

ARTHUR BATISTA FERREIRA

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE CATALISADORES HOMOGÊNEOS E
HETEROGÊNEOS DE ESTANHO EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DE
ÁCIDOS GRAXOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2013

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

F383a
2013

Ferreira, Arthur Batista, 1987-

Avaliação da atividade de catalisadores homogêneos e heterogêneos de estanho em reações de esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel / Arthur Batista Ferreira. – Viçosa, MG, 2013.

ix, 64f. : il. (algumas color.) ; 29cm.

Orientador: Márcio José da Silva

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 59-64

1. Catálise. 2. Esterificação. 3. Biodiesel. 4. Compostos de estanho. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica.

II. Título.

CDD 22. ed. 541.395

ARTHUR BATISTA FERREIRA

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE CATALISADORES HOMOGÊNEOS E
HETEROGÊNEOS DE ESTANHO EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DE
ÁCIDOS GRAXOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do
título de Magister Scientiae.

APROVADA: 18 de março de 2013

Prof. José Humberto de Queiroz

Prof. Robson Ricardo Teixeira

Prof. Sérgio Antonio Fernandes
(Presidente da banca)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Norma Suely e José Antônio por terem compreendido a minha ausência e sempre me apoiarem.

Ao meu irmão Leandro pela amizade, companheirismo e incentivo.

A toda minha família, avós, tios e primos.

Ao meu amigo Marcos, pelo grande incentivo a fazer o mestrado na UFV, pelo apoio no início de minha estadia em Viçosa e pela amizade.

Aos meus amigos de Vila Velha.

Aos meus amigos de república, Marcos, Lucas, Vinícius e Belquior.

Aos amigos do LaboCat (Laboratório de Catálise) pela amizade, apoio e troca de conhecimentos.

Ao professor Márcio José pela oportunidade, atenção, amizade e conhecimentos adquiridos ao longo desta etapa.

Aos técnicos e secretários do Departamento de Química pelo apoio.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A Deus.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO I - ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS CATALISADA POR COMPOSTOS DE ESTANHO EM FASE HOMOGÊNEA	4
1. ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM FASE HOMOGÊNEA: UMA BREVE INTRODUÇÃO	5
2. OBJETIVOS	7
2.2. Objetivo principal.....	7
2.3. Objetivos específicos.....	7
3. MATERIAIS E MÉTODOS	8
3.1. Reagentes e solventes	8
3.2. Reações de esterificação de ácidos graxos	8
3.3. Monitoramento cinético das reações.....	10
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
4.1. Avaliação da atividade catalítica de diferentes compostos de estanho (II) na reação de esterificação do ácido oleico	12
4.2. Efeito da concentração do catalisador SnBr ₂	14
4.3. A influência da temperatura	16
4.4. Avaliação da atividade do SnBr ₂ na esterificação de diferentes ácidos graxos 20	
4.5. Esterificação do ácido oleico utilizando diferentes álcoois	22
5. CONCLUSÃO	24

CAPÍTULO II - ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS CATALISADA POR ESTANHO SUPORTADO EM SÍLICA PELO MÉTODO SOL-GEL.....	25
1. ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM FASE HETEROGÊNEA: UMA BREVE INTRODUÇÃO:	26
1.1. Método sol-gel: Uma Introdução	27
1.1.1. Química do processo sol-gel.....	29
1.1.2. Principais parâmetros de controle	32
2. OBJETIVOS	34
2.1. Objetivo principal.....	34
2.2. Objetivos específicos.....	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1. Síntese dos catalisadores	35
3.2. Caracterização dos catalisadores de estanho heterogêneos.....	36
3.3. Reações de esterificação de ácidos graxos.....	36
3.4. Testes catalíticos e monitoramento cinético das reações.....	37
3.5. Teste de recuperação/reuso dos catalisadores heterogêneos.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1. Caracterização dos compostos de estanho suportados.....	39
4.2. Efeito da temperatura do tratamento térmico na atividade do $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$	40
4.3. Efeito da temperatura do tratamento térmico na atividade do $\text{SnBr}_2/\text{SiO}_2$; $\text{SnF}_2/\text{SiO}_2$ e $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2/\text{SiO}_2$	44
4.4. Efeito da temperatura de reação	47
4.5. Avaliação da lixiviação dos catalisadores de estanho suportados em SiO_2	48
4.6. Efeito da razão molar ácido graxo/ álcool.....	52
4.7. Teste de recuperação/reuso do catalisador $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$	53
5. CONCLUSÃO	56

CONCLUSÃO GERAL.....	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1. Reação de esterificação de ácidos graxos.	5
Figura 2. Aparato utilizado nos testes catalíticos	9
Figura 3. Cromatograma obtido nas reações de esterificação do ácido oléico.....	11
Figura 4. Conversão do ácido oleico em oleato de etila catalisada pelo SnBr ₂ , SnCl ₂ , SnF ₂ e Sn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	13
Figura 5. Curvas cinéticas obtidas nas reações de esterificação do ácido oléico com etanol catalisadas por SnBr ₂ em diferentes concentrações.....	15
Figura 6. Conversão do ácido oleico em oleato de etila catalisado por SnBr ₂ em diferentes temperaturas.....	17
Figura 7. Gráfico ln k versus 1/T para as reações de esterificação do ácido oléico com etanol catalisadas por SnBr ₂	20
Figura 8. Conversão de diferentes ácidos graxos em ésteres etílicos catalisado por SnBr ₂	21
Figura 9. Conversão do ácido oleico em oleatos de alquila catalisado por SnBr ₂ utilizando diferentes alcoóis.	23

CAPÍTULO II

Figura 1. Aglomerado formado no processo sol-gel.	31
Figura 2. Espectros no IV: SnCl ₂ /SiO ₂ ; SnBr ₂ /SiO ₂ ; SnF ₂ /SiO ₂ ; Sn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ /SiO ₂ ; SiO ₂	39
Figura 3. Conversão do ácido oleico em oleato de etila catalisado pelo 50%SnCl ₂ /SiO ₂ submetido a diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	41
Figura 4. Foto do SnCl ₂ , SnCl ₂ /SiO ₂ (100 °C), SnCl ₂ /SiO ₂ (200 °C), SnCl ₂ /SiO ₂ (400 °C), SnCl ₂ /SiO ₂ (700 °C) e SiO ₂ , respectivamente.	42

Figura 5. Conversão do ácido oléico em oleato de etila catalisado pelo: (a) $\text{SnBr}_2/\text{SiO}_2$, (b) $\text{SnF}_2/\text{SiO}_2$ e (c) $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2/\text{SiO}_2$, submetido a diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	45
Figura 6. Influência da temperatura na conversão do ácido oléico em oleato de etila catalisado pelo $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ (100 °C).....	47
Figura 7. Gráfico $\ln k$ versus $1/T$ para as reações de esterificação do ácido oléico com etanol catalisadas por $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ (100 °C).....	48
Figura 8. Efeito da temperatura do tratamento térmico: (a) 100 °C, (b) 200 °C e (c) 400 °C, na lixiviação do catalisador $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ (50% m/m).....	49
Figura 9. Avaliação do efeito de lixiviação nos catalisadores: (a) $\text{SnBr}_2/\text{SiO}_2$ (100 °C), (b) $\text{SnBr}_2/\text{SiO}_2$ (200 °C), (c) $\text{SnF}_2/\text{SiO}_2$ (100 °C), (d) $\text{SnF}_2/\text{SiO}_2$ (200 °C), (e) $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2/\text{SiO}_2$ (100 °C), (f) $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2/\text{SiO}_2$ (200 °C) na reação de esterificação do ácido oléico.....	51

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1. Valores de k obtidos em diferentes temperaturas para a reação de esterificação catalisada pelo SnBr_2 19

Tabela 2. Esterificação de ácidos graxos com etanol catalisada por SnBr_2 21

CAPÍTULO II

Tabela 1. Atividade dos óxidos de estanho nas reações de esterificação do ácido oleico com etanol 43

Tabela 2. Atividade do SiO_2 puros nas reações de esterificação do ácido oléico com etanol..... 44

Tabela 3. Comparação entre as conversões do ácido oléico em oleato de etila nas reações catalisadas por compostos de estanho suportados e não suportados..... 46

Tabela 4. Valores de k obtidos nas diferentes temperaturas para a reação catalisada pelo $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ (100 °C) 48

Tabela 5. Efeito da razão molar ácido oléico/ etanol nas reações de esterificação 52

Tabela 6. Efeito da razão molar ácido oleico/ metanol nas reações de esterificação ... 53

Tabela 7. Testes de recuperação/reuso do catalisador 50% $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ nas reações de esterificação do ácido oléico com etanol 54

RESUMO

FERREIRA, Arthur Batista, M.Sc, Universidade Federal de Viçosa, março de 2013. **AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE CATALISADORES HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS DE ESTANHO EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.** Orientador: Márcio José da Silva. Coorientador: Sergio Antonio Fernandes.

O biodiesel vem se destacando como uma alternativa ao diesel fóssil por ser um combustível renovável, biodegradável e não tóxico. Atualmente, a maioria do biodiesel é produzida via transesterificação alcalina em fase homogênea de triacilgliceróis presentes em óleos vegetais. Entretanto, aproximadamente 70% do preço final do biodiesel é resultado do custo destas matérias primas. Portanto, desenvolver tecnologias que usem matérias primas baratas como gorduras animais e rejeitos de óleos de cozinha, as quais têm alto teor de ácidos graxos livres (AGL) e são então incompatíveis com catalisadores alcalinos, torna-se cada vez mais importante. Porém, as tecnologias disponíveis empregam catalisadores ácidos minerais homogêneos (ácidos de Brønsted), os quais são corrosivos, não recicláveis e resultam em grande geração de resíduos e efluentes nas etapas de neutralização e de separação. Neste trabalho, foi avaliada a atividade de catalisadores alternativos de estanho (ácidos de Lewis), como o SnBr_2 , SnCl_2 , SnF_2 e o $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, nas reações de esterificação de ácidos graxos em fase homogênea e posteriormente em fase heterogênea. Foram investigados os efeitos das principais variáveis de reação, temperatura, concentração do catalisador, natureza do álcool e do ácido graxo empregado, na conversão e seletividade da reação. Foi também investigada a atividade destes catalisadores suportados em SiO_2 pelo método sol-gel.

ABSTRACT

FERREIRA, Arthur Batista, M.Sc, Universidade Federal de Viçosa, March, 2013.
AVALIATION OF HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS TIN COMPOUNDS AS CATALYSTS ON THE FATTY ACIDS ESTERIFICATION REACTIONS FOR BIODIESEL PRODUCTION. Advisor: Márcio José da Silva.
Co-advisor: Sérgio Antonio Fernandes.

Biodiesel is a renewable, biodegradable and non toxic fuel, which can replace petroleum-derived diesel. Nowadays, it is produced mainly from alkaline transesterification in homogeneous phase from triacylglycerols present in vegetable oils. However, approximately 70% of cost of biodiesel production are due to the costs of these raw materials. Therefore, developing technologies that use cheap raw materials such as animal fats and waste cooking oil, which have a high content of free fatty acids (FFA) and are thus incompatible with alkaline catalysts, becomes increasingly important. However, the available technologies employ homogeneous mineral acids catalysts (Brönsted acids), which are corrosive, non recyclable and result in great generation of waste and effluents in steps of neutralization and separation. In this study, we evaluated the activity of alternative tin catalysts (Lewis acids), as SnBr_2 , SnCl_2 , SnF_2 and $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, in the esterification of fatty acids in homogeneous phase and later in heterogeneous phase. The main variables such as reaction temperature, catalyst concentration, nature of the used alcohol and fatty acid were investigated. The activity of these catalysts supported on SiO_2 by sol-gel method was also investigated.

INTRODUÇÃO GERAL

A medida que o consumo de combustíveis fósseis aumenta e suas reservas tornam-se cada vez mais escassas, a busca por fontes alternativas de energia como os biocombustíveis parece ser uma das soluções para uma futura crise energética e tem se tornado alvo de pesquisadores em todo o mundo. Concomitantemente, outra questão de interesse mundial, que também tem despertado o interesse de pesquisadores e da própria sociedade é a necessidade da redução na emissão de gases poluentes, a qual também pode ser minimizada pela substituição parcial dos tradicionais derivados do petróleo pelos biocombustíveis (Thiruvengadaravi *et al.*, 2012).

Dentre os biocombustíveis atualmente explorados, o biodiesel destaca-se como uma alternativa ao óleo diesel derivado do petróleo por ser renovável, biodegradável e não tóxico, além de poder ser usado em misturas com o próprio diesel fóssil (Patel *et al.*, 2013). Do ponto de vista ambiental, o biodiesel é menos poluente por não emitir compostos de enxofre e material particulado, e reduzir a emissão de monóxido de carbono. Por outro lado, lubrifica melhor e reduz a manutenção do motor, e possui maior ponto de fulgor que o óleo diesel tradicional (Farag *et al.*, 2011).

Geralmente, o biodiesel é constituído por ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos e é produzido a partir da transesterificação alcalina em fase homogênea de triglicerídeos presentes em óleos vegetais. Entretanto, ele pode ser também obtido via esterificação de ácidos graxos livres, os quais estão presentes em gorduras animais e resíduos da indústria de óleos, porém usando catalisadores ácidos (Cho *et al.*, 2012).

Atualmente, a maioria dos processos industriais de produção de biodiesel são baseados no uso de catalisadores homogêneos básicos, como NaOH, KOH e CH₃ONa. Isto porque altas conversões são alcançadas sob condições brandas de reação (60 °C; 1 atm) em curtos períodos de tempo de reação (1-3 horas) e também devido ao baixo custo destes catalisadores

(Borges e Diaz, 2012). Em contrapartida, estes catalisadores geram grande quantidade de efluentes e resíduos, gerados nas etapas de neutralização e separação da fase éster. Além disso, estes catalisadores homogêneos são altamente corrosivos para os reatores e não podem ser reutilizados (da Silva *et al.*, 2012).

Uma desvantagem significativa para o uso de catalisadores alcalinos é que eles não podem ser empregados em processos que envolvam matérias primas de baixo custo, porque estas contêm normalmente alto teor de ácidos graxos livres (AGL). Em meio alcalino, os AGL são convertidos em sabão, uma reação concorrente que diminui a produção de ésteres e dificulta a separação destes do glicerol gerado na transesterificação dos triglicerídeos, a qual ocorre simultaneamente às reações de esterificação (Peng-Lim *et al.*, 2013).

Na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais, os custos com a matéria prima são responsáveis por mais de 70% dos custos totais de produção (Gan *et al.*, 2012). Isto torna imprescindível a utilização de matérias primas baratas como gordura animal e rejeitos da indústria de óleos assim como o reuso de óleos de cocção. Como estes “feedstocks” apresentam alto teor de ácidos graxos livres (AGL), uma alternativa é realizar o processo em duas etapas: a primeira, catalisada por ácidos, para reduzir o teor de AGL e a segunda, a convencional transesterificação alcalina (Cho *et al.*, 2012). Outra opção é a utilização de catalisadores homogêneos ácidos (por exemplo, H_2SO_4), para promover a esterificação e transesterificação simultaneamente. Porém, estes processos têm custo mais elevado porque requerem normalmente temperaturas elevadas (acima de 120 °C), pressão autogênica (para evitar a perda dos alcoóis), e são altamente corrosivos aos reatores (Mattos *et al.*, 2012).

Neste contexto, torna-se cada vez mais importante desenvolver catalisadores ácidos de Lewis, menos corrosivos que seus concorrentes ácidos de Brønsted. Estes ácidos de Lewis, normalmente sais ou óxidos metálicos, podem também ser usados em fase heterogênea, como sólidos ácidos, os

quais são potencialmente promissores para substituir os tradicionais catalisadores ácidos e básicos homogêneos.

