de 100 mL de metanol. Após este período, os catalisadores foram secos em estufa a 110 °C e, então, foram pesados em balança analítica com o intuito de verificar a perda de massa.

### **III.6 – Análises cromatográficas**

Os ésteres metílicos, produzidos nas reações de transesterificação, previamente preparados conforme descrito anteriormente, foram diluídos em uma solução de hexano e éster metílico tricosanoico 99%, obtido da Sigma-Aldrich, utilizado como padrão interno (PI) e de concentração conhecida. Por conseguinte, as amostras foram armazenadas em freezer a -8 °C, para análise cromatográfica posterior. Para a análise por cromatografia em fase gasosa utilizou-se um Cromatógrafo Varian, modelo CP – 3800, com detector de ionização de chama (DIC) e coluna capilar específica para separação de ácidos graxos BP – X70– SGE de 30 m x 0,25 mm. O gás de arraste

empregado foi o hélio, numa razão *split* de 1:10. A temperatura programada da coluna para a análise foi 140 °C, inicialmente, com posterior aquecimento até 250 °C, a uma taxa de 5 °C/min. A temperatura do detector foi de 220 °C e do injetor de 260 °C.

Após obter o cromatograma das amostras, realizou-se a identificação dos ésteres metílicos por meio da comparação dos tempos de retenção na coluna com uma amostra padrão, na qual os ésteres metílicos respectivos permaneciam presentes na amostra, conforme proposto por VISENTAINER e FRANCO (2006). Logo, os ésteres metílicos foram identificados utilizando-se um padrão FAME Mix (*fatty acid methyl ester*), obtido da Sigma-Aldrich, que apresenta em sua constituição 37 ésteres diferentes, contemplando os ésteres de ácidos graxos presentes em óleos e biodiesel.

### III.6.1 – Quantificação dos produtos

A metodologia de padronização interna empregada para quantificar os produtos da reação de transesterificação, em relação à padronização externa, possui menor probabilidade a erros de injeções da amostra e variações instrumentais, devido serem feitas conjuntamente. Sendo assim, o éster metílico tricosenoico foi utilizado como padrão interno por não ser um constituinte das amostras de ésteres produzidos. Postula-se, ainda, que este éster é estável, possibilitando o acréscimo de uma quantidade precisa na amostra, além de apresentar resposta próxima aos constituintes encontrados na mistura de ésteres metílicos obtida na reação de transesterificação (VISENTAINER e FRANCO, 2006).

Em relação ao cálculo da massa de ácidos graxos presente na amostra, é preciso usar fatores de correção para os ésteres, em relação ao padrão interno. Desta forma, têm-se dois fatores para corrigir a resposta diferencial, o fator de correção experimental (FCE), sendo este valor obtido experimentalmente, e o fator de correção teórico (FCT), apontado teoricamente oriundo do número de carbonos ativos (C\*). Primeiramente, instituiu-se um éster como referência para o cálculo do fator de correção teórico (FCT), sendo que a este éster é atribuído arbitrariamente o valor da 31ª unidade. Em seguida, estima-se a porcentagem mássica de carbonos ativos do éster de referência (estereato de etila), bem como do éster a ser determinado (VISENTAINER e FRANCO, 2006). Logo, define-se:

$$F_{CT} = \frac{P_r}{P_x}$$

sendo que:

$P_r$  = porcentagem mássica de carbonos ativos do composto de referência (estereato de etila);

$P_x$  = porcentagem mássica de carbonos ativos do composto analisado.

Como exemplo, pode-se tomar a análise do ácido palmítico. Sendo assim, estipula-se para o composto de referência, o estereato de etila, de massa molar 312,50 g/gmol, que corresponde à porcentagem de 100%. Considerando a massa de carbonos ativos (Massa de C\*) de 228,20 g/gmol, que representa 73,03% em relação à massa molar total do composto de referência. A massa molar do ácido palmítico é de 284,48 g/gmol, que corresponde à porcentagem de 100%. A massa de carbonos ativos é de 204,19 g/gmol, o que corresponde a 71,78% em relação à massa molar total. O mesmo cálculo do fator de correção teórico foi instituído para os outros ésteres presentes na amostra (VISENTAINER e FRANCO, 2006). Sendo assim, o fator de correção teórico obtido foi:

$$F_{ct} = \frac{73,03 \%}{71,78 \%}$$

Sabendo que as amostras são ésteres metílicos injetados, para convertê-los para ácidos graxos é preciso calcular o fator de conversão. Desta forma, é possível estimar a resposta diferencial do detector entre um éster metílico e o seu ácido graxo correspondente (VISENTAINER e FRANCO, 2006). Emprega-se, então, a seguinte relação:

$$F_{CEA} = \frac{MM_{éster}}{MM_{ácido\ graxo}}$$

sendo que:

$MM_{éster}$  = massa molar do éster metílico/etílico (g/gmol);

$MM_{ácido\ graxo}$  = massa molar do ácido graxo (g/gmol).

Com a definição destes parâmetros, estimou-se a massa de ácido graxo na amostra. Logo, o cálculo da massa de ácido graxo na amostra analisada é definido pela seguinte relação:

$$M_x = \frac{A_x \cdot M_p \cdot F_{ct}}{A_p \cdot F_{CEA} \cdot M_a}$$

sendo que:

$M_x$  = massa do ácido graxo x na amostra analisada em mg/g de lipídios totais;

$M_p$  = massa do padrão interno em mg;

$M_a$  = massa de lipídios totais em g;

$A_x$  = área no cromatograma relativa ao ácido graxo x na amostra analisada;

$A_p$  = área no cromatograma relativa ao padrão interno (PI) na amostra analisada;

$F_{ct}$  = fator de correção teórico;

$F_{CEA}$  = fator de conversão de éster metílico para ácido graxo.

# CAPÍTULO IV

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### IV.1 – Caracterização dos catalisadores

#### IV.1.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS)

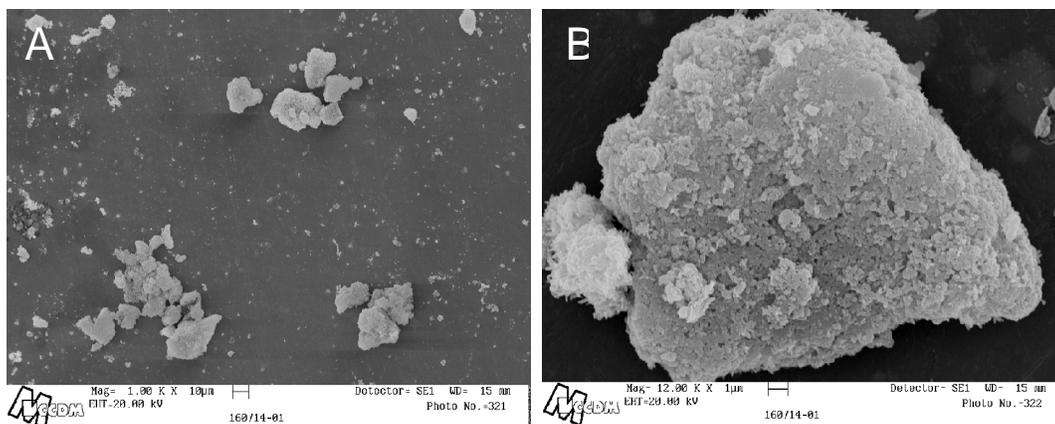
A Figura IV.1 apresenta as micrografias obtidas nas análises dos catalisadores  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  calcinados por microscopia eletrônica de varredura, com aumento de 100 (A) e 1000X (B) e magnitude 1 (A) e 12 K (B).

