



Copyright 2005, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

OBTENÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO COMPLEXOS A BASE DE ESTANHO(IV)

Rodrigo R. R. Rosa¹, Davi A. C. Ferreira¹, Jeilma R. Nascimento¹, Masurquede de A. Coimbra², Carlos R. Wolf², Mario R. Meneghetti¹, Frederique R. Abreu¹, Simoni M. P. Meneghetti^{1,*}

¹ Universidade Federal de Alagoas, Maceió-Al 57072-970 *smpm@qui.ufal.br

² ULBRA-Canoas, Rua Miguel Tostes 101, Canoas-RS 92420-280

Resumo – Neste trabalho apresentamos os resultados obtidos de experimentos de transesterificação do óleo de soja empregando metanol como agente de alcoólise, em presença de compostos comerciais a base de estanho(IV) como catalisadores. As transesterificações foram conduzidas em vários tempos reacionais, com o objetivo de obter-se um perfil destes sistemas catalíticos. Em termos de conversão (% de ésteres metílicos obtidos), os catalisadores comerciais apresentaram a seguinte ordem de eficiência: LIOCAT[®] 118 > FASCAT[®] 4201 > FASCAT[®] 4100.

O sistema LIOCAT[®] 118 foi o que atingiu a maior conversão, que em 10 horas de reação foi de aproximadamente 35%. Esta conversão é bem superior à obtida quando sistemas catalíticos convencionais (NaOH e H₂SO₄) foram utilizados sob as mesmas condições. Nestes casos, conversões de 10 e 7%, respectivamente, foram obtidas em 10 horas de reação.

Palavras-Chave: Biodiesel, catalisadores comerciais, estanho(IV), transesterificação

Abstract – In this work we present the results obtained from the methanolysis of soybean oil using commercial compounds based upon tin(IV) as catalysts. To characterize the behaviour of this catalytic systems in the reaction media, different reaction times were used. The efficiency of the catalytic system in terms of conversion (% of methyl esters) presents the following order: LIOCAT[®] 118 > FASCAT[®] 4201 > FASCAT[®] 4100.

System LIOCAT[®] 118 reached the biggest conversion, up to 35% in 10 hours of reaction. This conversion is superior to the gotten one when conventional catalytic systems (NaOH and H₂SO₄) had been used under the same conditions. In these cases, conversions around 10 and 7%, respectively, had been gotten.

Keywords: Biodiesel, commercial catalysts, tin(IV), transesterification

1. Introdução

O biodiesel é um combustível renovável, que pode ser produzido a partir da transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeias curtas, em presença de um catalisador. Quando comparado com combustíveis fósseis, o biodiesel mostra, durante a combustão, um decréscimo na emissão de CO₂, SO_x e particulados (Crabbe, 2001). Por estas razões, ele se apresenta como uma solução alternativa para o aumento da demanda de energia e de qualidade ambiental (Muniyappa, 1996).

A reação de transesterificação pode ser catalisada por espécies que atuam como bases ou ácidos de Brønsted. Sistemas catalíticos a base de metais, que apresentam sítios ácidos de Lewis, também foram estudados e resultados bastante promissores foram obtidos (Abreu, 2003).

Compostos de estanho(IV) são empregados, industrialmente, como precursores catalíticos para reações de esterificação, transesterificação e policondensação (Informativos Técnicos Atochem e Miracema-Nuodex). O desempenho catalítico de sistemas baseados em estanho(IV) também têm sido objeto de trabalhos recentemente publicados (Lee, 2003).

Neste contexto, foram conduzidos experimentos objetivando a investigação dos compostos do tipo FASCAT[®] 4100, 4201 (Atochem) e LIOCAT[®] 118 (Miracema-Nuodex) na metanólise do óleo de soja para obtenção de biodiesel.

2. Experimental

2.1. Materiais

Os compostos do tipo FASCAT[®] 4100 e 4201 (Atochem), LIOCAT[®] 118 (Miracema-Nuodex), metanol e DMSO foram adquiridos comercialmente e empregados como recebidos. O óleo de soja refinado foi adquirido da Bunge, (Gaspar - SC) e usado, também, como recebido.

2.2. Reação de transesterificação

Todas as reações foram conduzidas em reator de vidro com agitação magnética, considerando-se a proporção molar óleo / álcool / catalisador de 100 / 400 / 1, nos tempos de reação pré-determinados. Após o término da reação, a mistura foi lavada três vezes com salmoura e/ou água.

2.3. Quantificação do biodiesel obtido

Os ésteres obtidos foram caracterizados por cromatografia gasosa empregando um cromatógrafo Varian equipado com detector FID e uma coluna de polietilenoglicol de 30m, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura de filme de 0,25 mm, operando entre 80 e 180°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, utilizando dibutilftalato (padrão interno).

3. Resultados e discussão

Compostos comerciais, a base de estanho(IV) têm sido amplamente empregados na indústria, para obtenção de compostos poliméricos e intermediários. Devido a sua grande eficiência, é interessante vislumbrar a ampliação de seu uso na catálise homogênea ou de forma suportada. Além disso, o conhecimento de seu desempenho, pode gerar perspectivas de síntese de novos complexos, que tenham potencial em reações de interesse comercial e estratégico, como é o caso da obtenção de biodiesel.