Deste modo, o uso de catalisadores ácidos de Lewis pode resultar no aumento do escopo de matérias primas úteis na produção de biodiesel, reduzindo os custos e diminuindo o impacto ambiental dos processos de produção. Uma estratégia é avaliar a atividade destes catalisadores inicialmente em reações de esterificação de AGL, investigando sua estabilidade no meio de reação, sua recuperação e seu posterior reuso. Os catalisadores sólidos ácidos devem ser seletivos, ativos em condições brandas (similar àsquelas usadas em condições homogêneas), e manter sua atividade catalítica após sucessivos ciclos. Superados estes desafios, tais catalisadores serão potencialmente ativos nas reações de transesterificação.

Neste trabalho, foi avaliada a atividade de diferentes catalisadores homogêneos e heterogêneos de estanho, nas reações de esterificação de diferentes ácidos graxos. Recentemente, o Grupo de Catálise Homogênea e Heterogênea investigou o uso de cloreto de estanho em reações de esterificação em fase homogênea e em fase heterogênea (Cardoso, 2011). Foi realizada a síntese de catalisadores sólidos ácidos de Lewis empregando o método de impregnação, sendo o SnCl_2 o dopante e SiO_2 o suporte. Dando continuidade ao desenvolvimento desta linha de pesquisa, neste presente trabalho além de se aumentar o escopo dos catalisadores de estanho, avaliou-se a eficiência do método sol-gel nos processos de síntese dos catalisadores heterogêneos.

**CAPÍTULO I - ESTERIFICAÇÃO DE
ÁCIDOS GRAXOS CATALISADA POR
COMPOSTOS DE ESTANHO EM
FASE HOMOGÊNEA**

1. ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM FASE HOMOGÊNEA: UMA BREVE INTRODUÇÃO

A esterificação de ácidos graxos é uma reação química reversível, na qual um ácido carboxílico reage com um álcool de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol), produzindo ésteres de ácidos graxos e água (Figura 1).

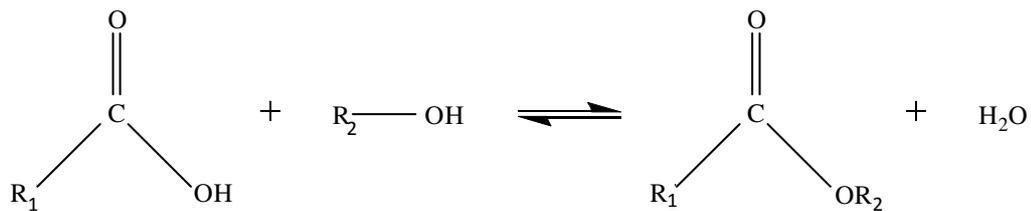


Figura 1. Reação de esterificação de ácidos graxos.

começam no fato de se tratar de reações reversíveis. Para deslocar o equilíbrio da reação no sentido de formação dos produtos, um dos reagentes precisa ser usado em excesso ou um dos produtos precisa ser removido constantemente durante a reação.

Reações de síntese de ésteres são normalmente conduzidas na presença de catalisadores. No entanto, existem alguns poucos estudos envolvendo sistemas não catalíticos que utilizam altas temperaturas, tendo como vantagens uma purificação mais simples dos produtos e menor impacto ambiental (Yujaroen *et al.*, 2009; MaedaH *et al.*, 2008; Yamazaki *et al.*, 2007). Infelizmente, estes processos não se demonstraram aplicáveis para a produção de biodiesel devido as conversões não satisfatórias e seu alto custo, além de condições severas de operação como pressão acima de 5 atm e temperaturas acima de 120 °C (Cho *et al.*, 2012).

A esterificação de ácidos graxos geralmente é feita em fase homogênea na presença de catalisadores ácidos de Brønsted, como H₂SO₄, HF, H₃PO₄, HCl e ácido *p*-toluenosulfônico. Entretanto, os processos envolvendo catalisadores homogêneos ácidos apresentam sérias desvantagens, tais como a necessidade de etapas de neutralização e separação, a elevada corrosão de

reatores e a dificuldade de reciclagem do catalisador (Carmo Jr *et al.*, 2009; Srilatha *et al.*, 2009).

Recentemente, o uso de catalisadores ácidos de Brønsted heteropoliácidos ($H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_4SiMo_{12}O_{40}$), os quais são sólidos quando puros, porém solúveis no meio de reação, tem se tornado uma interessante alternativa, porque tais catalisadores podem ser separados da solução por destilação dos produtos e, conseqüentemente, podem ser novamente reutilizados (Silva *et al.*, 2008; Casas *et al.*, 2013). Entretanto, tais catalisadores homogêneos são também corrosivos, além de serem mais caros que os tradicionais ácidos minerais.

Ácidos de Lewis tais como BF_3 , $SnCl_4$, dentre outros, são também ativos em reações de esterificação. Entretanto, estes ácidos de Lewis são instáveis, pouco tolerantes a presença de água e difíceis de se manipular.

O uso de catalisadores ácidos de Lewis homogêneos, como cloreto de estanho (II), tem se apresentado como uma potencial alternativa, mostrando-se mais tolerante a água que os heteropoliácidos, além de ser menos corrosivo (da Silva *et al.*, 2011b). O $SnCl_2$ ainda foi facilmente recuperado e reutilizado, sem perda da atividade. No ano de 2012, foi publicada uma revisão sobre as aplicações de compostos de estanho em reações de esterificação, destacando o $SnCl_2$, que obteve altas conversões na esterificação com etanol do ácido oléico presente em óleo de cozinha reutilizado (da Silva *et al.*, 2012).

Dessa maneira, a substituição dos catalisadores ácidos convencionais por sólidos ácidos de Lewis, como sais de estanho, pode contribuir para a demanda por tecnologias de produção de biodiesel menos agressivas ao ambiente e economicamente viáveis.

2. OBJETIVOS

2.2. Objetivo principal

O objetivo principal desta parte do trabalho foi investigar a atividade de catalisadores homogêneos de estanho nas reações de esterificação de ácidos graxos.

2.3. Objetivos específicos

- Avaliar a atividade dos catalisadores homogêneos brometo de estanho II (SnBr_2), cloreto de estanho II (SnCl_2), fluoreto de estanho II (SnF_2) e acetato de estanho II ($\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) nas reações de esterificação de ácidos graxos.
- Investigar os efeitos dos principais parâmetros de reação (temperatura, composição do sistema, tempo, natureza do catalisador, natureza do álcool e ácido graxo) na conversão e seletividade das reações de esterificação de ácidos graxos catalisada por compostos de estanho em fase homogênea.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes e solventes

Os catalisadores puros sólidos SnCl_2 , SnBr_2 , SnF_2 e $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ foram adquiridos pela Sigma-Aldrich (99%). Os ácidos graxos (mirístico, palmítico, esteárico, oléico e linoleico) e alcoóis (metanol, etanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol) também foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

3.2. Reações de esterificação de ácidos graxos

A atividade dos catalisadores homogêneos de estanho foi avaliada nas reações de esterificação de ácidos graxos puros. O ácido oléico foi selecionado como substrato principal por ser o ácido graxo presente majoritariamente em grande parte dos óleos vegetais usados na produção do biodiesel. Etanol foi o álcool selecionado na maioria das reações por suas vantagens em relação ao metanol (renovável, menos tóxico e mais abundante no País).

As reações de esterificação em fase homogênea foram realizadas em um reator de vidro de 50 mL, equipado com septo para amostragem, conectado a um condensador de refluxo. Este reator foi mantido a pressão atmosférica, em banho termostaticado e com agitação magnética. A Figura 2 representa o aparato utilizado nos experimentos.

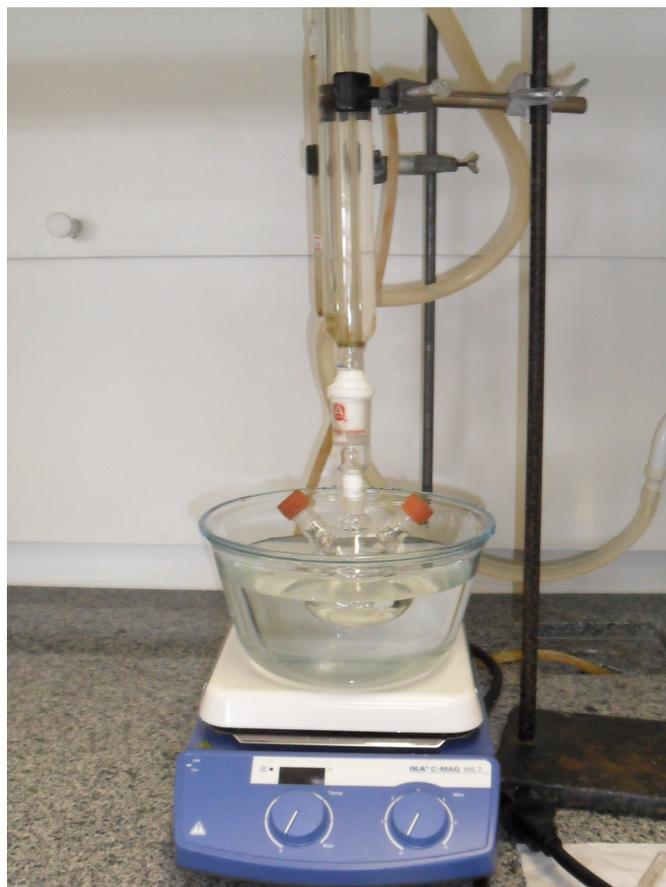


Figura 2. Aparato utilizado nos testes catalíticos

Em um experimento típico, foi adicionado ao reator 0,35 mL de ácido oléico e 10 mL de etanol, respectivamente. A solução foi aquecida em banho até a temperatura de reação (60°C). Posteriormente, o catalisador foi adicionado ao reator, iniciando a reação. A razão molar de etanol/ ácido oléico/ estanho utilizada nos experimentos com catalisadores homogêneos foi de 170 / 1 / 0,1.

Todas as reações foram realizadas usando-se um excesso de etanol para favorecer o equilíbrio. Tal procedimento não resulta em custo excessivo porque o álcool é recuperado ao final do processo e pode ser potencialmente reutilizado.

Os demais testes catalíticos foram conduzidos similarmente variando-se as principais condições de reação: concentração do catalisador, razão molar dos reagentes, natureza do ácido graxo ou álcool empregado e temperatura da reação.

3.3. Monitoramento cinético das reações

A reação foi monitorada durante um período de 8 horas, no qual foram retiradas alíquotas periodicamente para análise por cromatografia gasosa. Foi utilizado um cromatógrafo a gás modelo Varian 450-GC, equipado com detector de ionização em chama e coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). As condições de análise foram: temperatura inicial da coluna de 180 °C (1 min), taxa de aquecimento de 10 °C / min; temperatura final de 240 °C (3 min); temperatura do injetor de 250 °C; temperatura do detector de 280 °C.

A conversão do ácido graxo em éster foi calculada por normalização, comparando as áreas obtidas no cromatograma:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{Área}_{(\text{éster})}}{\text{Área}_{(\text{éster})} + \text{Área}_{(\text{ácido graxo})}} \times 100$$

A Figura 3 mostra um cromatograma típico dos produtos obtidos na reação de esterificação do ácido oléico com etanol.

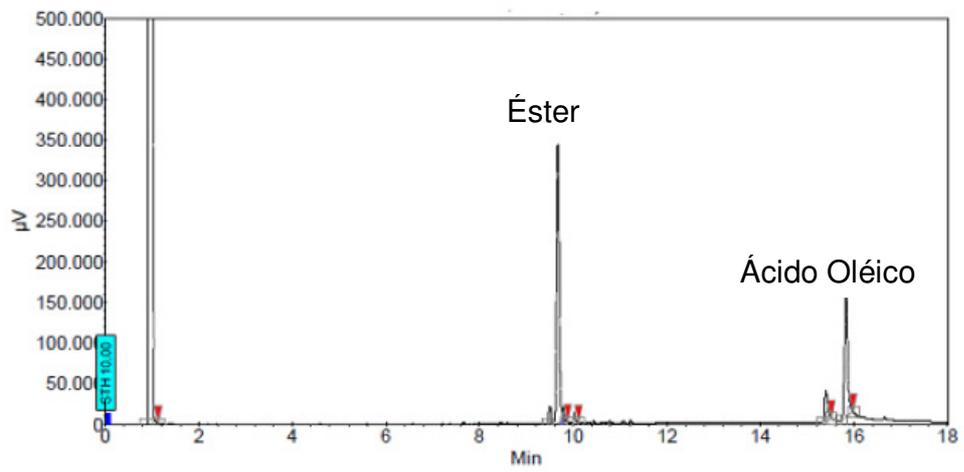


Figura 3. Cromatograma obtido nas reações de esterificação do ácido oléico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação da atividade catalítica de diferentes compostos de estanho (II) na reação de esterificação do ácido oleico

As reações de esterificação de ácidos graxos ocorrem através da adição nucleofílica do álcool ao carbono da carbonila do ácido graxo. Esta adição depende, entre outros fatores, da diferença de energia entre o orbital molecular HOMO do nucleófilo (álcool) e o LUMO do eletrófilo (ácido graxo). No caso dos catalisadores de estanho, a ativação da carbonila é feita através da coordenação do Sn(II) ao oxigênio da carbonila, diminuindo a energia do LUMO do eletrófilo. Como o HOMO do nucleófilo não é afetado, a diferença de energia entre o HOMO do nucleófilo e o LUMO do eletrófilo diminui, facilitando a adição nucleofílica do álcool (Costa, et. al., 2003).

Neste trabalho, foi estudada a atividade catalítica dos compostos de estanho SnBr_2 , SnCl_2 , SnF_2 e $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ na reação de esterificação do ácido oléico. As curvas cinéticas obtidas nas reações de esterificação do ácido oleico com etanol catalisada por diferentes compostos de estanho estão representadas na Figura 4.

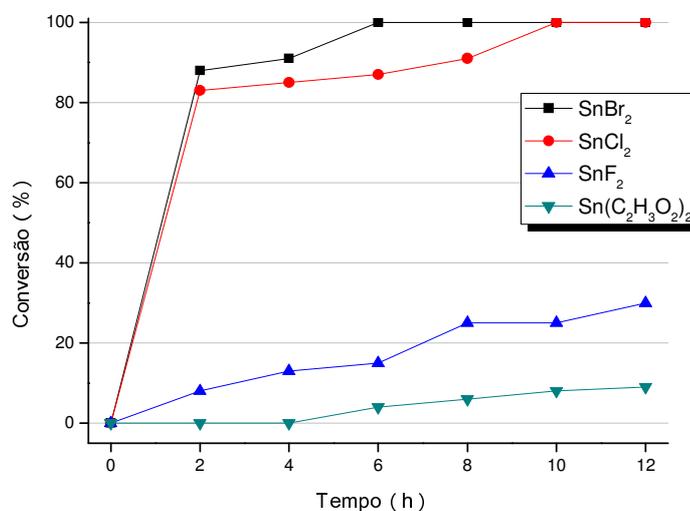


Figura 4. Conversão do ácido oleico em oleato de etila catalisada pelo SnBr₂, SnCl₂, SnF₂ e Sn(C₂H₃O₂)₂. Condições de reação: razão molar etanol: ácido oléico: Sn(II) igual a 170 : 1 : 0,1; temperatura de 60°C.