As micrografias apresentadas na Figura IV.1 permitem observar uma uniformidade na morfologia das partículas, para todos os catalisadores sintetizados. Assim, nota-se a formação de um aglomerado/partícula de sílica e um arranjo compacto de tamanho uniforme devido ao dióxido de estanho. Todavia, os formatos dos catalisadores calcinados são irregulares e menos rugosos com o aumento da temperatura de calcinação. Isto pode indicar que ocorreu o rompimento da interação do estanho com a matriz de sílica, no caso do catalisador a 450 °C, e com o aumento da temperatura de calcinação o estanho cristalizaria formando o dióxido de estanho, o que possivelmente levou a um arranjo mais compacto.

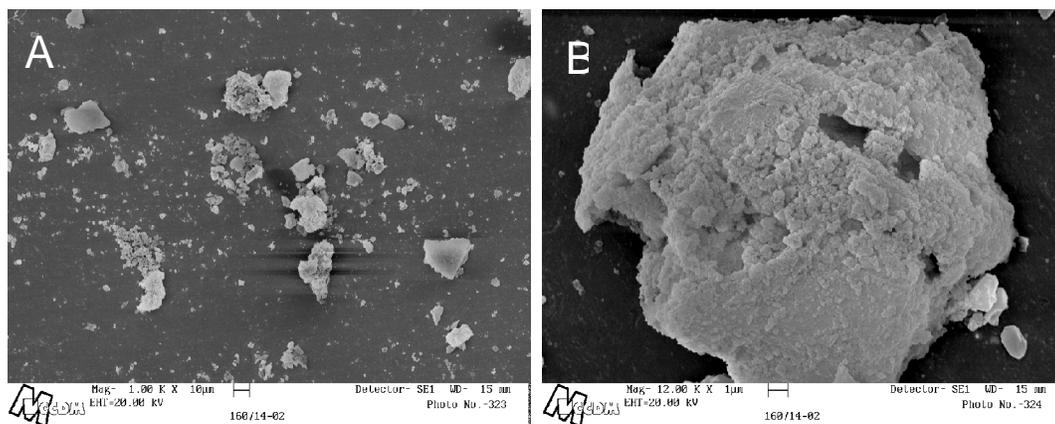
Estes resultados estão de acordo com o que foi observado por Yelwande et al. (2012 a,b), que sintetizaram catalisadores com 15% de  $\text{SnO}_2$  suportado em sílica,

identificando a presença de porosidade nanométrica e uma boa dispersão do estanho ao longo da matriz de sílica.

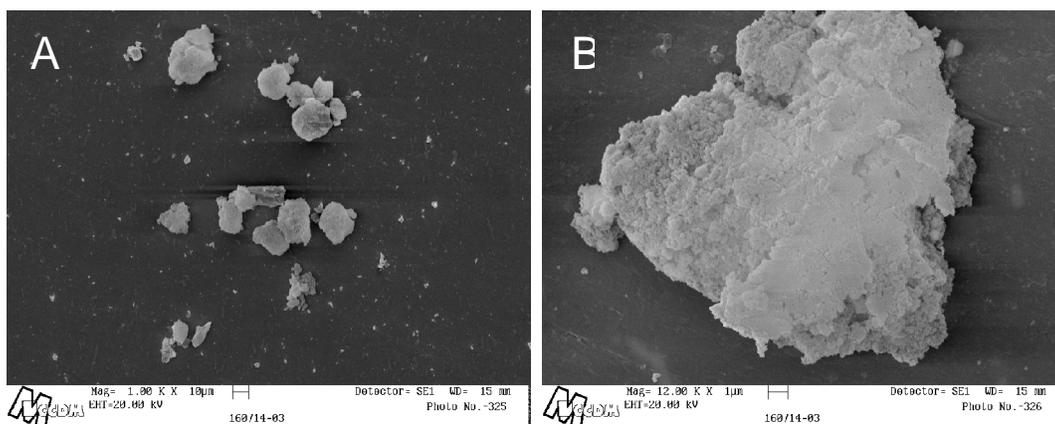
A - catalisador 450



B - catalisador 600



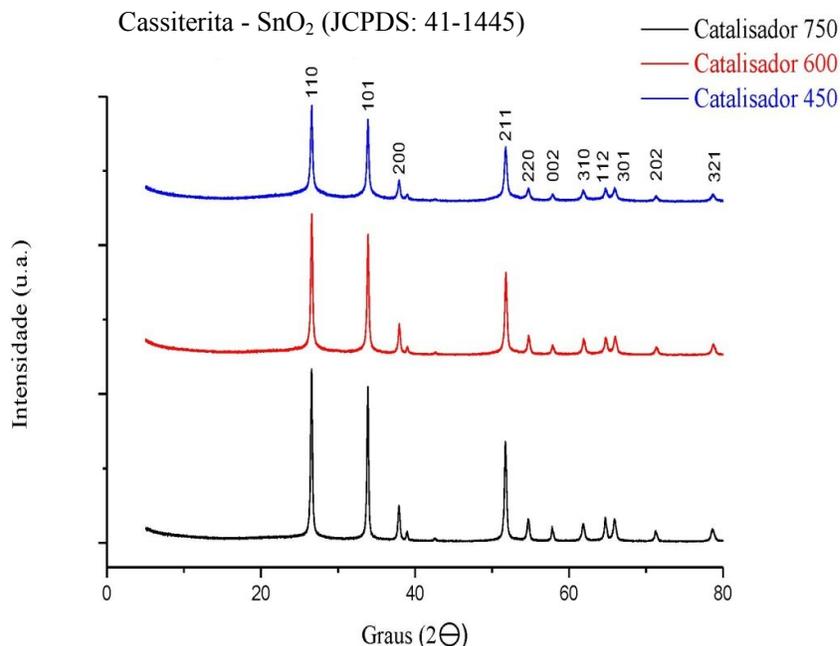
C - catalisador 750



**Figura IV. 1: Micrografias obtidas por MEV dos catalisadores  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  calcinados em diferentes temperaturas.**

#### IV.1.2 – Difratometria de raios X (DRX)

Foram realizadas as análises de DRX dos catalisadores SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinados e são mostrados na Figura IV.2.



