



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102015012386-8 A2

(22) Data do Depósito: 28/05/2015

(43) Data da Publicação: 17/01/2017



(54) **Título:** PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS ATRAVÉS DE CATÁLISE HETEROGÊNEA

(51) **Int. Cl.:** C07C 67/02; C07C 67/03; C07C 69/52; B01J 35/00; B01J 21/06; (...)

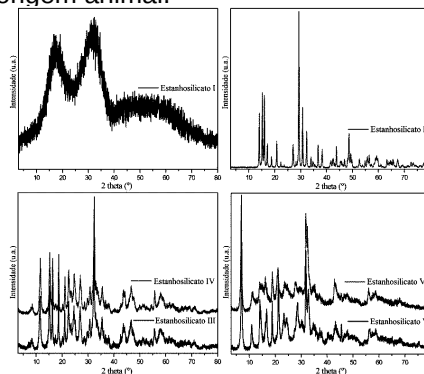
(52) **CPC:** C07C 67/02, C07C 67/03, C07C 69/52, B01J 35/0006, B01J 21/06, B01J 37/10, B01J 35/0013

(73) **Titular(es):** UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO

(72) **Inventor(es):** JOSÉ GERALDO NERY; DANILO ANTONIO DA SILVA

(74) **Procurador(es):** FABIOLA DE MORAES SPIANDORELLO

(57) **Resumo:** PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS ATRAVÉS DE CATÁLISE HETEROGÊNEA. É descrita a invenção de um processo de produção de ésteres metílicos e etílicos através de catálise heterogênea que utiliza estanhossilicatos microporosos como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel (ésteres metílicos e etílicos) por reações de esterificação, hidroesterificação e transesterificação, usando diferentes fontes de óleos vegetais e gorduras de origem animal.



PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS ATRAVÉS DE CATÁLISE HETEROGÊNEA

CAMPO DA INVENÇÃO

[01] A presente invenção descreve um processo de produção de ésteres metílicos e etílicos através de catálise heterogênea. Mais especificamente compreende a utilização de estanhossilicatos microporosos como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel (ésteres metílicos e etílicos) por reações de esterificação, hidroesterificação e transesterificação, usando diferentes fontes de óleos vegetais e gorduras de origem animal.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[02] A reação de transesterificação utilizada na produção de biodiesel necessita da presença de um catalisador, podendo ser catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos; cuja reação química pode seguir um processo catalítico homogêneo ou heterogêneo.

[03] Na catálise homogênea, os catalisadores misturados ao meio reacional formam uma única fase, não podendo ser recuperados e reutilizados ao término da reação catalítica.

[04] No processo catalítico heterogêneo, os catalisadores misturados ao meio reacional formam uma solução bifásica, podendo ser facilmente separados dos produtos ao final da reação química.

[05] Tradicionalmente, os catalisadores homogêneos são os mais utilizados nas reações de transesterificação em escala industrial. São catalisadores com baixo custo, proporcionam reações rápidas, baixas temperaturas de reação (40 °C – 65 °C) e altos índices de conversão dos triglicerídeos em ésteres/biodiesel. Porém, a separação entre catalisador e produto é tecnicamente complexa, dificultando sua reciclagem e gerando grande quantidade de resíduo que necessita ser neutralizado, resultando em um aumento nos gastos de produção e consequente aumento no valor do produto final [PINTO, A. C.; GUARIEIRO L. L. N.; REZENDE, M. J. C.;

RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.16, n.6, p.1313-1330, 2005].

[06] A literatura técnica descreve catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel que incluem zeólitas, enzimas imobilizadas, argilas e óxidos; entre outros. Esses catalisadores sólidos podem possuir características ácida, básica e enzimática; podendo ser extraídos do meio reacional por uma simples filtração. A grande vantagem desse processo, quando comparado à catálise homogênea utilizada nos processos industriais atuais, é a possibilidade de reutilização do catalisador e simplificação do pós-tratamento, separação e purificação dos produtos obtidos. Além disso, apresentam alta eficiência e atividade catalítica tanto via transesterificação de triglicerídeos quanto esterificação de ácidos graxos livres [DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, p. 776-792, 2009.].

[07] Visando utilizar catalisadores menos agressivos ambientalmente e que possam ser utilizados em condições mais brandas, passou-se à utilização de enzimas. As principais vantagens do uso das enzimas como catalisadores em relação aos catalisadores químicos é o fato das enzimas poderem operar em condições amenas de pH, pressão e temperatura. Entretanto, a catálise enzimática possui problemas como o custo elevado das enzimas e sua desnaturação por pequenas variações nas condições físico-químicas do meio reacional [LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances* 28, 500–518, 2010].