Apesar do excesso de etanol utilizado, na ausência de catalisador somente uma conversão da ordem de 5% foi atingida (não mostrada no gráfico por simplificação). As maiores conversões foram atingidas nas reações catalisadas por SnBr₂, onde o ácido oléico foi 100% convertido em oleato de etila em apenas 6 horas de reação. Embora apresentasse uma velocidade inicial semelhante, nas reações catalisadas por SnCl₂ a conversão total foi atingida após 10 horas de reação. Os catalisadores SnF₂ e o Sn(C₂H₃O₂)₂ apresentaram atividade bem inferior, atingindo conversões de apenas 30 e 10 % respectivamente após 12 horas de reação. Em todas as reações a seletividade para oleato de etila foi maior que 97%, determinada por análises de CG.

Os resultados mostram claramente que os haletos contendo ânions de maior raio foram os mais ativos (SnCl₂, SnBr₂) e que o único catalisador contendo um ligante bi-dentado, e conseqüentemente menos lábil foi o menos ativo.

Cardoso (2011) estudou a atividade catalítica do SnCl_2 , SnF_2 e $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ na esterificação do ácido oleico, obtendo resultados similares aos deste estudo. Casas e colaboradores (2013) realizaram a esterificação e transesterificação simultânea do ácido oleico misturado ao óleo de girassol catalisada pelo SnCl_2 e $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, obtendo melhores resultados para o $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. O estudo feito por Casas e colaboradores (2013) revela que os catalisadores homogêneos avaliados neste trabalho são potencialmente ativos também na reação de transesterificação de triacilgliceróis realizada de forma simultânea a esterificação de ácidos graxos.

4.2. Efeito da concentração do catalisador SnBr_2

Do ponto de vista econômico, é importante otimizar a concentração do catalisador para que se possa alcançar valores de conversão satisfatórios com o menor custo possível. Neste estudo, este efeito foi avaliado nas reações de esterificação do ácido oléico onde a concentração do catalisador SnBr_2 , o mais eficiente, variou de $2,0 \times 10^{-2}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L, sendo que a razão ácido graxo: Sn(II) variou de 10 : 2 a 10 : 0,1.

A concentração do catalisador não afeta a conversão de equilíbrio de uma reação; entretanto, como as reações foram analisadas num intervalo curto de tempo, em determinadas reações o equilíbrio não foi atingido e as conversões finais obtidas variaram de acordo com a concentração do catalisador.

No geral, pode-se observar que tanto as velocidades iniciais quanto as conversões finais foram significativamente afetadas pela variação na concentração do catalisador (Figura 5). Utilizando-se uma concentração de 2×10^{-2} mol/L, 100% do ácido oléico foi convertido em oleato de etila em apenas 2 horas de reação. Mesmo diminuindo essa concentração em 20 vezes ($1,0 \times 10^{-3}$ mol/L), obteve-se conversão de 67% após 8 horas de reação.

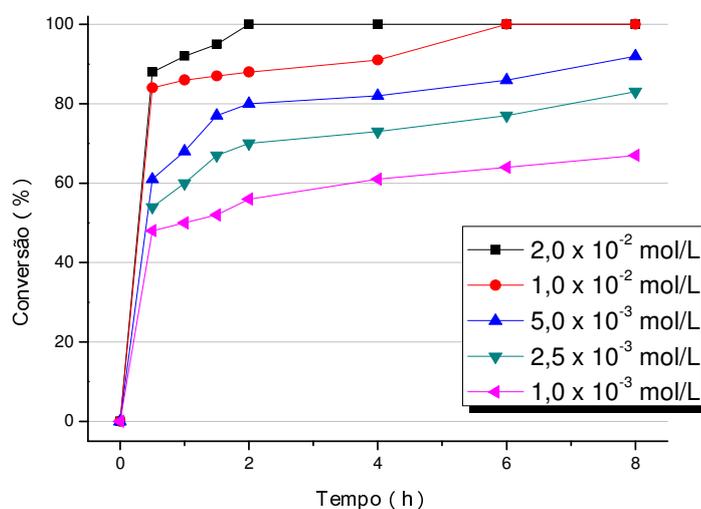


Figura 5. Curvas cinéticas obtidas nas reações de esterificação do ácido oléico com etanol catalisadas por SnBr₂ em diferentes concentrações. Condições de reação: razão molar etanol: ácido oleico: SnBr₂ igual a 170 : 1 : 0,2 a 0,01; temperatura de 60°C.

Observa-se também, que um aumento de 5 vezes na concentração mínima estudada ($1,0 \times 10^{-3}$ mol/L), resultou em um aumento na conversão, de 67 para 92%, após 8 horas de reação. Esse resultado evidencia que o aumento na conversão da reação não varia na mesma proporção do aumento da concentração do catalisador.

Recentemente, Thiruvengadaravi e colaboradores (2012) observaram que nem sempre um aumento na concentração do catalisador resulta em um aumento na conversão do ácido graxo. Farag e colaboradores (2011) obtiveram resultados semelhantes utilizando H₂SO₄ como catalisador na esterificação de óleos residuais de cozinha com metanol. Farag e colaboradores perceberam que um aumento na concentração de H₂SO₄ resultava em um aumento na taxa de conversão da reação somente até a faixa de 2,5% m/m (percentual em massa de óleo). Neste caso, reações com razão molar de ácido graxo: H₂SO₄ acima de 14:1 não obtiveram maiores taxas de conversão. No presente

trabalho, a maior razão molar ácido oleico: SnBr_2 usada foi de 5:1, não sendo encontrado o limite máximo de concentração de catalisador, acima do qual não ocorrem mudanças na velocidade da reação.

4.3. A influência da temperatura

Geralmente, independentemente do caráter endo ou exotérmico das reações, um aumento da temperatura resulta em um aumento nas taxas de conversão do substrato. Isto ocorre porque a energia cinética das moléculas dos reagentes é maior, aumentando a frequência de colisões entre estas moléculas e a energia liberada nestas colisões. Desta forma, ha uma maior probabilidade das moléculas reagentes atingirem a energia necessária para transpor a barreira energética (energia de ativação) que separa os reagentes dos produtos.

Este efeito foi avaliado nas reações de esterificação do ácido oleico com etanol catalisadas por SnBr_2 na faixa de temperatura de 30 a 70 °C; as curvas cinéticas obtidas estão mostradas na Figura 6.

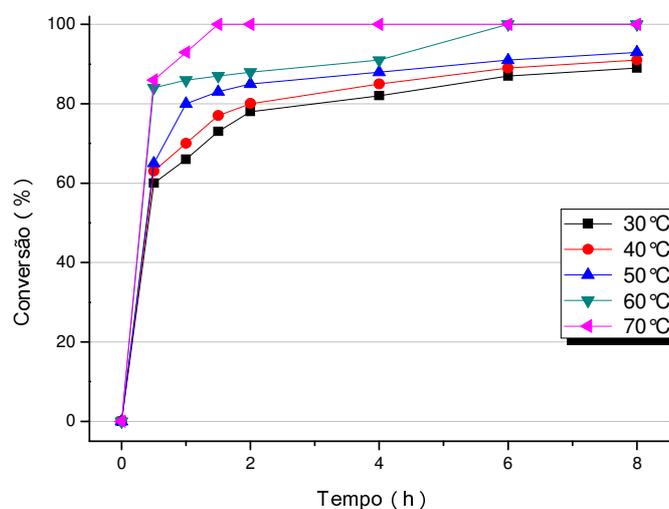


Figura 6. Conversão do ácido oleico em oleato de etila catalisado por SnBr_2 em diferentes temperaturas. Condições de reação: razão molar etanol: ácido oléico: SnBr_2 igual a 170 : 1 : 0,1; temperatura de 30 a 70 °C.

Como previsto, reações a temperaturas mais altas apresentaram maiores taxas de conversão, o que está de acordo com dados relatados na literatura (Bassan *et al.*, 2012; Lucena *et al.*, 2011). A 70 °C, foram necessários apenas 90 minutos para que todo o ácido oleico fosse convertido em ésteres etílicos. Nota-se também, que mesmo próximo a temperatura ambiente, a 30 °C, obteve-se alta conversão (89%), e que o aumento da temperatura para 50 °C gerou acréscimo de apenas 4%, após 8 horas de reação.

Em geral, conversões acima de 80% foram obtidas sob quaisquer temperaturas após três horas de reação. É relevante ressaltar que usar temperaturas elevadas acima do ponto de ebulição do metanol e etanol, os quais são os alcoóis mais usados na produção de biodiesel via esterificação e transesterificação, resulta em um aumento dos custos porque são necessários autoclaves para evitar a vaporização do reagente. Além disso, altas temperaturas de reação aumentam o consumo energético para uma produção em escala industrial, elevando os custos operacionais do processo (Hayyan *et*

al., 2011). Dessa forma, o SnBr₂ demonstra ser um catalisador promissor, capaz de obter conversões satisfatórias mesmo à temperatura ambiente.

Com as informações da Figura 6 é possível realizar um estudo cinético para a reação de esterificação do ácido oléico. A literatura descreve que na maioria das reações de esterificação existe uma dependência de primeira ordem em relação à concentração de ácido graxo (da Silva *et al.*, 2008). Como foi utilizado etanol em excesso, pode-se desconsiderar a variação na concentração deste, tornando a reação de pseudo-ordem zero em relação ao álcool. Desta maneira, podemos escrever a taxa de reação como:

$$-\frac{d [\acute{a}c.graxo]}{dt} = k [\acute{a}c.graxo] \quad (\text{Equa\c{c}\~{a}o 1})$$

A Equação 1 pode ser integrada no intervalo de tempo de 0 a t, enquanto a concentração varia de [ác.graxo]₀, no tempo = 0, a [ác.graxo], no tempo final.

$$-\int_{[\acute{a}c.graxo]_0}^{[\acute{a}c.graxo]} \frac{d [\acute{a}c.graxo]}{[\acute{a}c.graxo]} = k \int_0^t dt \quad (\text{Equa\c{c}\~{a}o 2})$$

Resolvendo a integral:

$$\ln \frac{[\acute{a}c.graxo]}{[\acute{a}c.graxo]_0} = -k t \quad (\text{Equa\c{c}\~{a}o 3})$$

Para uma reação de primeira ordem, o gráfico de $\ln \frac{[\acute{a}c.graxo]}{[\acute{a}c.graxo]_0}$ em função do tempo deve ter um aspecto linear, e o inverso do coeficiente angular da reta fornece o valor da constante de velocidade (k). Os valores de k obtidos para cada temperatura estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de k obtidos em diferentes temperaturas para a reação de esterificação catalisada pelo SnBr₂

Temperatura (°C)	Valores de k (s ⁻¹)
30	2,99 x 10 ⁻⁴
40	3,34 x 10 ⁻⁴
50	4,47 x 10 ⁻⁴
60	5,46 x 10 ⁻⁴
70	7,38 x 10 ⁻⁴

A relação entre a constante de velocidade k e a temperatura foi proposta por Arrhenius, conforme a equação abaixo:

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde: A = constante pré-exponencial

E = energia de ativação da reação

R = constante dos gases ideais

T = temperatura absoluta

Linearizando a equação de Arrhenius tem-se:

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Equação 5})$$

Utilizando a Equação 5, foi construído o gráfico de ln k versus 1/T (Figura 7). A energia de ativação da reação foi calculada a partir da inclinação da reta, que fornece o valor de E/R.

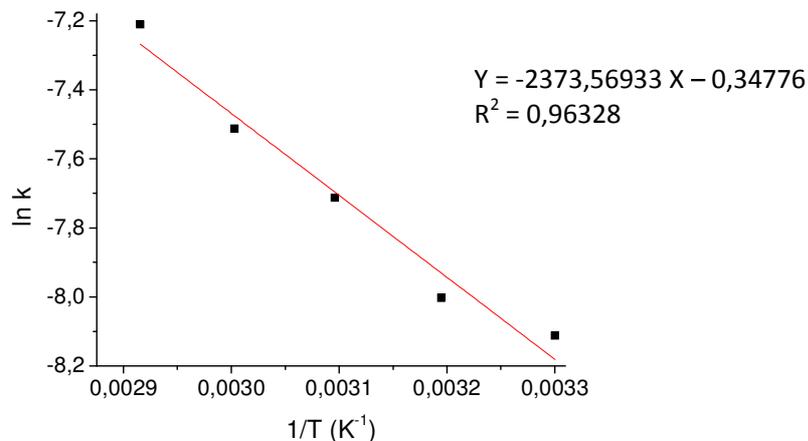


Figura 7. Gráfico ln k versus 1/T para as reações de esterificação do ácido oléico com etanol catalisadas por SnBr₂.

O valor encontrado para a energia de ativação foi de 19,73 KJ/mol. Por outro lado, Silva e colaboradores (2009) encontraram um valor de 46,69 KJ/mol para a energia de ativação para a esterificação do ácido oleico com etanol catalisada por SnCl₂ sob as mesmas condições de reação. Estes resultados confirmam os resultados obtidos anteriormente (Figura 4), onde se verificou que a taxa de reação do SnBr₂ é maior que a do SnCl₂, e portanto, sua energia de ativação também deve ser menor.

4.4. Avaliação da atividade do SnBr₂ na esterificação de diferentes ácidos graxos

O ácido oleico foi escolhido como reagente padrão para a série de reações deste trabalho. No entanto, é imprescindível estudar também o comportamento do catalisador frente a outros ácidos graxos, analisando a influência do número de insaturações e do tamanho da cadeia carbônica destes nas reações de esterificação. As reações envolvendo os vários ácidos graxos

foram realizadas sob as mesmas condições, mantendo a razão molar ácido graxo: catalisador igual a 10:1. Os resultados estão apresentados na Tabela 2 e Figura 8.

Tabela 2. Esterificação de ácidos graxos com etanol catalisada por SnBr₂

Ácido Graxo	Nomenclatura IUPAC (ácido)	Fórmula	NC : NI ^a	Conversão ^b (%)
Mirístico	tetradecanóico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	14:0	92
Palmítico	hexadecanóico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	16:0	93
Esteárico	octadecanóico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	18:0	100
Oléico	<i>cis</i> -9-octadecenóico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	18:1	100
Linoleico	<i>cis</i> -9,12-octadecadienóico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	18:2	100

^aNC:NI = número de carbonos : número de insaturações. ^bTempo de reação = 8 horas.

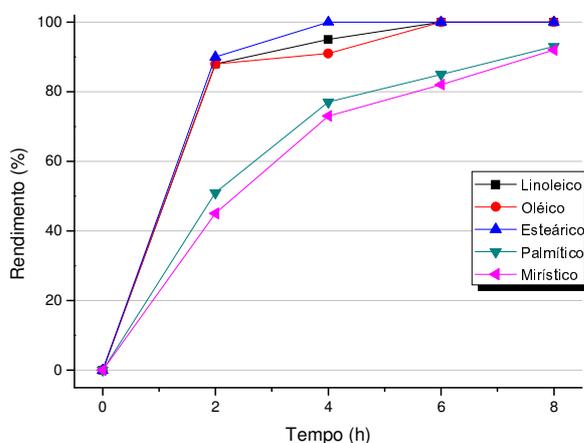


Figura 8. Conversão de diferentes ácidos graxos em ésteres etílicos catalisado por SnBr₂. Condições de reação: razão molar etanol: ácido graxo: SnBr₂ igual a 170 : 1 : 0,1; temperatura de 60 °C.

Analisando os resultados obtidos para os ácidos graxos saturados, podemos notar que o aumento no tamanho da cadeia carbônica resultou também em um inesperado aumento na velocidade da reação. Comparando o ácido esteárico, oléico e linoléico, nota-se que a presença de insaturações não afetou de forma significativa a velocidade da reação. Aparentemente, os ácidos de cadeia mais longa reagiram mais rapidamente do que aqueles de cadeia mais curta. Este resultado sugere que um aumento da hidrofobicidade do ácido graxo favorece a reação, entretanto, este resultado só pode ser melhor compreendido a luz de estudos teórico-mecanísticos, os quais podem identificar os intermediários de reação e calcular suas energias relativas.