**Figura IV.2: Difratogramas dos catalisadores SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinados em diferentes temperaturas.**

A partir dos difratogramas mostrados na Figura IV.2 é possível observar que todos os difratogramas dos catalisadores estudados indicam que a fase cristalina majoritária é de cassiterita (SnO<sub>2</sub>), segundo os valores obtidos na ficha *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS nº 41-1445), citada no trabalho de McCarthy e Welton (1989). Os difratogramas sugerem uma rede de simetria tetragonal de nanopartículas SnO<sub>2</sub>. Observa-se, ainda, na Figura IV.2 que com o aumento da temperatura de calcinação a largura do pico de difração diminui e a intensidade aumenta, assim como a cristalinidade do material, como verificado claramente para a

amostra catalisador 750, em relação aos demais picos dos outros dois catalisadores. Isto possivelmente ocorre devido ao aumento da temperatura de calcinação promover o rearranjo dos átomos ou nanopartículas de estanho dispersas na matriz de sílica, que rompem a integração com o suporte e conduzem para a estabilização da estrutura do óxido de estanho com tamanho de partícula maior.

Xie e colaboradores (2012) observou que quando a temperatura de calcinação aumentava, forma-se novos picos de difração do catalisador  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ , sintetizado pelo método sol-gel, calcinados a 300, 600 e 800 °C. Estes novos picos eram completamente diferentes dos obtidos a temperaturas mais baixas. Sendo assim, os novos picos de difração foram picos característicos da cassiterita, indicando que a integração do estanho com o suporte foi rompido e conduzido para a estabilização da estrutura do óxido de estanho.

### VI.1.3 – Fisissorção de $\text{N}_2$

Para a utilização de materiais sólidos como catalisador em reações de esterificação ou transesterificação é importante determinar a área específica e a porosidade (volume e diâmetro de poros), uma vez que há relação entre as características texturais e a atividade catalítica (GREGG e SING, 1982). Na Tabela IV.1 são apresentados os valores obtidos a partir das isotermas de fisissorção de nitrogênio para a área específica, o volume de poros e o diâmetro de poros.

**Tabela IV.1: Propriedades texturais dos catalisadores  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  calcinados.**

<b>Amostra</b>	<b>Área específica (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b>Volume de poros (<math>\text{cm}^3/\text{g}</math>)</b>	<b>Diâmetro médio de poros (Å)</b>
catalisador 450	326	0,5105	31,28
catalisador 600	367	0,7701	42,02
catalisador 750	456	0,9871	43,32

Pode-se observar a partir dos valores de diâmetro médio de poros apresentados na Tabela IV.1, que todos os catalisadores SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinados são mesoporosos, ou seja, possuem poros entre 20 e 500 Å. Também é possível verificar que o diâmetro médio de poros, volume de poros e área específica aumentam com a temperatura de calcinação das amostras.

Estudos demonstraram que catalisadores de óxido de estanho suportados em sílica, obtidos por método sol-gel e calcinados a 400 °C, apresentaram uma área específica de 332 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e o diâmetro médio dos poros de 25-27 nm (YELWANDE et al., 2012 a,b). Logo, menciona-se a conformidade dos resultados obtidos com a amostra catalisador 450.

Muitas informações relativas às propriedades texturais dos catalisadores são obtidas com a análise da isoterma de fisissorção de nitrogênio (GREGG e SING, 1982). Deste modo, a Figura IV.3 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidas para os catalisadores SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinados.

Nota-se que todos os catalisadores SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinados mostrados na Figura IV.2 apresentam isoterma do tipo IV, com histerese do tipo III, segundo a IUPAC. Isto corrobora a presença de mesoporos nas amostras. Considera-se que o formato e a localização da histerese na isoterma podem fornecer conhecimentos sobre o mecanismo de sorção e forma dos poros dos sólidos analisados. Nesta perspectiva, menciona-se que a histerese observada está relacionada à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Por conseguinte, define-se a histerese do tipo III por dois ramos da isoterma assintóticos em relação à vertical da pressão relativa. Isto identifica associação a acúmulos não rígidos de fragmentos em consistência de placa, formando poros em fenda, com tamanho e formatos não uniformes.

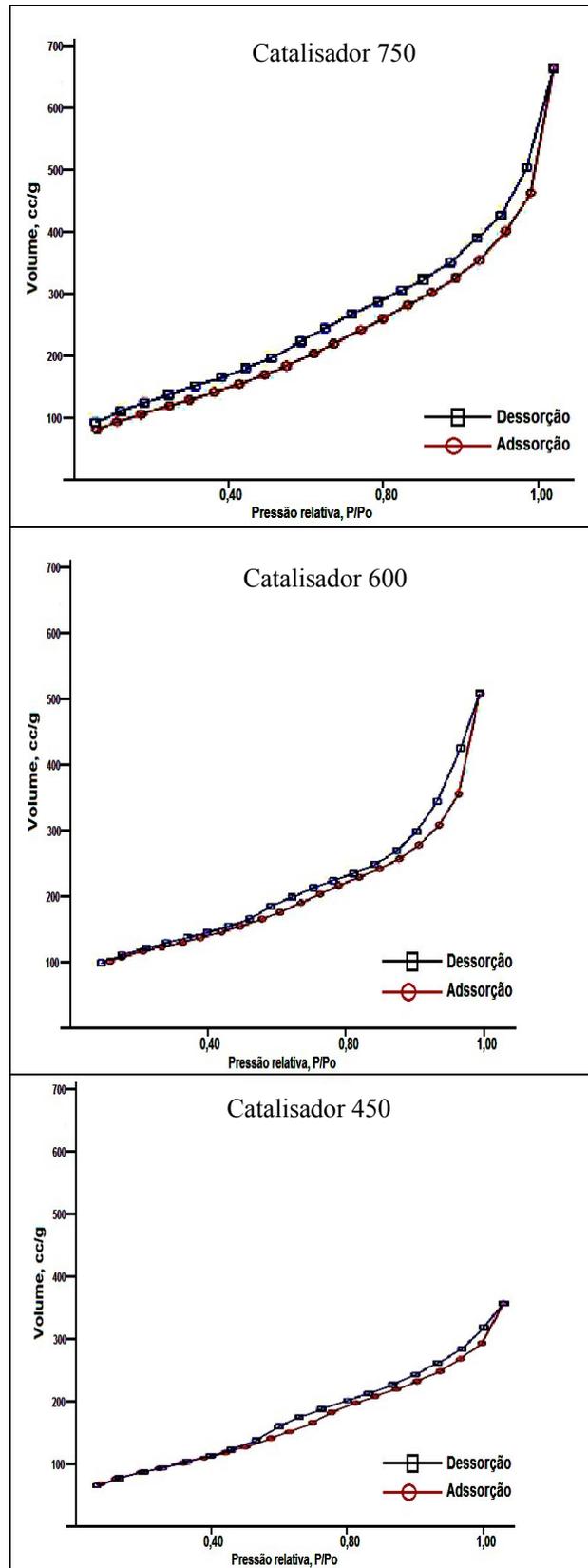
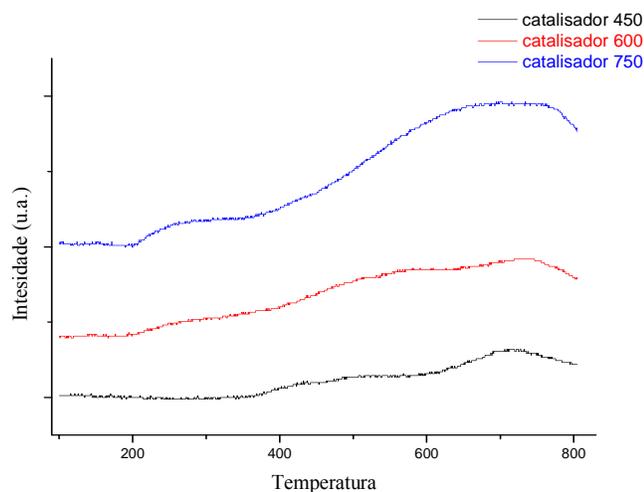