[08] O estado da técnica descreve processos de produção de biodiesel (ésteres metílicos e etílicos) que utilizam catalisadores heterogêneos, tal

como as patentes PI0301103, PI0500333, PI05004179, PI0504759, PI0803611 e PI0803611.

[09] O documento US5908946 descreve a produção de biodiesel utilizando matérias-primas de origem vegetal e animal, tendo como catalisadores heterogêneos os óxidos de zinco ($x\text{ZnO}$), óxidos de alumínio ($y\text{Al}_2\text{O}_3$) e óxidos de zinco blendados com óxidos de alumínio (ZnAl_2O_4).

[010] O documento US6147196 descreve a produção de biodiesel usando óxidos de zinco e titânio, porém com processo apenas para via metílica (metanol como solvente).

[011] O documento WO2004096962 descreve a produção de biodiesel a partir da esterificação de ácidos graxos livres provenientes do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) como fonte de matéria-prima, utilizando óxidos de zircônio sulfatados como catalisadores heterogêneos.

[012] O documento US7151187 descreve a produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de canola (*Brassica napus*) como matéria-prima e metanol como solvente, tendo como catalisadores heterogêneos combinações de vários óxidos: zinco, titânio, alumínio e bismuto além da adição de ácido nítrico como catalisador homogêneo.

[013] O documento US2007/0232817 descreve a produção de biodiesel a partir da hidroesterificação de ácidos graxos provenientes do óleo de palma (*Elaeis guineensis*), utilizando óxidos de nióbio, ácido nióbico e zeólita Y como catalisadores heterogêneos.

[014] O documento US2009/0030219 descreve a utilização de resinas poliméricas de troca-iônica como catalisadores heterogêneos para esterificação de ácidos graxos livres provenientes de óleo de soja (*Glycine max*) como fonte de triglicerídeos, hidrolisados mediante utilização de enzimas.

[015] O documento US2011/0185625 descreve reações de transesterificação utilizando óleo de canola (*Brassica napus*) como fonte de

matéria-prima e vários catalisadores à base de óxidos e materiais zeolíticos.

[016] O documento EP2522713 descreve a produção de biodiesel (ésteres metílicos) utilizando óleo derivado de pinhão manso (*Jatropha curcas*) com quantidade relativamente alta de ácidos graxos livres e óxido de cálcio (CaO), óxido de zinco (ZnO) e a mistura CaO-ZnO como catalisadores heterogêneos.

[017] O estado da técnica, no entanto, não descreve nem sugere a utilização de estanhossilicatos microporosos como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel (ésteres metílicos e etílicos) a partir de óleos de origem vegetal (refinados, não-refinados e residuais) e animal (resíduos industriais de processamento de aves, bovinos, suínos e peixes) que apresentam baixo valor agregado, alto índice de acidez e são objeto de diversos estudos visando alternativas de sua utilização na produção de biocombustíveis em escala industrial.

SUMÁRIO

[018] A invenção descreve um processo de produção de ésteres metílicos e etílicos através de catálise heterogênea que permite aproveitar matérias-primas de baixo valor econômico, tais como óleos vegetais e gorduras residuais de origem animal.

[019] A invenção descreve um processo de produção de ésteres metílicos e etílicos através de catálise heterogênea que apresenta excelentes resultados para reutilização do catalisador heterogêneo, com conversões de 99%, 98%, 96%, 90.6%, 70.1% e 50.7% nos seis primeiros ciclos de transesterificação de óleo de soja refinado/álcool metílico como solvente, evidenciando grande potencialidade na utilização em processos industriais.

[020] A invenção descreve um processo de produção de ésteres metílicos e etílicos através de catálise heterogênea que inclui uma etapa de calcinação para eliminação do biodiesel/glicerol presente nos sítios

catalíticos, aumentando a atividade catalítica dos catalisadores nas reações de reutilização.

[021] A invenção descreve um processo de produção de ésteres metílicos e etílicos através de catálise heterogênea que utiliza estanhossilicatos como catalisadores heterogêneos, permitindo a utilização de matérias-primas de baixa qualidade e que apresentam alto índice de acidez, como óleos vegetais residuais, óleos vegetais não-refinados e gorduras de origem animal (bovino, suíno, aves e peixes) oriundas de processos industriais.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[022] A figura 1 apresenta o padrão de DRX dos estanhossilicatos conforme composição sol-gel e fonte de estanho utilizada na síntese.

[023] A figura 2 apresenta o espectro de transmitância na região do infravermelho para os estanhossilicatos conforme composição sol-gel e fonte de estanho utilizada na síntese dos materiais.