4.5. Esterificação do ácido oleico utilizando diferentes álcoois

As principais rotas de produção de biodiesel através de transesterificação e esterificação utilizam álcoois de cadeia curta, como o metanol e etanol. Sabe-se que o metanol possui maior eficiência em reações de esterificação. Porém, o metanol além de sua maior toxicidade, é obtido em sua maior parte de fontes não renováveis. Já o etanol possui menor toxidez e é obtido quase totalmente de fontes renováveis, gerando menor impacto ambiental. O Brasil possui tradição e conhecimento na produção de etanol, adquirido principalmente após os anos 70 com o Programa Nacional do Alcool, motivando ainda mais a utilização deste álcool na produção de biodiesel no país (Ambrozin *et al.*, 2009).

Considerando as vantagens e a larga utilização do etanol na produção de biodiesel no Brasil, no presente trabalho este foi o principal álcool utilizado nas reações de esterificação. Porém, outros álcoois de cadeia carbônica mais longa podem também ser usados para a produção de biodiesel desde que com ácidos graxos de cadeia carbônica mais curta. O efeito do tamanho da cadeia do álcool na esterificação do ácido oléico foi investigado e os resultados estão apresentados na Figura 9.

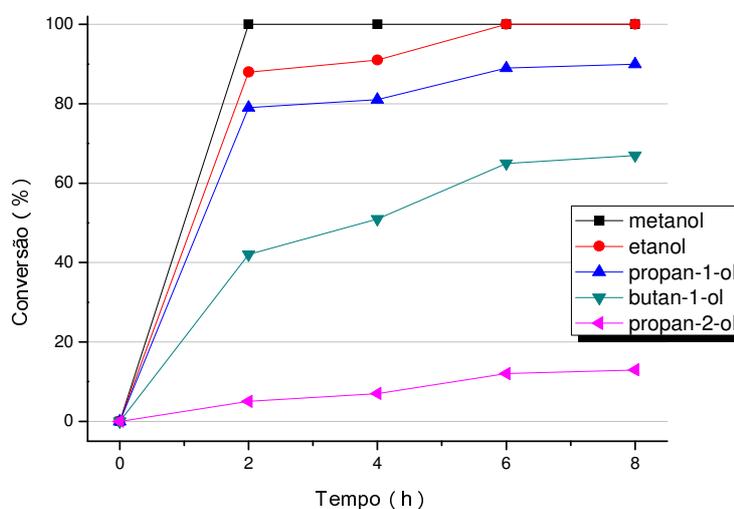


Figura 9. Conversão do ácido oleico em oleatos de alquila catalisado por SnBr_2 utilizando diferentes alcoóis. Condições de reação: razão molar etanol: ácido oleico: SnBr_2 igual a 170 : 1 : 0,1; temperatura de 60 °C.

A reação de esterificação com metanol apresentou a maior velocidade de reação, atingindo conversão total após somente 2 horas de reação. Logo em seguida vem o etanol, que atingiu 100% de conversão após 6 horas de reação. Logo, se conclui que álcoois de cadeia carbônica mais curta são mais reativos. A menor conversão foi alcançada utilizando-se o álcool propan-2-ol, pelo fato do impedimento estérico associado a posição da hidroxila. Resultados similares sobre a influência do álcool na esterificação de ácidos graxos foram descritos na literatura (Farag *et al.*, 2011 e da Silva *et al.*, 2009).

5. CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que o SnBr_2 e o SnCl_2 foram os catalisadores mais ativos nas reações de esterificação de ácidos graxos em ésteres etílicos, sob condições brandas. A ordem crescente de atividade dos compostos de estanho foi de $\text{SnBr}_2 > \text{SnCl}_2 > \text{SnF}_2 > \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$.

O SnBr_2 converteu 89% do ácido oléico em oleato de etila a temperatura próxima a ambiente. A energia de ativação para as reações catalisadas por SnBr_2 foi 19,73 kJ/mol. Este resultado confirma que o SnBr_2 é um catalisador mais ativo que o SnCl_2 cuja energia de ativação é 46,69 kJ/mol.

Analisando-se o efeito da cadeia carbônica dos ácidos graxos foi observado um inesperado aumento da conversão com o aumento da cadeia carbônica dos ácidos e não foi observado variação na velocidade de reação devido à presença de insaturações. Por outro lado, investigando o efeito da cadeia carbônica do álcool na esterificação do ácido oleico, observou-se que a velocidade da reação é mais lenta quando a cadeia carbônica do álcool é mais longa e que hidroxila de um álcool secundário é menos reativa que a do álcool primário com o mesmo número de carbonos.

**CAPÍTULO II - ESTERIFICAÇÃO DE
ÁCIDOS GRAXOS CATALISADA POR
ESTANHO SUPORTADO EM SÍLICA
PELO MÉTODO SOL-GEL**

1. ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM FASE HETEROGÊNEA: UMA BREVE INTRODUÇÃO:

O uso de catalisadores sólidos ácidos nas reações de produção de biodiesel tem sido muito estudado porque estes catalisadores têm a grande vantagem de serem mais facilmente recuperados e serem reutilizados, o que pode reduzir o custo de produção biodiesel. Além disso, estes catalisadores reduzem os efluentes e resíduos provenientes das etapas de neutralização, diminuindo o impacto ambiental (Nascimento *et al.*, 2011).

Contudo, processos que empregam catalisadores heterogêneos ainda não estão sendo largamente utilizados em condições industriais. A instabilidade em meio muito polar, a contaminação do biodiesel com metais, os caros processos de síntese e às drásticas condições de reação necessárias, dificultam ainda a utilização destes catalisadores (Cho *et al.*, 2012).

Dentre os catalisadores ácidos heterogêneos utilizados na esterificação de ácidos graxos destacam-se as resinas orgânicas de troca iônica, zeólitas, heteropoliácidos, além de óxidos metálicos como ZrO_2 (Bassan *et al.*, 2012). Catalisadores heteropoliácidos suportados têm demonstrado alta atividade catalítica em reações de esterificação, embora possuam a desvantagem de serem parcialmente miscíveis no meio reacional, o que compromete sua estabilidade e sua reusabilidade (da Silva *et al.*, 2011b).

O óxido de zircônio (ZrO_2) é o suporte mais utilizado em reações de esterificação devido ao seu grande número de sítios ácidos de Brønsted (Lee e Saka, 2010). O catalisador WO_3/ZrO_2 foi testado na esterificação de óleos vegetais reutilizados, demonstrando alta atividade sem lixiviação (Park *et al.*, 2010). A zirconia sulfatada (SO_4^{2-}/ZrO_2) pode ser considerada um catalisador heterogêneo super ácido, embora tenha sido observada a lixiviação dos grupos SO_4^{2-} quando o catalisador é reutilizado por diversas vezes, causando perda na atividade (Santacesaria *et al.*, 2012). Embora a ZrO_2 tenha mostrado um bom desempenho como suporte para esterificação, seu alto custo torna sua utilização em nível industrial inviável (Borges e Diaz, 2012).

Por outro lado, o uso de catalisadores de estanho suportados também vem sendo descrito. Xie e colaboradores (2012) prepararam o $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ com diferentes cargas de estanho e utilizaram na esterificação de AGL presentes em óleo de soja, alcançando 94,1% de conversão em 5h de reação. Sarkar e colaboradores (2012) investigaram a eficiência do SnO_2/WO_3 nas reações de esterificação do ácido oléico, constatando que este pode ser reutilizado sem perda de atividade. A atividade do SnO_2 na forma sulfatada ($\text{SO}_4^-/\text{SnO}_2$) foi também investigada, tendo sido descrito que possivelmente o teor de sulfato pode também afetar a atividade destes catalisadores (Moreno *et al.*, 2011 e Furuta *et al.*, 2004). Cardoso (2011) sintetizou o SnCl_2 suportado em SiO_2 , Nb_2O_5 e ZrO_2 pelo método de impregnação, na esterificação de ácidos graxos, analisando o efeito do tratamento térmico sob a lixiviação dos catalisadores. Entretanto, embora ativos no primeiro ciclo, estes catalisadores foram poucos estáveis na reação (Cardoso, 2011).

1.1. Método sol-gel: Uma Introdução

O emprego do processo sol-gel iniciou-se na produção de materiais densos, principalmente vidros e cerâmicas, com a particularidade de o processo ocorrer a baixas temperaturas. Atualmente, o processo sol-gel consiste em um importante método de preparação de diversos tipos de materiais sólidos porosos. Estes materiais sólidos porosos possuem aplicações em diferentes campos da ciência e tecnologia, devido a suas propriedades peculiares tais como sua baixa densidade, grande porosidade e elevada área superficial (Nadargi *et al.*, 2009). O método sol gel pode ser aplicado na síntese de óxidos de diferentes metais como Sn, V, Zr, Ta, Ti, Hf, Nb, In, Cr, Mn, Fe, Ni, Sm, Al, W e Li em meio aquoso ou não aquoso, com ou sem a utilização de surfactantes (Adnan *et al.*, 2010).

O processo sol-gel inicia-se pela formação de uma suspensão coloidal, designada sol, através da dissolução do precursor. Então, ocorre um conjunto

de reações de hidrólise e condensação que levam a formação do gel, constituído por uma rede sólida ramificada e um líquido que preenche o sistema poroso. Por fim, é feita a secagem para remoção da fase líquida. Dependendo das operações de processamento aplicadas, diferentes formatos de materiais podem ser obtidos como pós, filmes, fibras, monólitos, entre outros (Dhanya *et al.*, 2012). Os precursores mais empregados são os alcóxidos de metais devido à facilidade com que reagem com a água, dentre os quais destaca-se o tetraetilortosilicato (TEOS) (Ye *et al.*, 2011; Mirzaei *et al.*, 2010).

As principais vantagens deste método são o elevado grau de homogeneidade e pureza, a baixa temperatura utilizada no processo e a manipulação da estrutura do material através de alterações nos procedimentos de síntese (Gao *et al.*, 2010; Huang *et al.*, 2011). Já as desvantagens são o longo tempo de processamento, existência de poros finos e carbono residual, permanência de grupos hidroxila na estrutura, contração do gel durante a secagem e toxicidade dos precursores (Mackenzie, 1982).

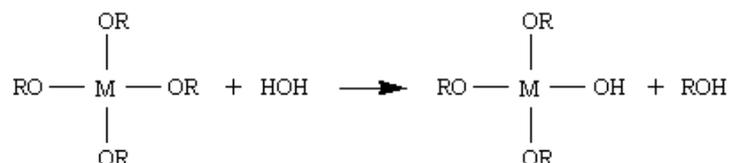
A possibilidade de síntese de materiais com variados formatos e propriedades, torna possível a aplicação desta tecnologia para a produção de diferentes materiais como vidros, lentes de contato, materiais ópticos, biosensores, filmes e membranas. Recentemente, o processo sol-gel também vem sendo empregado na síntese de catalisadores suportados (Bang *et al.*, 2012) e não suportados (Adnan *et al.*, 2010). Este método permite a síntese de materiais com características essenciais para utilização em catálise como:

- elevado grau de pureza,
- homogeneidade dos sítios ativos;
- distribuição de tamanho de poro bem definida;
- controle estrutural;
- alta estabilidade térmica;
- elevada área superficial (Abu-Jdayil *et al.*, 2012; Al-Nakoua *et al.*, 2011).

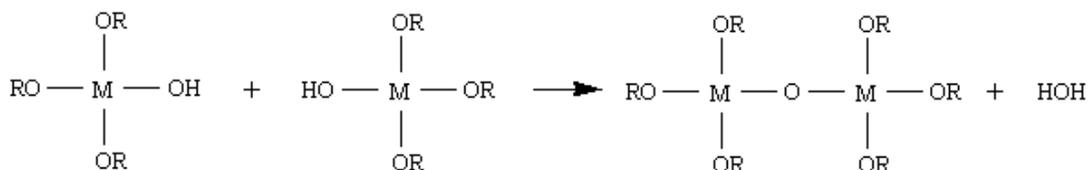
1.1.1. Química do processo sol-gel

O método sol gel consiste na mistura do composto precursor, geralmente um alcóxido de metal ou metalóide e solvente apropriado, formando uma fase líquida chamada de “sol”. Um sol constitui um sistema coloidal, formado por partículas com dimensões entre 1 a 100 nm dispersas na matriz líquida. Simultaneamente à hidrólise do precursor, ocorrem também reações de condensação, similares ao processo de polimerização, responsáveis pela formação do “gel”. As reações de hidrólise e condensação constituem o estágio chamado de “gelificação” (Sakka, 2002).

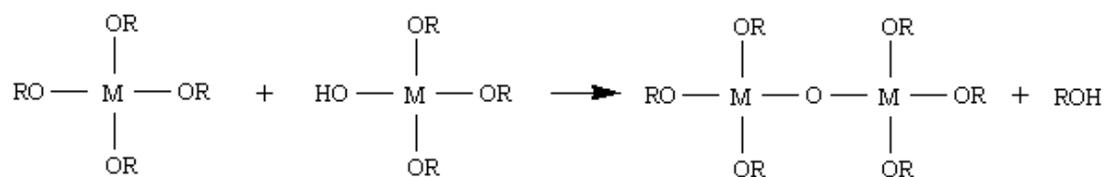
Na reação de hidroxilação (Equação 1), ocorre a formação de uma ligação de um grupo hidroxila ao átomo central que pode ser um metal ou ametal, dependendo do precursor. Ocorre também, liberação do álcool (ROH). Dependendo da estequiometria da reação, mais grupos hidroxila podem ser incorporados à estrutura do alcóxido, influenciando nas propriedades do gel (Gonzalez *et al.*, 1997).



Equação 1. Hidroxilação.



Equação 2. Oxolação.



Equação 3. Oxolação.¹

¹Precursor: M(OR)₄; M: Metal ou metalóide; R: Grupo alquila.

As reações de condensação via oxolação podem ocorrer através da liberação de uma molécula de água ou de álcool. Na oxolação, um grupo hidroxila reage com outro grupo hidroxila formando a ligação M-O-M, ou um grupo hidroxila reage com um grupo alcóxila formando também a ligação M-O-M. Durante o estágio de condensação, os grupos hidroxilas podem formar ligações entre os átomos centrais dos alcóxidos ou permanecerem como grupos ligantes (Gonzalez *et al.*, 1997).

Quando as reações de condensação se processam, a molécula inicial aumenta de tamanho progressivamente formando uma estrutura inorgânica ramificada (Figura 1). No caso do precursor exemplificado (M(OR)₄), este poderá estabelecer quatro novas ligações com outros alcóxidos, crescendo de forma tridimensional para formar uma estrutura aleatoriamente ramificada e complexa. No caso de um precursor tipo M(OR)₂, poderão-se formar apenas duas ligações com outras moléculas de precursores, e sua cadeia molecular será linear.

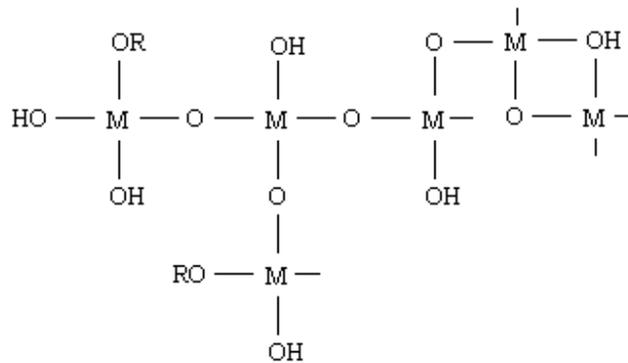


Figura 1. Aglomerado formado no processo sol-gel.