Figura IV.3: Isotermas de fisssorção de  $\text{N}_2$  para os catalisadores  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  calcinados em diferentes temperaturas.

### VI.1.4 - Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (TPD-NH<sub>3</sub>)

A Figura IV.4 apresenta os perfis de termodessorção obtidos para os catalisadores SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinados em diferentes temperaturas.



**Figura IV.4: Perfis de TPD-NH<sub>3</sub> para os catalisadores SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinados em diferentes temperaturas.**

Segundo Dias (2007), nas análises de TPD-NH<sub>3</sub> a ocorrência de sítios ácidos fracos ocorre entre 100 e 200 °C, enquanto que entre 200 e 400 °C mensura-se os sítios ácidos fortes. Em temperaturas acima de 400 °C, a dessorção da base indica a presença de sítios ácidos muito fortes, os quais podem ser relacionados aos sítios ácidos de Lewis.

Deste modo, pode-se notar a partir dos perfis de dessorção apresentados na Figura IV.4 que a amostra catalisador 450 apresenta uma maior intensidade de picos de dessorção de amônia quando comparada aos outros catalisadores. No entanto, o desempenho catalítico nas reações de transesterificação não está diretamente relacionado somente com a quantidade total de sítios ácidos presentes na superfície dos catalisadores e sua constituição (Brønsted ou Lewis), mas ainda a força ácida destes sítios. Os catalisadores não têm uma exclusiva classe de sítios, pois são oriundos da

constituição não homogênea, da ocorrência de distorções estruturais e distintas topologias para a localização dos sítios (JORRÍN, 2010).

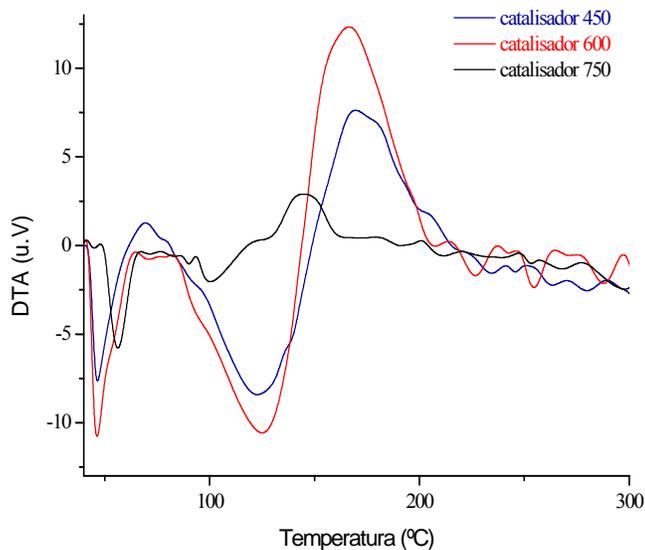
Logo, nota-se que com o aumento da temperatura de calcinação ocorre uma diminuição significativa da quantidade total de sítios ácidos, sendo esta mais acentuada para os sítios ácidos fracos e fortes observados em temperaturas inferiores a 400 °C (DIAS, 2007), como pode ser verificado mais claramente para a amostra catalisador 750. Isto pode ser devido à influência da temperatura de calcinação na estrutura final do catalisador, pois o aumento da temperatura de calcinação faz com que SnO<sub>2</sub>, que estava disperso na matriz de sílica, rompa sua interação com a sílica coalesça e forme partículas maiores, mais cristalinas, como observado pelas análises de DRX, além de provocar um aumento da área específica e porosidade dos catalisadores, como observado por fisissorção de nitrogênio.

A partir dos perfis de TPD-NH<sub>3</sub> determinou-se a quantidade total de sítios ácidos dos catalisadores SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinados, sendo esta de 0,861 mmol.g<sup>-1</sup> para a amostra catalisador 450, de 0,409 mmol.g<sup>-1</sup> para a amostra catalisador 600 e 0,069 mmol.g<sup>-1</sup> para a amostra catalisador 750. Verifica-se, ainda, que a amostra catalisador 750 apresenta uma acidez total baixa, esta pode ser relacionada a sítios ácidos de Lewis muito fortes apenas (> 400 °C). Para as outras amostras há distribuição mais heterogênea de sítios ácidos, com a presença de sítios ácidos fracos, fortes e muito fortes em sua estrutura.

Os perfis de termodesorção estão de acordo com o que foi observado por Yelwande e colaboradores (2012 a,b), que também verificaram que a amônia é desorvida em duas regiões, a primeira em 259 °C e a segunda 507,1 °C, indicando a presença de sítios ácidos de Bronsted e Lewis. No entanto, a acidez total do catalisador SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, sintetizado pelo método sol-gel e calcinado a 400 °C, foi de 0,149 mmol.g<sup>-1</sup>, portanto, muito menor àquela obtida no presente trabalho.

#### **IV.1.5 – Análise térmica diferencial (ATD)**

Na Figura IV.5 são apresentados os termogramas obtidos nas análises ATD para os catalisadores SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinados.



**Figura IV.5: Termogramas obtidos na análises de ATD para os catalisadores SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinados em diferentes temperaturas.**

Todas as curvas de análise térmica, na Figura IV.5, apresentam inicialmente um processo de absorção de energia, entre 50 e 130 °C. Assim, os picos endotérmicos têm sua intensidade variando conforme o catalisador, sendo que as amostras catalisador 450 e catalisador 600 apresentam variações de intensidade maiores para este pico. Isto pode ter ocorrido devido à desidratação da água de cristalização existente, resíduos orgânicos e evaporação do etanol que não foram totalmente eliminados durante o processo de calcinação que a amostra sofreu. Logo, os picos endotérmicos abaixo de 200 °C são típicos de dessorção de água de cristalização dos compostos organometálicos (NAKAMOTO, 1997).