O desempenho de três compostos comerciais selecionados é discutido a seguir. A partir das informações disponíveis na literatura técnica (Informativos Técnicos Atochem e Miracema-Nuodex), considerou-se a composição química dos compostos utilizados como sendo as apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química e nomenclatura comercial dos compostos utilizados.

Composto	Fórmula	Nomenclatura comercial
FASCAT [®] 4100	(C ₄ H ₉)SnO(OH)	Ácido butilestanóico
FASCAT [®] 4201	(C ₄ H ₉) ₂ SnO	Óxido de dibutilestanho
LIOCAT [®] 118	(C ₄ H ₉) ₂ Sn(C ₁₂ H ₂₃ O ₂) ₂	Dibutil dilaurato de estanho

Os resultados das reações de transesterificação, conduzidas conforme descrito na parte experimental, são apresentados na Figura 1.

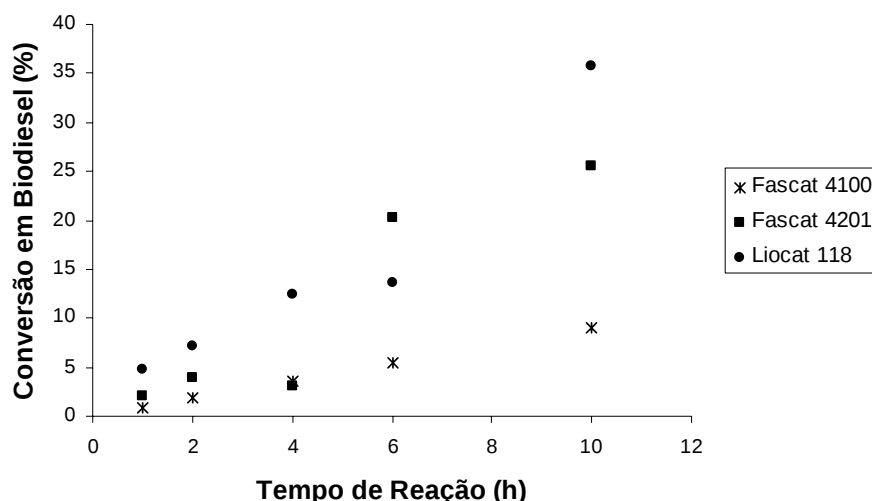


Figura 1. Conversões reacionais em função do tempo de reação.

Como é possível observar no gráfico da Figura 1, todos os sistemas catalíticos foram ativos para a reação de transesterificação do óleo de soja com o metanol. O incremento do tempo de reação correspondeu a um aumento na conversão (medida em % de ésteres metílicos formados) para todos os casos.

O sistema LIOCAT[®] 118 foi o que atingiu a maior conversão, que em 10 horas de reação foi de aproximadamente 35%. É importante salientar que esta conversão é bem superior à obtida quando sistemas catalíticos convencionais (NaOH e H₂SO₄) foram utilizados sob as mesmas condições. Nestes casos, conversões de 10 e 7%, respectivamente, foram obtidas em 10 horas de reação (ABREU, F.R., 2003).

Fica evidenciada uma influência da composição química, dos sistemas estudados, sobre a eficiência da reação de transesterificação. O melhor desempenho do dibutil dilaurato de estanho pode estar relacionado as suas características eletrônicas e estruturais e, em consequência, seu potencial em catalisar a reação de metanólise do óleo de soja, segundo mecanismo anteriormente proposto para compostos de estanho(II) (ABREU, F.R., 2004).

Estudos estão em andamento, objetivando, num primeiro momento, avaliar a influência de parâmetros reacionais (temperatura, concentração de catalisador, etc.) sob a reação de transesterificação. Numa segunda etapa, a partir destes dados, novas inferências a cerca do mecanismo de atuação das espécies envolvidas poderão ser realizadas.

4. Conclusão

Os compostos comerciais de estanho(IV) aqui estudados apresentaram-se ativos na metanólise do óleo de soja.

A ordem de eficiência, em termos de conversão (% de ésteres metílicos formados) é a seguinte: LIOCAT[®] 118 > FASCAT[®] 4201 > FASCAT[®] 4100.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CTEneg-PROSET, CNPq e FAPEAL.

6. Referências

- ABREU, F.R., LIMA, D.G., HAMÚ, E.H., EINLOFT, S., RUBIM, J.C., SUAREZ, P.A.Z. New metal catalysts for soybean oil transesterification, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 80, n.6, p.601-604, 2003.
- ABREU, F.R., LIMA, D.G., HAMÚ, E.H., WOLF, C., SUAREZ, P.A.Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of brazilian vegetable oils with different alcohols, *J. Mol. Catal. A Chem.*, v. 209, n.4, p.29-33, 2004.
- CRABBE, E., NOLASCO-HIPOLITO, C., KOBAYASHI, G., SONOMOTO, K., ISHIZAKI, A. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties, *Process Biochem.* v.37, n.1, p.65-71, 2001.
- INFORMATIVOS TÉCNICOS Atochem (345 e 346) e Miracema-Nuodex (08/99).
- LEE, H., KIMA, S.J., AHNA, B.S., LEE, W.K., KIMA, H.S. Role of sulfonic acids in the Sn-catalyzed transesterification of dimethyl carbonate with phenol, *Catal. Today*, v.87, n.1, p.139-144, 2003.
- MUNIYAPPA, P.R., BRAMMER, S.C., NOUREDDINI, H. Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product, *Bioresource Technol.*, v.56, p 19-24, 1996.