Os aglomerados que constituem a estrutura ramificada formada pelas reações de hidrólise e condensação estabelecem ligações com partículas de sol isoladas ou com outros aglomerados formando uma única estrutura de elevado volume. Quando a estrutura ramificada atinge proporções de forma a ocupar todo o volume do recipiente, ocorre a formação do gel, sendo este momento chamado de ponto de gelificação (Gonzalez *et al.*, 1997). Pouco antes do ponto de gelificação, ocorre um aumento brusco na viscosidade da solução, atribuído ao crescimento dos aglomerados e consequente formação do gel. Este fenômeno foi observado por Klein (1985), que estudou a variação da viscosidade com o tempo de reação em soluções com diferentes razões água/tetraetilortosilicato (TEOS). O ponto de gelificação pode ser determinado observando-se o momento em que a solução deixa de se movimentar livremente no recipiente, adquirindo o aspecto de gel.

Após a formação do gel, existirão partículas isoladas juntamente com aglomerados aprisionados nos poros da estrutura formada, sem estabelecerem qualquer ligação com esta. Com o passar do tempo, estas partículas aprisionadas poderão se ligar ao aglomerado principal, aumentando a ramificação da estrutura. Portanto, o envelhecimento do gel permite a continuação das reações de hidrólise e condensação permitindo o aumento de ligações cruzadas na estrutura (Sakka, 2002).

Além de partículas do precursor não ligadas, existirão nos poros da estrutura ramificada final solvente, água e resíduos orgânicos que precisam ser

removidos. Assim, no período de pós-gelificação são feitas às etapas de secagem e calcinação que promovem a dessorção de água, volatilização do solvente, dessorção de resíduos orgânicos e reações de desidroxilação. Dependendo das condições de secagem, podem ocorrer mudanças estruturais no gel (Gonzalez *et al.*, 1997).

1.1.2. Principais parâmetros de controle

O conhecimento das reações que envolvem o processo sol-gel e o desenvolvimento das técnicas de síntese são a chave para o preparo de materiais com as características desejadas. Portanto, alterações nos parâmetros de síntese são capazes de influenciar a estrutura do gel, modificando o tamanho e a distribuição dos poros, área superficial, além do tempo de formação do gel.

- *A) Razão molar água: precursor*

As reações de hidrólise e condensação são dependentes da razão molar água: precursor. Em condições subestequiométricas de água, a hidrólise do alcóxido não será completa e a condensação formará oligômeros mais lineares. Em condições de excesso de água, a hidrólise se aproxima da conclusão, formando produtos mais ramificados, e conseqüentemente, mais porosos e com maior área superficial. Neste último caso, o tempo de formação do gel também será maior (Gonzalez *et al.*, 1997).

Mesmo em condições de excesso de água, a hidrólise não ocorrerá totalmente, devido aos efeitos do impedimento estérico ou ainda, quando ocorrem reações reversíveis, que restabelecem as ligações M-OR dos alcóxidos (Brinker e Scherer, 1990). Quando os precursores são imiscíveis em água, é feita a adição de um solvente, geralmente um álcool, para homogeneização do meio.

- *B) pH do meio*

Para aumentar a velocidade das reações de hidrólise, diminuindo assim o tempo de gelificação, são utilizados catalisadores ácidos ou alcalinos, de acordo com o pH desejado. Em meio básico, o gel resultante pode ser meso ou macroporoso. Em pH neutro, o gel resultante possui poros com distribuição de tamanho não uniforme. Em meio ácido, o gel possui partículas de tamanho uniforme e geralmente com alta porosidade. O aumento do pH do meio também é acompanhado de uma diminuição na área superficial (Gonzalez *et al.*, 1997). Diferentemente, a formação do gel em pH fortemente ácido resulta em materiais densos e de baixa área superficial (Lev, 1995), e o tempo de formação do gel também aumenta substancialmente (Gonzalez *et al.*, 1997).

- *C) Secagem*

A secagem do gel para eliminação do líquido presente nos poros da estrutura sólida ramificada pode ser feita sob condições brandas formando o chamado “xerogel” ou sob condições supercríticas, formando o “aerogel”. O xerogel é resultado de uma densificação da estrutura sólida original promovida durante a etapa de secagem, enquanto o aerogel conserva as características estruturais originais da rede ramificada antes de se promover a secagem (Sakka, 2002).

À medida que o gel é seco, sua estrutura é contraída continuamente até um ponto crítico, onde sua compactação é máxima. A partir daí, a evaporação continua a ocorrer, mas não ocorre mais diminuição no volume da estrutura sólida, que se encontra suficientemente rígida para resistir a compactação. Entretanto, elevadas tensões podem ainda gerar fissuras no material. Uma secagem bastante lenta do gel reduz a formação de fissuras no xerogel (Sakka, 2002).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo principal

O objetivo principal deste estudo foi sintetizar e analisar a atividade de catalisadores heterogêneos de estanho nas reações de esterificação de ácidos graxos.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar catalisadores heterogêneos via método sol-gel usando os dopantes SnBr_2 , SnCl_2 , SnF_2 e o $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ suportados em SiO_2 .
- Confirmar a incorporação do Sn(II) nos compósitos obtidos através da espectroscopia no infravermelho e de absorção atômica.
- Otimizar os principais parâmetros de síntese dos compósitos (quantidade do dopante e temperatura de tratamento térmico).
- Otimizar os principais parâmetros de reação (temperatura, composição do sistema, tempo, natureza do catalisador) para os catalisadores heterogêneos sintetizados.
- Avaliar os processos de lixiviação dos catalisadores heterogêneos.
- Avaliar os processos de recuperação e de reutilização dos catalisadores

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Síntese dos catalisadores

Os catalisadores heterogêneos sólidos $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$, $\text{SnBr}_2/\text{SiO}_2$, $\text{SnF}_2/\text{SiO}_2$ e $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2/\text{SiO}_2$ foram sintetizados pelo método sol-gel, baseando-se no procedimento descrito por Robles-Dutenhefner (Robles-Dutenhefner *et al.*, 2011). O tetraetilortosilicato (TEOS) foi adquirido da Sigma-Aldrich.

Diferentes quantidades da fase ativa de estanho (SnCl_2 , SnBr_2 , SnF_2 e $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) foram utilizadas de acordo com teor de estanho que se desejou obter. Cada precursor foi dissolvido em 8,4 mL de etanol, sob agitação, até total solubilização. Adicionaram-se ao sistema 8,7 mL de água e 10,9 mL de TEOS, respectivamente. A razão molar de TEOS/ etanol / água foi de 1/3/10. Adicionou-se à mistura, 0,2 mL de HCl (catalisador) e manteve-se o sistema sob agitação até a formação do gel. O gel formado permaneceu em repouso por 24 horas e posteriormente foi seco ao ar a 100°C por 24 horas, em estufa. Logo após a secagem, o catalisador foi submetido ao tratamento térmico em mufla por 2 horas. As temperaturas utilizadas foram de 200, 400 e 700°C. O teor de estanho no catalisador variou de 38% a 52% (m/m), de acordo com a quantidade do dopante adicionada na síntese.

Para a síntese do $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ (50% m/m), utilizou-se 5,0 g de $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Os cálculos para obter 50% m/m foram feitos baseados na síntese do SiO_2 puro. Para as sínteses do $\text{SnBr}_2/\text{SiO}_2$, $\text{SnF}_2/\text{SiO}_2$ e o $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2/\text{SiO}_2$, foi utilizada a mesma quantidade de matéria usada no preparo do $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ (50% m/m), porém os teores de estanho obtidos foram diferentes, sendo iguais a 47, 41 e 38% m/m, respectivamente.

A síntese do suporte SiO_2 pelo método sol gel, foi feita de forma semelhante aos demais catalisadores, diferenciando apenas os fatos de não se adicionar o dopante Sn(II), visando avaliar a atividade catalítica do suporte na

ausência de estanho. Entretanto, devido ao maior tempo de formação do gel foi necessário utilizar uma quantidade de HCl quatro vezes maior. Observou-se que a massa obtida de SiO₂ foi inferior a massa teórica esperada, evidenciando que nem todas as partículas de TEOS foram incorporadas a estrutura de sílica.

3.2. Caracterização dos catalisadores de estanho heterogêneos

Os catalisadores de estanho foram caracterizados apenas em termos de sua composição. Propriedades texturais e estruturais não foram realizadas, por fazerem parte de um outro trabalho em desenvolvimento no Grupo.

3.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos catalisadores sintetizados foram obtidos em pastilhas de KBr (2,0 mg de amostra para 98 mg de KBr). As análises foram realizadas em um equipamento FTIR Spectrometer Spectrum 1000 da Perkin Elmer (Beaconsfield Bucks, Inglaterra), na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹.

3.2.2. Espectroscopia de absorção atômica

A concentração de estanho nos catalisadores foi determinada em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Varian Spectra A-200 model) utilizando um procedimento idêntico ao usado por Silva e colaboradores (2010).

3.3. Reações de esterificação de ácidos graxos

A atividade dos catalisadores sintetizados foi avaliada nas reações de esterificação de ácidos graxos puros. Em um experimento típico, foi utilizado o ácido oléico, como referencial para os ácidos graxos, temperatura de 60°C e

etanol. As reações de esterificação utilizando os catalisadores heterogêneos foram conduzidas de maneira idêntica as reações que utilizaram catalisadores homogêneos (Capítulo I). A razão molar de etanol/ ácido oléico/ estanho utilizada foi de 170: 1: 0,4. Os demais experimentos foram conduzidos variando-se apenas as demais condições de reação temperatura, razão molar ácido oléico: etanol, natureza do álcool e ácido graxo empregado.

3.4. Testes catalíticos e monitoramento cinético das reações

As reações de esterificação foram realizadas em um reator de vidro de 50 mL, equipado com septo para amostragem, conectado a um condensador de refluxo. Este reator foi mantido a pressão atmosférica, em banho termostaticado e com agitação magnética. A reação foi monitorada similarmente às reações homogêneas, assim como a identificação dos produtos.

Teste de Lixiviação

Para verificar a estabilidade dos catalisadores no meio de reação, foram feitos testes de lixiviação. Esta análise foi feita de forma qualitativa, com a finalidade de verificar o prosseguimento da reação após a retirada do catalisador por centrifugação. O aumento da conversão mesmo após a retirada do catalisador, pode indicar que parte deste se encontra solúvel no meio, ou seja, houve lixiviação do catalisador.

Nestes testes, as reações foram interrompidas após trinta minutos. A solução da reação contendo a suspensão do catalisador foi centrifugada por 30 minutos e o sobrenadante recolhido. Retirou-se uma alíquota deste para análise por CG e o restante foi transferido novamente para o reator onde a reação foi prosseguida e monitorada periodicamente por análises de CG até seu término.

3.5. Teste de recuperação/reuso dos catalisadores heterogêneos

O teste de reciclo foi feito para analisar a atividade do catalisador, após seu reuso. Durante as oito horas de reação não foram recolhidas alíquotas para não haver nenhuma perda de massa do catalisador. Após o término da reação, o produto foi centrifugado durante 30 minutos. Logo após, retirou-se uma alíquota para análise e o sobrenadante foi removido. O catalisador sólido remanescente foi lavado com hexano, realizando-se novamente centrifugação por 10 minutos e subsequente remoção do hexano. Este procedimento foi repetido três vezes. Após isto, o catalisador foi recolhido, seco, pesado e reutilizado. O processo de recuperação e reutilização foi realizado três vezes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos compostos de estanho suportados

Foram obtidos os espectros no IV em pastilhas de KBr para os compostos de estanho suportados em SiO_2 pelo método sol-gel. Todos os catalisadores foram caracterizados, mas na Figura 2 estão representados somente as espécies submetidas ao tratamento térmico a 100°C para simplificação, já que a variação da temperatura do tratamento térmico não provocou mudança significativa nas bandas.

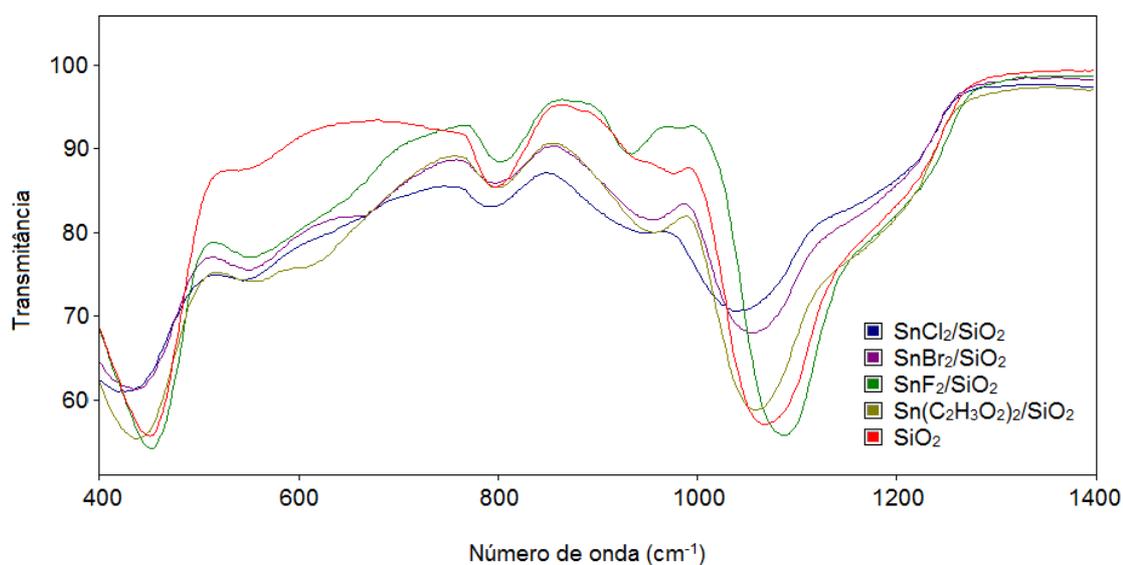


Figura 2. Espectros no IV: $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$; $\text{SnBr}_2/\text{SiO}_2$; $\text{SnF}_2/\text{SiO}_2$; $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2/\text{SiO}_2$; SiO_2 .

As bandas na região de 1000 a 1200 cm^{-1} são relativas ao estiramento assimétrico Si-O-Si e os picos próximos a 800 cm^{-1} ao estiramento simétrico Si-O-Si. Na região próxima a 470 cm^{-1} situam-se as bandas relativas à deformação

angular Si-O-Si. Na faixa de absorção de 500 a 550 cm^{-1} encontram-se as bandas de absorção do estiramento assimétrico O-Sn (Niknam, 2009).

As bandas referentes à ligação O-Sn sugerem que a fase ativa Sn(L)_2 , onde L é o ligante, não está somente presa a estrutura de SiO_2 , mas também faz ligações com a mesma, sugerindo assim uma estrutura do tipo $\text{SiO}_2 - \text{Sn(L)}_{2-n}$, onde $n = 0, 1$, ou 2 .

4.2. Efeito da temperatura do tratamento térmico na atividade do $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$

Foi feito um estudo sobre o efeito do tratamento térmico sob a atividade catalítica do SnCl_2 suportado em sílica. É importante ressaltar que o aumento da temperatura do tratamento proporcionou maior perda de massa dos catalisadores. Assume-se que esta perda de massa seja devida a eliminação de resíduos orgânicos, dessorção de água e evaporação do etanol presentes na estrutura do gel e que não foram totalmente eliminados durante a secagem. Dessa maneira, os catalisadores tratados termicamente a temperaturas mais elevadas obtiveram maiores teores de estanho. A carga de estanho dos catalisadores tratados termicamente a 100, 200, 400 e 700 $^\circ\text{C}$ foi de 47%, 47%, 50%, 52% em massa, respectivamente. Os teores de estanho nos catalisadores foram determinados por absorção atômica. Estes catalisadores serão citados neste trabalho como 50% $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ (temperatura do tratamento térmico) para simplificação. As reações foram conduzidas com uma razão molar ácido oléico: Sn (II) de 1:0,4.