Ainda em relação aos termogramas, verifica-se que no intervalo de 200 a 220 °C, os picos para as três amostras são exotérmicos, o que poderia estar relacionado aos rearranjos dos átomos de estanho dispersos na matriz de sílica e que podem conduzir para a estabilização da estrutura de óxido de estanho e a sua respectiva cristalização. Além disso, é possível atribuir as variações observadas na linha de base das curvas de DTA dos catalisadores SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> às modificações na condutividade térmica devido à progresso do processo de sinterização. De fato, Iburguen e colaboradores (2007), a

partir do resultados de ATD, atribuíram os picos exotérmicos observados a 220 °C ao rearranjo dos átomos das amostras SnO<sub>2</sub> analisadas.

Também é possível observar que não ocorreram eventos térmicos acima de 400 °C. A amostra catalisador 750 apresenta menores variações de intensidades nos picos, decorrente possivelmente do efeito de temperatura de calcinação elevada durante a síntese desta quando comparada com as outras amostras. Ou seja, à eliminação da maior porcentagem dos componentes, como a desidratação da água de cristalização existente, resíduos orgânicos e evaporação do etanol, ocorreu durante a calcinação de 750 °C empregada na síntese desta amostra, em comparação com as outras amostras que utilizaram temperaturas de calcinação inferiores e não tiveram eliminado a maior porcentagem destes componentes, ocasionando assim, maiores oscilações de intensidade.

#### **IV.2 – Transesterificação de óleos vegetais**

Primeiramente, realizou-se a determinação do índice de acidez para os óleos de soja, pinhão manso e linhaça, que foram utilizados para produção dos ésteres metílicos, de acordo com o método empregado pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Deste modo, o óleo de soja apresentou um índice de acidez de 0,054 mg de KOH.g<sup>-1</sup>, enquanto os óleos de pinhão manso e linhaça foram de 15 mg de KOH.g<sup>-1</sup> e 4,04 mg de KOH.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Com estes resultados fica clara a elevada acidez dos óleos brutos em relação ao óleo de soja refinado.

As reações de transesterificação foram realizadas para os catalisadores SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinados em diferentes temperaturas, cujas condições reacionais estão descritas no item III.4.1. As reações destes catalisadores foram realizadas em duplicatas, o que totalizou 24 reações de transesterificação, incluindo as reações na ausência de catalisador identificadas como brancos. Os teores de ésteres metílicos presentes nos produtos obtidos nas 24 reações de transesterificação foram analisados por cromatografia em fase gasosa. Assim, os rendimentos em ésteres metílicos obtidos nas reações de transesterificação, utilizando os catalisadores SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinados em diferentes temperaturas, são apresentados na Tabela IV. 2.

A partir dos valores mostrados na Tabela IV.2 verifica-se que na ausência de catalisador (branco) foi obtido um rendimento em ésteres inferior a 12%. O rendimento em ésteres metílicos em ordem crescente foi soja < linhaça < pinhão manso. Todos os catalisadores  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  calcinados apresentaram uma baixa atividade catalítica, atingindo rendimentos menores do que 30%, após 5 horas de reação. De todos os catalisadores estudados o que apresentou maior rendimento em ésteres foi a amostra catalisador 600, com 25%, obtido com o óleo de pinhão manso. Também é possível observar, de uma maneira geral, que o rendimento em ésteres metílicos mais alto é obtido com o óleo de pinhão manso de maior índice acidez. Este comportamento também foi verificado para as reações em branco, o que pode indicar que a presença de ácidos graxos livres pode influenciar o mecanismo de reação e, além disso, que ocorrem reações simultâneas de transesterificação e esterificação ácidas (ZANETTE, 2010).

**Tabela IV. 2: Rendimento em ésteres metílicos para a metanólise dos óleos de soja, linhaça e pinhão manso, a 125 °C, razão óleo:álcool de 1:24, 5% de catalisador e 5 h de reação.**

Amostra	Óleo	Rendimento em ésteres (%)
catalisador 450	Soja	19,42
	Linhaça	20,29
	Pinhão manso	23,39
catalisador 600	Soja	18,27
	Linhaça	21,41
	Pinhão manso	24,91
catalisador 750	Soja	18,26
	Linhaça	17,89
	Pinhão manso	24,48
Branco	Soja	7,61
	Linhaça	8,86
	Pinhão manso	11,63

Alguns trabalhos relatam que o efeito da temperatura de calcinação pode influenciar o rendimento em ésteres nas reações de transesterificação. Assim, Ferreira e

colaboradores (2013), estudou a reação de esterificação sobre um catalisador 50%  $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ , sintetizado pelo método sol-gel, observando um declínio no rendimento em ésteres e na atividade catalítica a partir da tratamento térmico dos catalisadores a 200 °C. Corroborando com estes resultados, Cardoso e Silva (2013), que sintetizou o catalisador  $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$  pelo método de impregnação, também observou um decréscimo significativo na atividade catalítica das amostras a partir da temperatura de calcinação de 300 °C.

A baixa atividade catalítica dos catalisadores também poderia estar relacionada à quantidade de estanho presente na amostra. Foi relatado na literatura por Xie e colaboradores, que quando a proporção em massa de estanho na amostra aumentava, supersaturava a superfície da sílica, promovendo, assim, a formação de estruturas cristalinas de  $\text{SnO}_2$ , ou seja, aumentando a proporção de estanho no catalisador, pode-se ultrapassar o limite da sua capacidade de dispersão espontânea em matriz de sílica. Entretanto, quando uma menor proporção de estanho está presente no catalisador, observou-se que o mesmo estaria disperso ao longo da matriz de sílica sob uma forma amorfa. Logo, pode-se verificar que quando a proporção de estanho ultrapassa a capacidade de dispersão em sílica, a massa residual de  $\text{SnO}_2$  proveniente da fase cristalina permanece distribuída na matriz, ocupando os sítios ativos na superfície do catalisador, ocasionando, assim, a redução da atividade catalítica do catalisador. O  $\text{SnO}_2$  cristalino apresenta atividade baixa na reação de transesterificação. A formação de  $\text{SnO}_2$  cristalino pode ser estimulada, também, pela elevação da temperatura de calcinação, como observado no presente trabalho. Também foi observado no presente trabalho que as amostras mais cristalinas, obtidas a temperaturas de calcinação mais altas, também possuem acidez total menor. Sendo assim, o  $\text{SnO}_2$  amorfo, ou nanoestruturado e disperso na matriz de sílica, possui atividade catalítica maior em relação aos catalisadores que detêm este mesmo composto em forma cristalina decorrente do aumento do tamanho de partícula, fruto do aumento da temperatura de calcinação (XIE et al., 2012).