[024] A figura 3 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura, sendo (a) Estanhossilicato I, (b) Estanhossilicato II, (c) Estanhossilicato III, (d) Estanhossilicato IV, (e) Estanhossilicato V e (f) Estanhossilicato VI.

[025] A figura 4 apresenta em (a) Padrão de DRX e (b) Espectros de FTIR para o estanhossilicato V sintetizado com diferentes tempos de síntese hidrotérmica (b.1 = $4000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$).

[026] A figura 5 apresenta (a) Padrão de DRX e (b) Espectros de FTIR para o estanhossilicato V sintetizado com tempo de 7 dias e diferentes temperaturas de reação hidrotérmica (b.1 = $4000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$).

[027] A figura 6 apresenta imagens de MEV para o estanhossilicato V-7dias e diferentes temperaturas: (a) Estanhossilicato V-100 °C, (b) Estanhossilicato V-125 °C, (c) Estanhossilicato V-150 °C e (d) Estanhossilicato V-175 °C.

[028] A figura 7 apresenta os resultados para reutilização do estanhossilicato V-42dias-200 °C após diversos ciclos de transesterificação

(óleo de soja refinado) e reações simultâneas de esterificação/transesterificação (óleo de soja residual de fritura) utilizando duas condições: catalisadores calcinados e não-calcinados antes da reação catalítica (condições reacionais: temperatura = 150 °C; razão óleo:álcool inicial = 1:50; tempo de reação = 6 h; quantidade de catalisador = 3 wt.% referente à massa de óleo; reações realizadas em reator de alta pressão).

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[029] O processo de produção de ésteres metílicos e etílicos através de catálise heterogênea, objeto da presente invenção, compreende, em uma primeira etapa, na síntese hidrotérmica de seis diferentes estanhossilicatos realizada conforme procedimentos adaptados e modificados da literatura [CORCORAN, E. W.; VAUGHAN, D. E. W. Hydrothermal synthesis of mixed octahedral-tetrahedral oxides: synthesis and characterization of sodium stannosilicates. *Solid State Ionics* 32/33, 423–429, 1989] e US5110568.

[030] Os produtos obtidos da síntese hidrotérmica dos estanhossilicatos são resfriados à temperatura ambiente, filtrados e lavados com água destilada e acetona para posterior eliminação dos solventes à 100 °C por 12 h.

[031] Na síntese hidrotérmica de Estanhossilicatos I (composição sol-gel = $1\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$), 14.9 g de hidróxido de sódio (NaOH) são misturados em 20 mL de água destilada (solução A). Essa solução é adicionada à 27,4 g de Ludox HS-40 (40% de sílica coloidal) e mantida sob agitação de 500 rpm por 15 minutos, resultando num gel viscoso incolor (solução B). A solução C foi preparada mediante dissolução de 16g de cloreto de estanho II ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em 28 mL de água destilada. A solução C é adicionada à solução B (gel viscoso incolor) e mantida sob agitação de 500 rpm por 60 minutos, resultando num gel de coloração branca-incolor e baixa viscosidade.

[032] Na síntese hidrotérmica do estanhossilicato II, 14,9 g de hidróxido de sódio (NaOH) são dissolvidos em 20 mL de água destilada (solução A). A

solução B é preparada mediante dissolução de 20 g de cloreto de estanho IV ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em 25 mL de água destilada. Posteriormente, essa solução B é adicionada à solução A e mantida sob agitação de 500 rpm por 15 minutos, resultando num gel que foi adicionado a 27,4 g de Ludox HS-40 (40% de sílica coloidal). Essa solução é mantida sob agitação de 500 rpm por 60 minutos, obtendo-se um gel final de cor branca e baixa viscosidade.

[033] Na síntese hidrotérmica dos Estanhossilicatos III (composição sol-gel = $2\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$), 29,8 g de hidróxido de sódio (NaOH) são dissolvidos em 20 mL de água destilada (solução A). Essa solução é adicionada à 27,4 g de Ludox HS-40 (40% de sílica coloidal) e mantida sob agitação de 500 rpm por 15 minutos (solução B). A solução C é preparada mediante dissolução de 16 g de cloreto de estanho II ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em 28 mL de água destilada. A seguir, a solução C é adicionada à solução B e mantida sob agitação de 500 rpm por 60 minutos, sendo obtido um gel final incolor de baixa viscosidade.

[034] Na síntese hidrotérmica do estanhossilicato IV, é dissolvido 29,8 g de hidróxido de sódio (NaOH) em 20 mL de água destilada (solução A). A solução B é preparada com a dissolução de 20 g de cloreto de estanho IV ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em 25 mL de água destilada. Posteriormente, a solução B é adicionada à solução A e mantida sob agitação de 500 rpm por 15 minutos, resultando num gel que posteriormente é adicionado à 27,4 g de Ludox HS-40 (40% de sílica coloidal) e mantido sob agitação de 500 rpm por 60 minutos, sendo obtido um gel final incolor de baixa viscosidade.