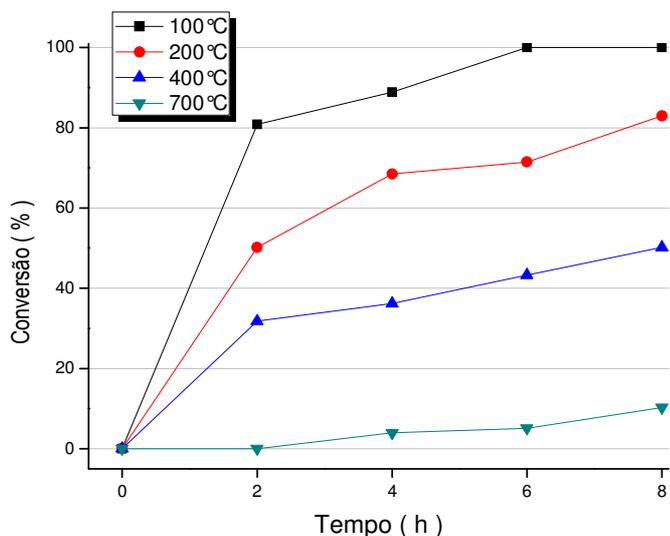


Figura 3. Conversão do ácido oleico em oleato de etila catalisado pelo 50%SnCl₂/SiO₂ submetido a diferentes temperaturas de tratamento térmico. Condições de reação: razão molar etanol: ácido oléico: Sn (II) igual a 170: 1: 0,40; temperatura de 60°C.

O catalisador 50%SnCl₂/SiO₂(100°C) apresentou maior atividade. Nota-se que o aumento da temperatura do tratamento térmico foi acompanhado de um decréscimo da atividade dos catalisadores. Cardoso (2011), também observou o mesmo efeito para o catalisador SnCl₂/SiO₂ sintetizado pelo método de impregnação, destacando uma grande queda na atividade do catalisador tratado termicamente a 300°C. Este fato pode ser explicado por uma possível diminuição da área superficial destes catalisadores, causada pela contração dos poros em função do aumento da temperatura de tratamento. Outra possível causa desta redução da atividade pode ser atribuída à mudança na composição da fase ativa composta inicialmente de SnCl₂. De fato foi observada claramente a mudança na coloração dos catalisadores (Figura 4).



Figura 4. Foto do SnCl_2 , $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2(100^\circ\text{C})$, $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2(200^\circ\text{C})$, $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2(400^\circ\text{C})$, $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2(700^\circ\text{C})$ e SiO_2 , respectivamente.

Os espectros de IV dos catalisadores heterogêneos sugerem uma mudança na composição da fase ativa composta inicialmente de SnCl_2 através das bandas de absorção em $500\text{-}550\text{ cm}^{-1}$, atribuídas ao estiramento assimétrico da ligação Sn-O. Por outro lado, a diferença na coloração dos catalisadores pode estar associada à formação das espécies SnO e SnO_2 . Sabendo-se que o SnO possui cor preta e o SnO_2 cor branca, nos catalisadores tratados termicamente a temperaturas mais baixas há formação do SnO , e nos catalisadores tratados a temperaturas mais altas, formação do SnO_2 . Foram realizados testes sob as mesmas condições de reação com os dois óxidos de estanho, para verificar se a mudança na composição do catalisador com a temperatura pode influenciar na conversão final da reação (Tabela 1).

Tabela 1. Atividade dos óxidos de estanho nas reações de esterificação do ácido oleico com etanol

Catalisador	Conversão (%)
SnO	8,5
SnO ₂	<5

Condições de reação: razão molar etanol: ácido oléico: Sn igual a 170: 1: 0,40; temperatura (60 °C); tempo (8 horas).

Nas reações catalisadas por SnO₂ foi obtida uma conversão inferior a 5% do ácido oleico em oleato de etila (determinada por CG). Por outro lado, o uso de SnO resultou numa conversão de apenas 8,5% após 8 horas de reação. Como os óxidos de estanho II e IV apresentaram conversões próximas e muito baixas, conclui-se que a mudança na composição dos catalisadores com a temperatura não pode ser apontada como possível causa para a redução na atividade dos mesmos.

Apesar da baixa atividade comprovada, existem estudos sobre a utilização de óxidos de estanho como catalisadores em reações de esterificação. Mello e colaboradores (Mello, 2011) obtiveram rendimento de até 82% em reações de esterificação de óleo de soja, durante apenas 1 hora de reação utilizando o SnO. Porém estes resultados foram alcançados utilizando temperaturas muito superiores às utilizadas neste trabalho, de até 180 °C, e usando um álcool muito mais reativo, o metanol. Xie e colaboradores (Xie, 2012), testaram a atividade do SnO₂/SiO₂ nas reações de esterificação do ácido oleico com metanol, obtendo conversão de 93,8% após 3 horas. Porém, também foi utilizada temperatura de 180°C para realizar a reação.

As reações de esterificação do ácido oleico também foram realizadas com o suporte puro SiO₂, preparado pelo método sol-gel e pela sílica gel comercial (sílica gel 60), devidamente tratados termicamente nas mesmas temperaturas (100, 200, 400 e 700 °C) dos catalisadores dopados de estanho. O intuito deste teste era verificar uma possível atividade do suporte SiO₂.

Tabela 2. Atividade do SiO₂ puros nas reações de esterificação do ácido oléico com etanol

SiO ₂	Conversão (%)
Sol-gel	0
Sílica gel	<2

Condições de reação: razão molar etanol: ácido oléico igual a 170: 1, 25 mg de SiO₂, temperatura (60°C), tempo (8 horas).

Tanto o SiO₂ sintetizado por sol-gel quanto a silicagel 60 comercial foram praticamente inativos nas reações de esterificação do ácido oléico. Isto pode ser atribuído à perda de sua acidez de Brønsted provavelmente ocorrida durante os processos de tratamento térmico.

4.3. Efeito da temperatura do tratamento térmico na atividade do SnBr₂/SiO₂; SnF₂/SiO₂ e Sn(C₂H₃O₂)₂/SiO₂

Os compostos de estanho SnBr₂, SnF₂ e o Sn(C₂H₃O₂)₂ também foram suportados em SiO₂ utilizando o mesmo método sol-gel usado para a síntese do 50%SnCl₂/SiO₂. Estes catalisadores foram aplicados em reações de esterificação do ácido oléico sob as mesmas condições do 50%SnCl₂/SiO₂. Os resultados estão apresentados na Figura 5.

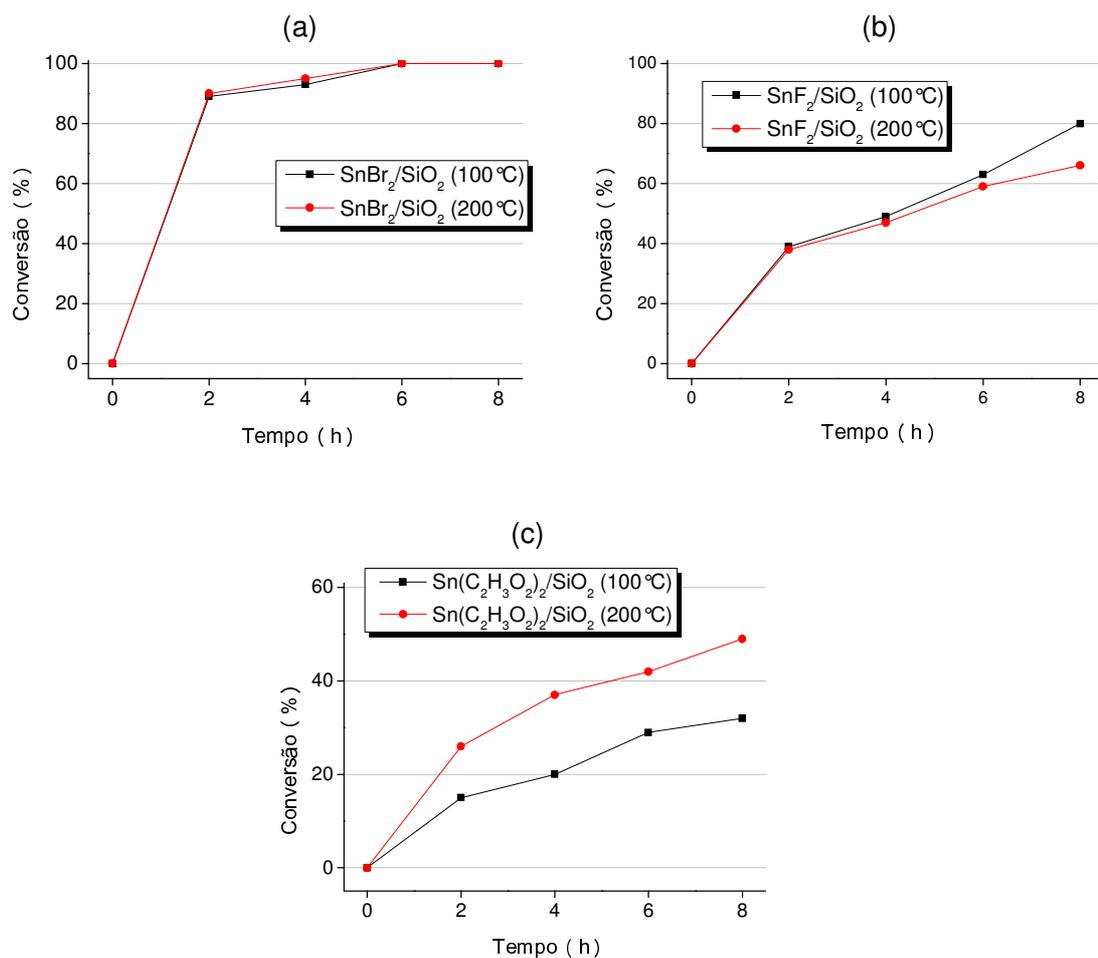


Figura 5. Conversão do ácido oléico em oleato de etila catalisado pelo: (a) SnBr₂/SiO₂, (b) SnF₂/SiO₂ e (c) Sn(C₂H₃O₂)₂/SiO₂, submetido a diferentes temperaturas de tratamento térmico. Condições de reação: razão molar etanol: ácido oléico: Sn(II) igual a 170 : 1 : 0,40; temperatura de 60 °C.

Observando a Figura 3 e a Figura 5, a ordem de atividade dos compostos suportados foi de SnBr₂/SiO₂ > SnCl₂/SiO₂ > SnF₂/SiO₂ > Sn(C₂H₃O₂)₂/SiO₂, seguindo a mesma seqüência dos compostos não suportados (homogêneos).

As curvas cinéticas sugerem que as temperaturas de tratamento térmico tiveram um efeito distinto na atividade dos catalisadores de estanho suportado, o qual dependeu da natureza do dopante presente no suporte. As taxas de conversão da reação envolvendo o $\text{SnBr}_2/\text{SiO}_2$ foram semelhantes indiferentemente da temperatura usada. Já nas reações com o $\text{SnF}_2/\text{SiO}_2$, o catalisador tratado termicamente a 100°C apresentou maior atividade. O tratamento térmico a 200°C promoveu aumento na atividade catalítica somente do $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2/\text{SiO}_2$.

Além disso, analisando os resultados apresentados na Tabela 3 é possível notar que a diferença de conversão entre os catalisadores suportados (heterogêneos) é menor quando comparado com os catalisadores não suportados (homogêneos).

Tabela 3. Comparação entre as conversões do ácido oléico em oleato de etila nas reações catalisadas por compostos de estanho suportados e não suportados.

Catalisador	Conversão (%)	
	Não suportado	Suportado em SiO_2
SnBr_2	100	100
SnF_2	15	63
$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	4	32

Este resultado pode estar associado à perda parcial do grupo ligante ao estanho nos catalisadores suportados em SiO_2 , tornando o efeito do ligante menos pronunciado.

4.4. Efeito da temperatura de reação

Foi realizado a avaliação da influência da temperatura do meio reacional na reação de esterificação do ácido oleico, utilizando o $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2(100^\circ\text{C})$ sol-gel como catalisador. Os resultados estão apresentados na Figura 6.

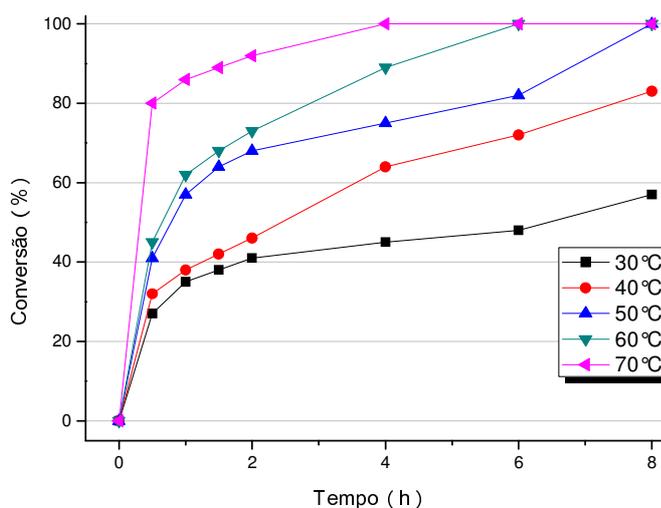


Figura 6. Influência da temperatura na conversão do ácido oléico em oleato de etila catalisado pelo $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ (100°C). Condições de reação: razão molar etanol: ácido oléico: Sn(II) igual a 170 : 1 : 0,40; temperatura de 30 a 70°C .

As curvas cinéticas mostradas na Figura 6 revelam que o aumento da temperatura de reação resulta em um aumento na taxa de conversão. A 70°C a conversão completa foi atingida após 4 horas de reação, enquanto que a 30°C , após 8 horas de reação a conversão foi de somente 57%.

Com as informações da Figura 6 pode-se analisar a cinética da reação de esterificação do ácido oléico. Os valores de k para cada temperatura foram calculados da mesma forma apresentada no Capítulo I.

Tabela 4. Valores de k obtidos nas diferentes temperaturas para a reação catalisada pelo SnCl₂/SiO₂ (100 °C)

Temperatura (°C)	Valores de k (s ⁻¹)
30	1,19 x 10 ⁻⁴
40	1,32 x 10 ⁻⁴
50	2,34 x 10 ⁻⁴
60	2,68 x 10 ⁻⁴
70	5,46 x 10 ⁻⁴

Foi então construído o gráfico ln k versus 1/T (Figura 7). O valor encontrado para a energia de ativação foi de 32,10 KJ/mol. Este resultado é menor que o valor de 46,69 KJ obtido por Silva e colaboradores (2009), para o SnCl₂ homogêneo. Porém, as condições de reação não foram as mesmas.

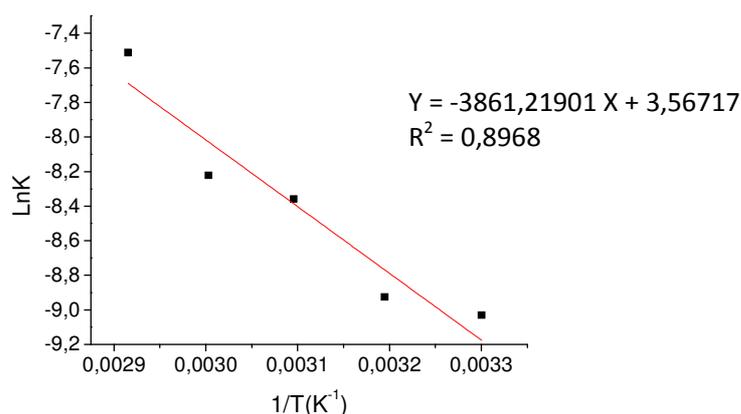


Figura 7. Gráfico ln k versus 1/T para as reações de esterificação do ácido oléico com etanol catalisadas por SnCl₂/SiO₂ (100 °C).