### IV.3 – Estabilidade frente à lixiviação dos catalisadores SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

Os resultados da avaliação da estabilidade à lixiviação dos catalisadores SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinados em diferentes temperaturas estão apresentados na Tabela IV.3. Com o teste de lixiviação em soxhlet verificou-se que ocorre um maior perda percentual de lixiviação na amostra catalisador 600, seguido da amostra catalisador 450, enquanto a menor taxa de lixiviação ocorreu para a amostra catalisador 750.

**Tabela IV.3: Resultados de lixiviação em soxhlet dos catalisadores.**

<b>Amostra</b>	<b>Massa inicial (g)</b>	<b>Perda percentual (%)</b>
catalisador 450	1,0016	7,53
catalisador 600	1,0043	8,02
catalisador 750	1,0103	3,81

Como pode ser observado as amostras catalisador 450 e catalisador 600 possuem uma perda de massa percentual próxima, entre 7 e 8%, apresentam-se relativamente estável frente à lixiviação com metanol. A perda de massa percentual destas amostras pode ter ocorrido possivelmente devido ao rompimento da interação do estanho com a matriz de sílica, ocasionando assim, a migração do estanho, que constituía a fase ativa do catalisador, para a fase líquida que era composta pelo metanol, onde este permaneceu solúvel.

Observa-se uma perda percentual menor na amostra catalisador 750, podendo ser oriunda da cristalização do dióxido de estanho. Ou seja, com o aumento da temperatura de calcinação pode ter ocorrido o rompimento da interação do estanho com o suporte e propiciou-se a formação de partículas maiores de SnO<sub>2</sub> e sua respectiva cristalização. Este aumento da temperatura de calcinação foi observado nos difratogramas, sendo assim, aumentou-se a cristalinidade desta amostra, logo, poderia sugerir que para amostra catalisador 750, o estanho deteria uma interação mais forte com o suporte quando comparada com as amostras catalisador 450 e catalisador 600, lixiviando menos.

Portanto, pode-se inferir que as amostras de catalisador  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  são estáveis frente a lixiviação.

# CAPÍTULO V

## CONCLUSÕES

Os catalisadores  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  sintetizados são partículas mesoporosas. Apresentam elevada área específica, volume e diâmetro de poros, os quais se elevam conforme a temperatura de calcinação do catalisador. Este efeito da temperatura de calcinação foi recíproco no estreitamento da largura e da intensidade dos picos, bem como, elevou-se a cristalinidade a partir dos padrões de difração observados. A fase cristalina majoritária observada foi de cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ).

Os catalisadores sintetizados são ácidos de Lewis e apresentaram elevada força ácida, que diminui conforme a temperatura de calcinação aumenta, sendo assim, a ordem da força ácida total verificada foi: 450 > 600 > 750.

Observou-se uniformidade na morfologia da superfície dos catalisadores, exibindo um bom aglomerado/partícula de sílica, com um arranjo compacto de tamanho uniforme proveniente do dióxido de estanho.

As amostras de catalisadores 450, 600 e 750, empregados na metanólise do óleo de soja, linhaça e pinhão manso, apresentaram rendimentos menores que 30%. Estes mesmos catalisadores apresentaram-se estáveis frente à lixiviação com metanol.

A síntese dos catalisadores  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  é simples e reprodutível. A calcinação, na maioria dos resultados, ocasionou o aumento das características. As amostras catalisador 450 e catalisador 600 podem apresentar um elevado potencial na conversão de ésteres metílicos, pois apresentam uma elevada força ácida total e área específica. Sua atividade catalítica é dependente de novos parâmetros reacionais.

Logo, necessita-se aperfeiçoar, em pesquisas futuras, os parâmetros reacionais da transesterificação com o óleo de soja, linhaça e pinhão manso na rota metílica e etílica,

e desta maneira analisar a reação com a finalidade de alcançar uma maior conversão de ésteres, e ainda, examinar a cinética da reação. Cabe também avaliar a aplicabilidade destes catalisadores nas reações de esterificação e pesquisar a regeneração dos catalisadores, possibilitando sua utilização em um maior número de ciclos reacionais.

Portanto, os catalisadores empregados neste trabalho podem ser promissores para o uso na reação de transesterificação e esterificação.

# CAPÍTULO VI

## REFERÊNCIAS

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. **New metal catalysts for soybean oil transesterification**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. vol. 209, p. 29–33. 2004.

**Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP**. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). Acesso em: 10 de janeiro de 2014 a.

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. **Boletim mensal do biodiesel**. Março de 2014. p. 1-13, abril, 2014 b

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. **Boletim mensal do biodiesel**. Julho de 2014. p. 1-13, julho, 2014 c.

AOCS (American Oil Chemists' Society). **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign: AOCS, 1993.

BENEDETTI, O. PLÁ, J. A.; RATHMANN, R.; PADULA, A. D. **Uma proposta de modelo para avaliar a viabilidade do biodiesel no Brasil**. Teoria e evidência econômica, vol. 14, n. 82, 2006.

BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. H. M.; GALLAS, M. R. **Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel**. Química Nova. vol. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.

BRASIL. Planalto. D.O.U. de 14.01.2005. **Lei nº 11.097/2005**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br>. Acesso em: 22 de agosto de 2013.

BRASIL. Planalto. **Lei nº 9.478/1997**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br>. Acesso em: 25 de agosto de 2013.

BRITO, Y. C., MENDES, P. R.; FRAGOSO, D. M. DE A.; RODRIGUES, F. P.; MENEGHETTI, S. M. P. **Síntese de novos complexos a base de estanho (IV) com o intuito de avaliar a atividade catalítica dos mesmos em reações de esterificação para obtenção de biodiesel**. Anais do 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Lavras: Universidade Federal De Lavras, p. 965-966, 2012.

CALVETE, T; GERBASE, A. E.; BENVENUTTI, E. V.; ROBINSON, D.; GREGÓRIO, J. R. . **Development of olefin epoxidation heterogeneous catalysts by the sol gel and grafting methods.** Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 50, p. 69-76, 2009.

CARDOSO, A. L.; SILVA, M. J. **Heterogeneous Tin Catalysts Applied to the Esterification and Transesterification Reactions.** Journal of Catalysts. p. 1-11, 2013.

CARDOSO, W. S.; FRANCISCO, M. S. P.; LUCHO, A. M. S.; GUSHIKEM, Y. **Synthesis and acidic properties of the SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> mixed oxides obtained by the sol-gel process.** Evaluation of immobilized copper hexacyano ferrate as an electrochemical probe. Solid State Ionics. vol. 167, p. 165–173, 2004.

CESSA, R. M. A. CELI, L.; VITORINO, A. C. T.; NOVELINO, J. O.; BARBERIS, E. **Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois Latossolos Vermelhos.** Revista Brasileira Ciência do Solo, vol. 33, p. 1153-1162, 2009.

CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. **Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 15, p. 4378– 4399, 2011.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F. RAMOS, L. P. **Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel).** Química Nova, vol. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

COSTA, B. E. B., RAMOS, K. E. M.; CRUZ, R. S.; LÔBO, I P. **Avaliação da estabilidade da zircônia modificada com óxido de estanho na reação de esterificação do ácido oleico.** Anais do 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Lavras, p. 959-960, 2012.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DIAS, A. S. V. de S. **Conversão de xilanas-a-furfural na presença de sólidos ácidos mesoporosos.** Aveiro, 2007. p. 256. Tese de doutorado, Universidade de Aveiro.

FACCINI, C. S; MANIQUE, M. C.; ONOREVOLI, B.; BENVENUTTI, E. V.; CARAMÃO, E. B. **Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil.** Fuel (Guildford), vol. 92, p. 56-61, 2011.

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

FERREIRA, A. B.; CARDOSO, A. L.; SILVA, M. J. **Novel and Highly Efficient SnBr<sub>2</sub> - Catalyzed Esterification Reactions of Fatty Acids: The Notable Anion Ligand Effect.** Catalysis Letters. 2013.

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

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E. H. J. A. **Transesterification kinetics of soybean oil.** Journal of the American Oil Chemists Society. vol. 63, p.1375, 1986.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. **Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure.** Catalysis Communications. vol. 5, p 721-723, 2004.

GARCIA, C. M.; TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L.L.; SCHUCHARDT, U. **Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia.** Bioresour Technology, vol. 99, p. 6608, 2008.

GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 7-374, 1986.

GONZALEZ, R. D.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. **Sol-Gel preparation of supported metal catalysts.** Catalysis Today, vol. 35, p. 293-317, 1997.

GREGG, J. S.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**, 2<sup>a</sup> ed. Academic Press - A Subsidiary of Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, 1982.

IBARGUEN, C. A.; MOSQUERA, A.; PARRA, R.; CASTRO, M.S.; PÁEZ, J. E. R. **Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles through the controlled precipitation route.** Materials Chemistry and Physics. vol. 101, p. 433–440, 2007.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos.** 4<sup>a</sup> Ed. versão eletrônica - São Paulo, 2008. Disponível em: [http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com\\_remository&Itemid=0&func=select&orderby=1](http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com_remository&Itemid=0&func=select&orderby=1). Acesso em: 14 de fevereiro de 2014.

JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K. **Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil.** Appl. Catal. B: Environmental., vol. 85, n. 1, p. 86-91, 2008.

JORRÍN, M. M. **Hidrogenólise seletiva do glicerol em catalisadores de rutênio suportado em nióbio, sílica e alumina.** Campinas, p. 80, 2010. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas.

KISS, A. A.; DIMIAN, A. C.; ROTHENBERG, G. **Biodiesel by catalytic reactive distillation powered by metal oxides.** Energy Fuel. vol. 22, n. 1, p.598-604, 2008.

KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRAHL, J., RAMOS, L. P., 2006, Manual do Biodiesel. Editora Edgard Blücher, São Paulo, p. 340, 2006.

KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. **Waste Cooking Oils an Economical Source for Biodiesel: A Review.** Industrial & Engineering Chemistry Research. vol. 45, p. 2901-2913, 2006.

LAM, M. K., LEE, K. T. **Mixed methanol–ethanol technology to produce greener biodiesel from waste cooking oil: A breakthrough for  $\text{SO}^{2-}_4/\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$  catalyst.** Fuel Processing Technology. vol. 92, p. 1639-1645, 2011.

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

LIU, S. X.; YUE, B.; RAO, J.; ZHOU, Y.; HE, H. Y. **Template synthesis of one-dimensional nanostructured spinel zinc ferrite.** Materials Letters, vol. 60, p. 154–158, 2006.

MACARIO, A.; GIORDANO, G.; ONIDA, B.; COCINA, D.; TAGARELLI, A.; GIUFFRÈ, A. M. **Biodiesel production process by homogeneous/heterogeneous catalytic system using an acid–base catalyst.** Applied Catalysis General, vol. 378, p. 160–168, 2010.

MARTINI, D. S. **Polímeros Derivados do Biodiesel do Óleo de Linhaça: Obtenção e Propriedades Físico-Químicas.** Porto Alegre, p.115, 2010. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MCCARTHY, G. J.; WELTON, J. M. **X-ray diffraction data for  $\text{SnO}_2$ . An illustration of the new powder data evaluation methods.** Powder Diffraction, vol. 4, n. 03, p. 156-159, 1989.

MENDONÇA, D. R. **Emprego de catalisadores de estanho (IV) em reação de transesterificação: obtenção de biodiesel.** Maceió, 2008 p.75. Universidade Federal de Alagoas, Dissertação de Mestrado.

MENEGHETTI, S. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. **A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel.** Revista Virtual de Química, vol. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R.; SILVA, E.C.; LIMA, G.E.S.; COIMBRA, M.A. **Ethanolysis of castor and cotton seed oil: a systematic study using classical catalysts.** Journal of the American Oil Chemists Society, vol. 8, p. 819-822, 2006.

MIAO, S.; SHANKS, B. H. **Esterification of biomass pyrolysis model acids over sulfonic acid – modified mesoporous silicas.** Applied Catalysis General. vol. 113, p. 359, 2009.

Ministério de Minas e Energia - MME, **Boletim Mensal de Energia:** Setembro 2013. Disponível em: [www.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br). Acesso em: 14 de novembro de 2013.

MORENO, E. L.; KRISHNASWAMY, R. **Desafios da acidez na catálise em estado sólido.** Química Nova. vol. 32, n. 2, 2009.

MOSHFEGH, A. Z. **Nanoparticle catalysts.** Journal of physics d: applied physics, vol. 42, p. 1-31, 2009.

NALON, T.; BORBA, J. **Governo eleva fatia do biodiesel no diesel para reduzir importação**. Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/mercado/2014/05/1461200-governo-eleva-fatia-do-biodiesel-no-diesel-e-preve-importacao-menor.shtml>. Acesso em: 29 de maio de 2014.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry**. 5ª ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 1997.

OLIVEIRA, E. V. A.; THOMAZ, D.; MARIA, L. C. S. **Comparação das rotas metálicas e etílicas para obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de soja via catálise básica**. 48º Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro. p. 359, 2008.

OLIVEIRA, M. A.; YOSHIDA, M. I.; GOMES, E. C. L. **Análise térmica aplicada a fármacos e formulações farmacêuticas na indústria farmacêutica**. Química Nova, vol. 34, n. 7, p. 1224-1230, 2011.

PARK, M. S.; KANG, Y. M.; KIM, J. H.; WANG, G. X.; DOU, S. X.; LIU, H. K. **SnO<sub>2</sub> nanosheets grown on graphene sheets with enhanced lithium**. Carbon, vol. 46, p. 35-38, 2008.