4.5. Avaliação da lixiviação dos catalisadores de estanho suportados em SiO₂

Os compostos de estanho foram suportados em sílica pelo método sol-gel com o intuito de sintetizar um catalisador heterogêneo estável e ativo no

meio de reação. Para verificar se este objetivo foi realmente alcançado, foram realizados testes qualitativos de lixiviação, verificando o andamento da reação após retirada do catalisador. Os resultados para o 50%SnCl₂/SiO₂ estão apresentados na Figura 8.

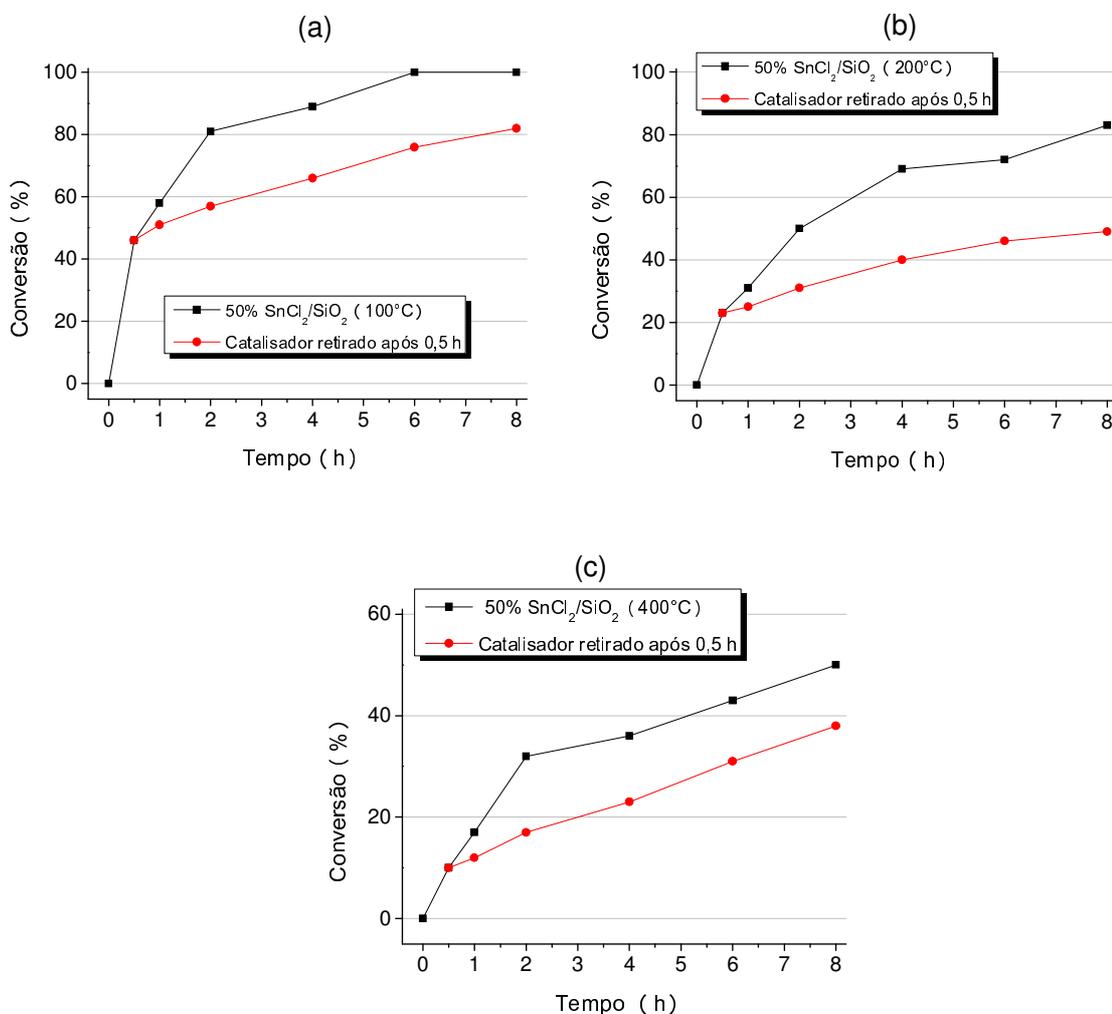


Figura 8. Efeito da temperatura do tratamento térmico: (a) 100°C, (b) 200°C e (c) 400°C, na lixiviação do catalisador SnCl₂/SiO₂ (50% m/m). Condições de reação: razão molar etanol: ácido oléico: Sn(II) igual a 170 : 1 : 0,40; temperatura de 60°C.

Nota-se que mesmo com a retirada do $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ aos 30 minutos de reação, a conversão do substrato em produto continuou aumentando. Isto ocorreu, pois parte da fase ativa composta de estanho abandonou o suporte, se tornando solúvel na fase líquida. Isto indica a fraca interação do estanho com o suporte de sílica, que resultou na lixiviação do catalisador.

Quanto maior a diferença entre a conversão final da reação com catalisador e da reação na qual o catalisador foi retirado após 30 minutos, menor é o efeito de lixiviação do catalisador. Desta forma, pode-se afirmar que o $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ (200°C) foi o catalisador que menos lixiviou e que o $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ (400°C) foi o catalisador que mais lixiviou. Cardoso (2011) também destacou o benefício do tratamento térmico a 200°C na redução da lixiviação do $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$.

Costa e colaboradores (2011) também observaram a lixiviação do $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$, sintetizado pelo método sol gel de forma similar ao catalisador preparado neste trabalho, na reação de isomerização do óxido de α - pineno.

Provavelmente, a lixiviação foi agravada pela utilização de excesso de etanol, que deixa o meio mais polar, aumentando a solubilidade do estanho. O teste de lixiviação foi realizado também para os demais catalisadores heterogêneos de estanho (Figura 9).

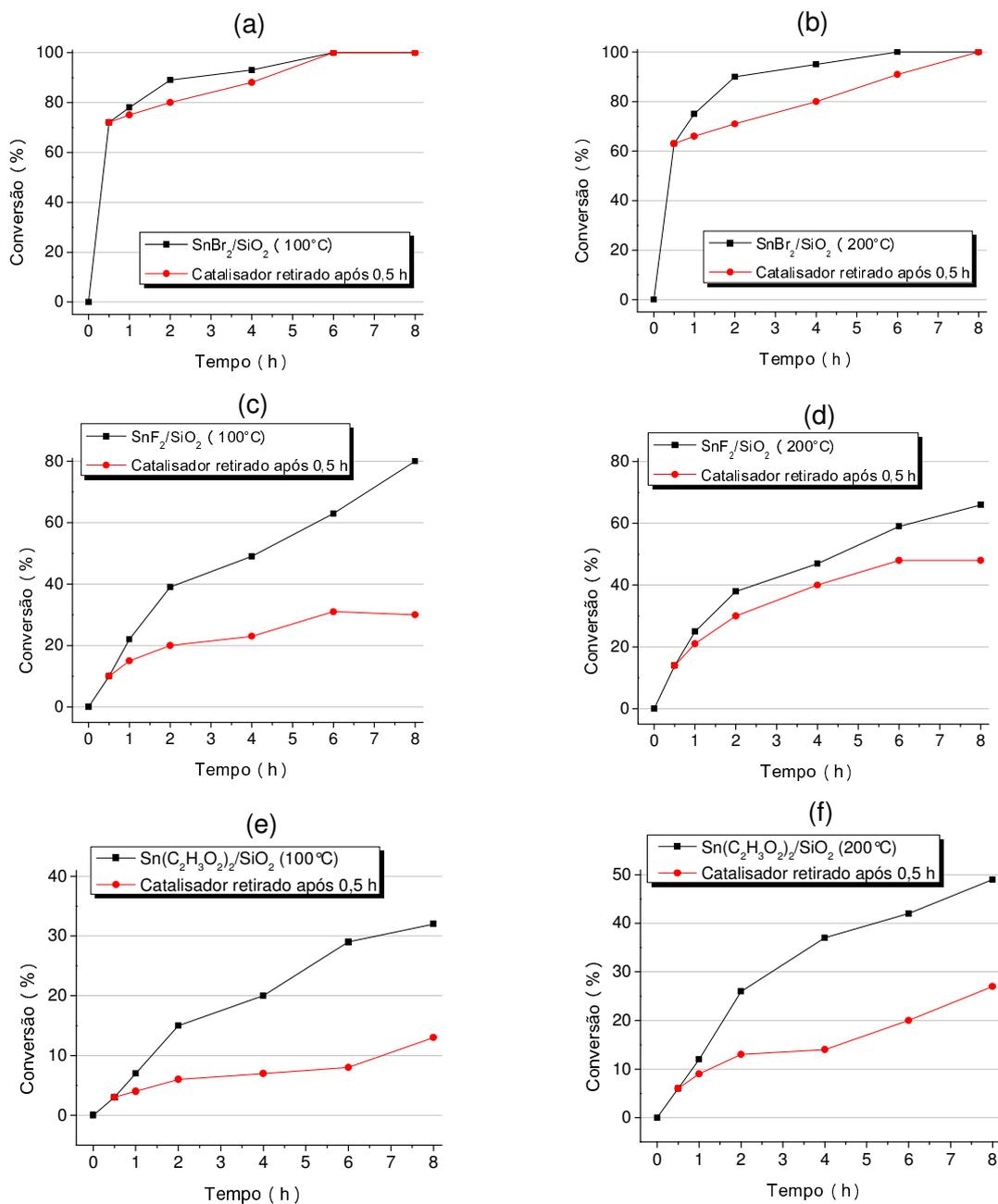


Figura 9. Avaliação do efeito de lixiviação nos catalisadores: (a) SnBr₂/SiO₂(100°C), (b) SnBr₂/SiO₂(200°C), (c) SnF₂/SiO₂(100°C), (d) SnF₂/SiO₂(200°C), (e) Sn(C₂H₃O₂)₂/SiO₂(100°C), (f) Sn(C₂H₃O₂)₂/SiO₂ (200°C) na reação de esterificação do ácido oléico. Condições de reação: razão molar etanol: ácido oléico: Sn(II) igual a 170: 1: 0,40; temperatura de 60°C.

Mesmo após a retirada do $\text{SnBr}_2/\text{SiO}_2$ o rendimento da reação continuou a aumentar com o passar do tempo, atingindo a mesma conversão total alcançada sem a retirada do catalisador, evidenciando a lixiviação. Nos demais catalisadores o aumento na taxa de conversão após retirada do catalisador foi menor, com destaque para o $\text{SnF}_2/\text{SiO}_2(100^\circ\text{C})$, no qual a retirada do catalisador provocou queda de 50% na conversão final. Tanto para o $\text{SnF}_2/\text{SiO}_2$ quanto para o $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2/\text{SiO}_2$, o aumento da temperatura do tratamento térmico resultou em aumento da lixiviação do catalisador.

4.6. Efeito da razão molar ácido graxo/ álcool

A razão molar ácido oléico: álcool usada num experimento típico foi de 1:170, muito acima da estequiometria da reação que é de 1:1. Estas condições foram pré-definidas em função das reações que foram realizadas em fase homogênea, onde era necessário dissolver o catalisador de estanho. Entretanto, em fase heterogênea, a utilização de excesso de álcool favorece a lixiviação do catalisador. Visando diminuir a lixiviação do catalisador e também analisar o efeito da razão molar álcool: ácido graxo, foram realizados experimentos onde este parâmetro foi variado. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Efeito da razão molar ácido oléico/ etanol nas reações de esterificação

Razao molar ácido oleico:etanol	Conversão (%)
1:35	<2
1:100	42
1:170	100
1:170 ^a	<2

Condições de reação: 50mg de 50% $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ (100 °C); 60 °C; 8 horas.

^aNa ausencia de catalisador

Devido às baixas conversões encontradas com a redução da quantidade de etanol, não foram executados os testes de lixiviação nestas condições. O próximo passo foi utilizar o metanol como substrato, já que este é mais reativo que o etanol.

Tabela 6. Efeito da razão molar ácido oleico/ metanol nas reações de esterificação

Razao molar ácido oleico: metanol	Conversão (%)
1:10	0
1:30	3
1:50	33
1: 170	100

Condições de reação: 50mg de 50%SnBr₂/SiO₂ (100°C); 60°C; 8 horas.

Utilizando a razão molar ácido oleico:etanol típica de 1:170, após apenas 2 horas de reação atingiu-se a conversão de 100%. Diminuindo esta razão para 1:50, houve uma queda drástica na conversão, alcançando apenas 33% após 8 horas. Dessa forma, devido às baixas conversões obtidas, não foram realizados os testes de lixiviação com metanol em uma baixa razão molar.

4.7. Teste de recuperação/reuso do catalisador SnCl₂/SiO₂

Para verificar o comportamento dos catalisadores sintetizados após seu reuso, foram feitos testes de reciclo do mesmo. Após a recuperação do catalisador, a quantidade de ácido oléico e etanol foram ajustadas para manter a razão molar etanol: ácido oléico: Sn(II) igual a 170:1:0,4. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Testes de recuperação/reuso do catalisador 50%SnCl₂/SiO₂ nas reações de esterificação do ácido oléico com etanol

Exp.	SnCl ₂ /SiO ₂ (100°C)		SnCl ₂ /SiO ₂ (200°C)		SnCl ₂ /SiO ₂ (400°C)	
	Conv (%)	Rec (%)	Conv (%)	Rec (%)	Conv (%)	Rec (%)
1	96	80	72	97	44	95
2	52	90	51	87	33	88
3	48	91	43	92	16	89
4	46	91	40	91	10	95

Condições de reação: razão molar etanol: ácido oléico: Sn(II) de 170: 1: 0,4; 60°C; 8 horas.

Todas as reações denominadas Exp.1 foram realizadas com o catalisador não recuperado (novo). A Tabela 7 revela duas tendências que merecem ser destacadas. Primeiramente, indiferentemente da temperatura de tratamento térmico, os catalisadores puderam ser eficientemente recuperados em todos os experimentos de reciclo. Por outro lado, embora no primeiro reciclo as conversões obtidas sofram uma forte diminuição, a partir daí, as conversões obtidas tenderam a ficar constantes. Cardoso (2011) também observou a perda de atividade durante o reuso do SnCl₂/SiO₂ sintetizado por impregnação na reação de esterificação do ácido oléico.

Se analisarmos os resultados obtidos com os testes de lixiviação (Seção 4.5), onde aparentemente estes catalisadores lixiviaram, podemos chegar a uma interessante conclusão: é possível que a carga de estanho utilizada nestes catalisadores seja excessiva (50% m/m). Então, o excesso de estanho lixivia-se rapidamente (após 30 minutos como sugerem os resultados do item 4.5), daí as conversões obtidas nas reações após sua retirada são também elevadas. Entretanto, este excesso, em massa, aparentemente não é significativo, pois as porcentagens de recuperação obtidas na Tabela 7 permanecem elevadas. Provavelmente, o catalisador recuperado (com menor teor de estanho) é mais estável, por isto, as conversões obtidas não diminuem tanto após sucessivos reciclos.

Resultados similares foram obtidos por Costa e colaboradores (2011) na reação de isomerização do óxido de α -pineno catalisada pelo Ce/SiO₂. O Ce/SiO₂ foi sintetizado pelo método sol-gel de forma similar ao SnCl₂/SiO₂ sintetizado no presente trabalho. Costa e colaboradores (2011) observaram uma perda de atividade do catalisador no primeiro reuso e posterior estabilização da atividade nas demais reutilizações.