PENHA, M.N.C.; SILVA, M.D.P.; MENDONÇA, K.K.M.; BRANDÃO, K.S.R.; MACIEL, A.P.; SILVA, F.C. **Caracterização físico-química da semente e óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas*) cultivado no Maranhão**. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BODIESEL, 2., 2007, Brasília. Anais. Brasília: MCT/ABIPTI, 2007.

PEREIRA, C. S. S.; COELHO, G. L. V.; MENDES, M. F. **Avaliação de diferentes tecnologias na extração do óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.)**. Revista de Ciências da Vida, vol. 31, p. 57-68, 2011.

PEREIRA, M. T. **Como a convergência de água, efluentes, emissões, energia, eficiência energética e economia de baixo carbono irá impactar o futuro?** Revista DAE. p. 28, n.193, 2013.

RAMOS, L. P. A. **Qualidade da Matéria-Prima para a Produção de Biodiesel - Parte 1**. 2006. Disponível em: [www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/ramos.html](http://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/ramos.html). Acessado em: 10 de março de 2014.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K; **Adsorption by Powders & Porous Solids**. Academic Press, London, 1999.

SALVADOR, A. A.; RIBAS, C.; MASO, L.; PALHAREZ, S. **Biodiesel: Aspectos gerais e produção enzimática**. EdUSFC. Florianópolis, p. 1-27, 2009.

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

SANTANA, M. C. C. B. D.; MACHADO, B. A. S.; FIGUEIREDO, T. V. B.; NUNES, I. L.; DRUZIAN, J. I. **Dendê e seu potencial de uso: uma prospecção tecnológica.** Cadernos de Prospecção, vol. 6, n. 4, p. 525, 2013.

SANTOS, V. C.; BAIL, A.; OKADA, H. O.; RAMOS, L. P.; CUIFFI, K. J.; OMAR, J. L.; NAKAGAKI, S. **Methanolysis of Soybean Oil Using Tungsten-Containing Heterogeneous Catalysts.** Energy & Fuels (Print), vol. 25, p. 2794-2802, 2011.

SARMA, A. K., SARMAH, J. K.; BARBORA, L.; KALITA, P.; CHATTERJEE, S.; MAHANTA, P.; GOSWAMI, P. **Recent inventions in biodiesel production and processing: a review.** Recent Patent on Engineering, vol. 2, p.47–58, 2008.

SCHEER, A. P.; TOLEDO, E. C. V.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W.; VARGAS, A. P. S., **Towards an Efficient Mathematical Procedure for Calculating Dynamic Adsorption Process.** In: Luis Puigjaner. (Org.). European Symposium on Computer Aided Process Engineering. Barcelona, Spain: Elsevier, vol. 20, p. 73-78, 2005.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea.** Rio de Janeiro: Synergia, p. 33, 2011.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of vegetable oils: a review.** Journal of the Brazilian Chemical Society, São Paulo, Brasil, vol. 9, n. 3, p. 199-210, 1998.

SEMWAL, S.; SEMWAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. **Biodiesel production using heterogeneous catalysts.** Bioresource Technology, vol. 102, p. 2151–2161, 2011.

SERRA T. M.; MENDOÇA D. R.; SILVA J. P. V.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S.M.P. **Comparison of soy bean oil and castor oil methanolysis in the presence of tin (IV) complexes.** Fuel, vol. 90, n. 6, p. 2203–2206, 2011.

SIDDARAMAIAH, M. B. **Synthesis and characterization of PU/PBMA interpenetrating polymer networks (IPNs).** Journal of Materials Science, vol. 39, p.15–23, 2004.

SILVA, J. P. V. BRITO, Y. C.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. **Estudo de um Novo Catalisador de Estanho(IV) para Metanólise do Óleo de Soja: n-Bu<sub>2</sub>Sn(Und)<sub>2</sub>.** Sociedade Brasileira de Química, Maceió, vol. 77, 2011.

SMITH, W. F. **Princípio de ciência e engenharia dos materiais.** 3° ed. McGraw-Hill Lisboa, p. 290 – 310, 1998.

SOUZA, T. S., SANTOS, M. A. F.; CRUZ, R. S.; LÔBO, I. P.; TOKUMOTO, M. S. **Avaliação catalítica do SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> frente a reação de esterificação do ácido oleico.** Anais do 5° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 8° Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Lavras: Universidade Federal de Lavras, p. 957-958, 2012.

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, vol. 30, n. 3, p.667-676, 2007.

TARIQ, M.; ALI, S.; KHALID, N. **Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. vol. 16, p. 6303-6316, 2012.

VIANNA, J. N. de S.; DUARTE, L. M. G.; WEHRMANN, M. E. S. F. **Contribuição do etanol para mitigação das mudanças climáticas.** Encontro nacional da ANPPAS, p.4, Brasília, 2008.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B., **Ácidos Graxos em Óleos e Gorduras: Identificação e Quantificação.** Ed. Varela, São Paulo, p. 120, 2006.

WU, Y. C., HAMD, W.; THUNE, E.; BOULLE, A.; ROCHAS, C.; GUINEBRETIERE, R. **Synthesis of tin oxide nanosized crystals embedded in silica matrix through sol-gel process using alkoxide precursors.** Journal of Non-Crystalline Solids. vol. 355, p. 951-959, 2009.

XIE, W.; WANG, H.; LI, H. **Silica-Supported Tin Oxides as Heterogeneous Acid Catalysts for Transesterification of Soybean Oil with Methanol.** Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 51, p. 225-231, 2012.

YE, H.; ZHANG, X.; ZHANG, Y.; YE, L.; XIAO, B.; JIANG, B. **Preparation of antireflective coatings with high transmittance and enhanced abrasion resistance by a base/acid two-step catalyzed sol-gel process.** Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 95, p. 2347-2351, 2011

YELWANDE, A. A.; NAVGIRE, M. E.; TAYDE, D. T., ARBAD, B. R., LANDE, M. K. **SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Nanocomposite Catalyzed One-Pot Synthesis of 2-Arylbenzothiazole Derivatives.** Bulletin of the Korean Chemical Society. vol. 33. n. 6. p. 1856 - 1860, 2012 a.

YELWANDE, A. A.; NAVGIRE, M. E.; TAYDE, D. T., ARBAD, B. R., LANDE, M. K. **SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Catalyzed One-pot, Four component Synthesis of 2-Amino-3-Cyanopyridines.** South African Journal of Chemistry. vol. 65, p. 131-137, 2012 b.

ZANETTE, A. F. **Estudo da transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos.** Toledo, 2010 p. 107. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

ZHANG, J.; GAO, L. **Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method.** Journal of Solid State Chemistry, vol. 177, n. 4, p. 1425-1430, 2004.

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