Para confirmar a hipótese de excesso de estanho nos catalisadores é necessário que se determine o teor de estanho nos catalisadores sólidos após os ciclos e que se determine a quantidade de estanho lixiviado para o meio de reação. Experimentos visando realizar estas quantificações encontram-se em andamento no Laboratório e serão alvo de outro trabalho. Além disso, estão sendo também sintetizados catalisadores com diferentes percentuais de estanho em massa, os quais serão também submetidos a testes de lixiviação e reuso.

5. CONCLUSÃO

Os teores de estanho nos catalisadores suportados em SiO_2 foram confirmados através de absorção atômica e os resultados nos espectros de IV revelaram uma interação do estanho com o suporte, confirmando a eficiência da técnica sol-gel utilizada na síntese destes catalisadores.

A ordem de atividade dos compostos suportados foi de $\text{SnBr}_2/\text{SiO}_2 > \text{SnCl}_2/\text{SiO}_2 > \text{SnF}_2/\text{SiO}_2 > \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2/\text{SiO}_2$, seguindo a mesma seqüência dos compostos não suportados (homogêneos). Além disso, analisando a diferença de conversão entre os diferentes catalisadores heterogêneos é menor quando comparada com os catalisadores homogêneos. Este efeito pode estar associado à perda parcial do grupo ligante ao estanho nos catalisadores suportados em SiO_2 , tornando o efeito do ligante menos pronunciado. O caráter inerte do suporte foi confirmado realizando testes com o SiO_2 puro, também sintetizado pelo método sol-gel.

Para o $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$, o aumento da temperatura do tratamento térmico foi acompanhado de um decréscimo na atividade. O $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ (200 °C) foi o catalisador que menos lixiviou.

Em relação $\text{SnBr}_2/\text{SiO}_2$, a temperatura do tratamento térmico não afetou de forma significativa a taxa de conversão e a lixiviação do catalisador. Já nas reações com o $\text{SnF}_2/\text{SiO}_2$ e $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2/\text{SiO}_2$, os catalisadores tratados termicamente a 100 °C e 200 °C apresentaram maior atividade, respectivamente. Tanto para o $\text{SnF}_2/\text{SiO}_2$ quanto para o $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2/\text{SiO}_2$, o aumento da temperatura do tratamento térmico resultou em aumento da lixiviação do catalisador.

Os testes de reciclo mostraram que os catalisadores puderam ser eficientemente recuperados em todos os experimentos. Embora no primeiro reuso as conversões obtidas sofram uma forte diminuição, a partir daí, as conversões obtidas tenderam a ficar constantes.

É possível que a carga de estanho utilizada nestes catalisadores seja excessiva (50% m/m), e que o excesso de estanho esteja lixiviando. Portanto, otimizar o teor de estanho no catalisadores pode ser um fator fundamental para síntese de novos catalisadores com maior estabilidade.

CONCLUSÃO GERAL

Dentre os catalisadores homogêneos estudados, o SnBr_2 foi o mais ativo, demonstrando alta conversão de ácido oléico em oleato de etila mesmo a temperatura ambiente. Novas investigações serão realizadas no Laboratório de Catálise da UFV visando otimizar a recuperação e reutilização do SnBr_2 .

O aumento da temperatura de tratamento térmico nos catalisadores heterogêneos sintetizados teve diferentes resultados, diminuindo a atividade no caso do $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ e $\text{SnF}_2/\text{SiO}_2$, aumentando a atividade do $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2/\text{SiO}_2$ e não provocando alterações significativas para o $\text{SnF}_2/\text{SiO}_2$.

Todos os catalisadores heterogêneos lixiviaram, provavelmente devido ao excesso de etanol, que aumenta a polaridade do meio, e a fraca interação por parte da fase ativa com o suporte. Novas condições de síntese estão sendo realizadas para melhoria do método sol-gel, bem como a síntese de catalisadores com diferentes teores de estanho, visando obter catalisadores mais ativos e recicláveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-JDAYIL, B.; AL-NAKOUA, M. A.; EL-NAAS, M. H.; KHALEEL, A. Rheological characteristics of nickel–alumina sol–gel catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 102, p. 85–89, 2012.

ADNAN, R.; RAZANA, N. A.; RAHMAN, I. A.; FARRUKH, M. A. FARRUK, A. Synthesis and Characterization of High Surface Area Tin Oxide Nanoparticles via the Sol-Gel Method as a Catalyst for the Hydrogenation of Styrene. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 57, p. 222-229, 2010.

AL-NAKOUA, M. A.; EL-NAAS, M. H.; ABU-JDAYIL, B. Characterization and testing of sol–gel catalysts prepared as thin layers in a plate reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1836–1841, 2011.

AMBROZIN, A. R.P.; KURI, S.E.; MONTEIRO, M. R. Metallic corrosion related to mineral fuels and biofuels utilization. **Química Nova**, v. 32, p. 1910-1916, 2009.

BANG, Y.; SEO, J. G.; YOUN, M. H. In Kyu Song Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous Ni-Al₂O₃ aerogel catalyst prepared by a single-step epoxide-driven sol-gel method. **International journal of hydrogen energy**, v. 37, p. 1436-1443, 2012.

BASSAN, I. A. L.; NASCIMENTO, D. R.; GIL, R. A. S. S.; DA SILVA, M. I. P., MOREIRA, C. R.; GONZALEZ, W. A.; FARO JR., A. C.; ONFROY, T. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 619-624, 2013.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2839-2849, 2012.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; RODRÍGUEZ, J. F.; CASAS, A. P. A. Tin compounds as Lewis acid catalysts for esterification and transesterification of acid vegetable oils. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 321-325, 2013.

CARDOSO, L. C. **Catalisadores heterogêneos a base de heteropoliácidos e estanho para produção de biodiesel**. 2011. 106f. (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2011.

CARMO JR, A. C.; DE SOUZA, L. K. C.; DA COSTA, C. E. F.; LONGO, E.; ZAMIAN J. R., DA ROCHA FILHO, G. N. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. **Fuel**, v. 88, p. 461–468, 2009.

CHO, H. J.; KIM, S. H.; HONG, S. W.; YEO, Y-K. A single step non-catalytic esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) for biodiesel production. **Fuel**, v. 93, p. 373–380, 2012.

COSTA, P. R. R.; PILLI, R. A.; PINHEIRO, S.; VASCONCELLOS, M. L. A. A. Substâncias carboniladas e derivados. Bookman, Porto Alegre, 2003.

COSTA, V. V.; ROCHA, K. A. S.; SOUSA, L. F.; ROBLES- DUTENHEFNER, P.A.; GUSEVSKAYA, E. V. Isomerization of α -pinene oxide over cerium and tin catalysts: Selective synthesis of trans-carveol and trans-sobrerol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 345, p. 69-74, 2011.

da SILVA, M. J.; AUGUSTI, R.; CARDOSO, A. L. Investigation on the esterification of fatty acids catalyzed by the $H_3PW_{12}O_{40}$ heteropolyacid. **Journal of the American Oil Chemists'society**, v. 85, p. 555-560, 2008.

da SILVA, M. J.; CARDOSO, A. L.; NEVES, S. C. G. Kinetic study of alcoholysis of the fatty acids catalyzed by tin chloride(II): an alternative catalyst for biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 1718–1722, 2009.

da SILVA, M. J.; CARDOSO, A. L.; NATALINO, R. Tin catalysed esterification of free fatty acids. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 8, p. 1-12, 2010.

da SILVA, M. L.; FIGUEIREDO, A. P.; CARDOSO, A. L.; NATALINO, R.; SILVA, M. J. Effect of water on the ethanolysis of waste cooking soybean oil using a tin(II) chloride catalyst. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 88, p. 1431-1437, 2011a.

da SILVA, M. J.; FERNANDA LIMA ; CARDOSO, ABINEY L. ; ALINE MENDES; MANUEL G.H-T. Heterogeneous catalysts based on $H_3PW_{12}O_{40}$ heteropolyacid for free fatty acids esterification. Biodiesel - Feedstocks and Processing Technologies. **INTECH**, v. 1, p. 358-379, 2011b.

da SILVA, M. J.; CARDOSO, A. L.; FERREIRA, A. B. Tin-catalyzed esterification and transesterification reactions: a review. **ISRN Renewable Energy**, v. 2012, p. 1-13, 2012.

DHANYAA, S. K.; JOYB, J.; RAOA, T. P. Fabrication and characterization of rhodamine 6G entrapped sol-gel film test strip for virtually specific and sensitive sensing of nitrite. **Sensors and Actuators B**, v. 173, p. 510-516, 2012.

FARAG, H. A.; EL-MAGHRABY, A.; TAHA, N. A. Optimization of factors affecting esterification of mixed oil with high percentage of free fatty acid. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 507-510, 2011.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Catalytic action of sulfated tin oxide for etherification and esterification in comparison with sulfated zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 269, p. 187-191, 2004.

GAO, J.; ZHANG, T.; BAO, Y.; GAWNE, D. T. Plasma-scan sintering of aluminosilicate sol-gel films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 847-855, 2010.

GAN, S.; NG, H. K.; CHAN, P. H.; LEONG, F. L. Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins. **Fuel Processing Technology**, v. 102, p. 67-72, 2012.

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

HAYYAN, A.; MJALLI, F. S.; HASHIM, M. A.; HAYYAN, M.; AL-NASHEF, I. M.; AL-ZAHRANI, S. M.; AL-SAAD, M. A. Ethanesulfonic acid-based esterification of industrial acidic crude palm oil for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 9564-9570, 2011.

HUANG, J.; ZHANG, X.; LIN, Q.; HE, X.; XING, X.; HUAI, H.; LIAN, W.; ZHU, H. Electrochemical sensor based on imprinted sol-gel and nanomaterials for sensitive determination of bisphenol A. **Food Control**, v. 22, p. 786-791, 2011.

KLEIN, L. C. Sol-Gel Processing of Silicates. **Annual Review of Materials Science**, v. 15, p. 227-248, 1985.

LEE, J-S; SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 7191-200, 2010.

LEV, O. Organically modified sol-gel sensor. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 1, p. 25-30, 1995.

LUCENA, I. L.; SABOYA, R. M. A.; OLIVEIRA, J. F. G.; RODRIGUES, M. L.; TORRES, A. E. B.; CAVALCANTE JR.; C. L.; PARENTE JR., E. J. S.; SILVA, G. F.; FERNANDES, F. A. N. Oleic acid esterification with ethanol under continuous water removal conditions. **Fuel**, v. 90 902–904, p. 2011.

MAEDAH, J.; HAGIWARA, S.; NABETANI, H.; SAGARA, Y.; SOERAWIDJAYA, T.H. Biodiesel fuels from palm oil via the non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure: a kinetic study. **Renew Energy** v. 33, p. 1629–36, 2008.

MACKENZIE, J. D. State of the art and prospects of glass science. **Journal of Non-Crystalline**, v. 52, p. 1-8, 1982.

MATTOS, F. C. G.; SOUZA, J. A. S.; COTRIM, A. B. A.; MACEDO, J. L.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; GHESTI, G. F. Lewis acid/surfactant rare earth trisdodecylsulfate catalysts for biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis A: General**, v. 423, p. 1–6, 2012.

MELLO, V. M.; POUSA, G. P. A. G.; PEREIRA, M. S. C.; DIAS, I. M.; SUAREZ, P. A. Z. Metal oxides as heterogeneous catalysts for esterification of fatty acids obtained from soybean oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 53–57, 2011.

MIRZAEI, A. A.; BEIGBABAEI, A.; GALAVY, M.; YOUSSEFI, A. A silica supported Fe–Co bimetallic catalyst prepared by the sol/gel technique: Operating conditions, catalytic properties and characterization. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 335–347, 2010.

MORENO, J. I.; JAIMES, R.; GÓMEZ, R.; NINO-GÓMEZ, M. E. Evaluation of sulfated tin oxides in the esterification reaction of free fatty acids. **Catalysis Today**, v. 172, 34-40, 2011.

NADARGI, D. Y.; KALESH, R. R.; RAO, A. V. Rapid reduction in gelation time and impregnation of hydrophobic property in the tetraethoxysilane (TEOS) based silica aerogels using NH₄F catalyzed single step sol–gel process. **Journal of Alloys and Compounds**, v.480, p. 689-695, 2009.

NASCIMENTO, L. A. S.; ANGÉLICA, R. S.; DA COSTA, C. E. F., ZAMIAN JR, DA ROCHA FILHO G. N. Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. **Applied Clay Science**, v. 51, p. 267–273, 2011.

NIKNAM, K.; ZOLFIGOL, M. A.; SABERIA, D.; MOLAEI, H. Preparation of Silica Supported Tin Chloride: As a Recyclable Catalyst for the Silylation of Hydroxyl Groups with HMDS. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 56, p. 1257-1264, 2009.

PARK, Y. M.; LEE, J. Y.; CHUNG, S. H.; PARK, I. S.; LEE, S. Y.; KIM, D. K. Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO_3/ZrO_2 catalyst for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 59–61, 2010.

PATEL, A.; BRAHMKHATRI, V.; SINGH, N. Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia. **Renewable Energy**, v. 51, p. 227-233, 2013.

PENG-LIM, B.; GANESAN, S.; MANIAM, G. P.; KHAIRUDDEAN, M.; EFENDI, J. **Energy Conversion and Management**, v. 65, p. 392–396, 2013.

ROBLES-DUTENHEFNARA, P. A.; BRANDAO, B. B. N. S.; DE SOUSA, L. F.; GUSEVSKAYA, E. V. Solvent-free chromium catalyzed aerobic oxidation of biomass-based alkenes as a route to valuable fragrance compounds. **Applied Catalysis A: General**, v. 399, p. 172–178, 2011.

SANTACESARIA, E.; VICENTEB, G. M.; DI SERIOA, M.; TESSERA, R. Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges E. **Catalysis Today**, v. 195, p. 2-13, 2012.

SARKAR, A.; GHOSH, S. K.; PRAMANIK, P. Investigation of the catalytic efficiency of a new mesoporous catalyst SnO_2/WO_3 towards oleic acid esterification. **Journal of Molecular Catalysis A Chemical**, v. 327, p. 73–79, 2010.

SRILATHA, K.; LINGAIAH, N.; DEVI, B. L. A.; PRASAD, R. B. N.; VENKATESWAR, S.; SAI PRASAD, P. S. Esterification of free fatty acids for biodiesel production over heteropoly tungstate supported on niobia catalysts. **Applied Catalysis A General**, v. 365, p. 28–33, 2009.

SUMIO SAKKA, HIROMITSU KOZUKA. HANDBOOK of SOL–GEL SCIENCE and TECHNOLOGY Processing, Characterization and Applications. Volume I. Osaka, Japan (2002).

THIRUVENGADARAVI, K. V.; NANDAGOPAL, J.; BASKARALINGAM, P.; BALA, V. S. S.; SIVANESAN, S. Acid-catalyzed esterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil with high free fatty acids for biodiesel production. **Fuel**, v. 98, p. 1–4, 2012.

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**, v. 51, p. 223–225, 2012.

YAMAZAKI, R.; IWAMOTO, S.; NABETANI, H.; OSAKADA, K.; MIYAWAKI, O.; SAGARA, Y. Noncatalytic alcoholysis of oils for biodiesel fuel production by a semi-batch process. **Japan Journal of Food Engineering**, v. 8, p. 8-11, 2007.

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**, v. 95, p. 2347–2351, 2011.

YUJAROEN, D.; GOTO, M.; SASAKI, M.; SHOTIPRUK, A. Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) in supercritical methanol: effect of hydrolysis on reaction activity. **Fuel**, v. 88, p. 2011–2016, 2009.