[035] O gel final obtido nas sínteses dos estanhossilicatos I, II, III e IV são colocados em reatores de teflon com volume de 125 mL revestidos em aço inoxidável durante 24 dias, sem agitação, à temperatura de 200 °C.

[036] Na síntese hidrotérmica de Estanhossilicatos V (Composição sol-gel = $5\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:10\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$), são dissolvidos 21,1 g de hidróxido de sódio (NaOH) em 15 mL de água destilada (solução A). Esta solução é adicionada à 54,9 g de Ludox HS-40 (40% de sílica coloidal) e mantida sob

agitação de 500 rpm por 15 minutos (solução B). Posteriormente, são adicionados 12,8 g de cloreto de estanho II ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à solução B, resultando num gel de coloração amarela, mantido sob agitação de 500 rpm por 60 minutos.

[037] Na síntese hidrotérmica do estanhossilicato VI, são dissolvidos 21,1 g de hidróxido de sódio (NaOH) em 20 mL de água destilada (solução A). Posteriormente, são adicionados 16g de cloreto de estanho IV ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) à solução A, mantidos sob agitação de 500 rpm por 15 minutos (solução B), resultando num gel branco com alta viscosidade. Em seguida, são adicionados 59,4 g de Ludox HS-40 (40% de sílica coloidal) à solução B (gel branco viscoso). Por fim, são adicionados 10 g de água destilada ao gel final que adquire coloração branca e alta viscosidade, mantida sob agitação de 500 rpm por 60 minutos. O gel final obtido é colocado em reator de teflon de 125 mL revestido em aço inoxidável durante 42 dias à temperatura de 200 °C.

[038] A tabela 1 apresenta as condições de síntese dos estanhossilicatos sintetizados conforme composição do sol-gel e fonte de estanho (Sn^{+2} ou Sn^{+4}) e o rendimento obtido para cada síntese hidrotérmica:

[039] **Tabela 1.** Composição química do gel de síntese para os estanhossilicatos sintetizados conforme resultados reportados na literatura.

Estanhossilicato	Composição Sol-gel	Fonte de Estanho	Rendimento da Síntese (g)
I	$1\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$	Sn^{+2}	$24,8 \pm 2,5$
II	$1\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$	Sn^{+4}	$23,2 \pm 1,9$
III	$2\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$	Sn^{+2}	$5,5 \pm 1,3$
IV	$2\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$	Sn^{+4}	$10,2 \pm 2,3$
V	$5\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:10\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$	Sn^{+2}	$35,0 \pm 7,1$
VI	$5\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:10\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$	Sn^{+4}	$28,6 \pm 2,2$

[040] Nas reações para produção de ésteres utilizando os estanhossilicatos como catalisadores heterogêneos, as reações de transesterificação utilizaram óleo de soja refinado e álcool etílico anidro 99,8% como solvente reacional. Foram realizados os seguintes procedimentos: em um balão de fundo redondo com volume de 250 mL são colocados 33,4 g de óleo de soja refinado (0,038 mols) seguidos da adição de 1,0 g do estanhossilicato (3% em relação à massa de óleo) previamente ativado em estufa por 1 hora a 150 °C. Posteriormente são adicionados 87,5 g de álcool etílico 99,8% (1,90 mols) na relação molar óleo:álcool = 1:50, sendo que o excesso de álcool com relação à quantidade estequiométrica (óleo:álcool = 1:3) é geralmente usado para deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação de ésteres [STAMENKOVIC, O. S.; VELICKOVIC, A. V.; VELJKOVIC, V. B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. *Fuel* 90, 3141–3155, 2011.]. A reação de transesterificação ocorre sob refluxo e agitação magnética por 12 horas, com temperatura de 100 °C. Após este período, o catalisador é removido por filtração a vácuo e o excesso de álcool removido por evaporação. O biodiesel resultante é separado do glicerol mediante centrifugação.

[041] Para avaliar as melhores condições de síntese de ésteres metílicos e etílicos, foram analisadas as variáveis temperatura e tempo reacional; quantidade de catalisador e razão óleo: álcool inicial.

[042] Para a reutilização do catalisador, o estanhossilicato filtrado e lavado com 50 mL de hexano (C_6H_{14}) é utilizado sem calcinação prévia. Opcionalmente, o estanhossilicato pode ser aplicado na reação após ser submetido à calcinação à 500 °C durante 5 horas (rampa de aquecimento = 2 °C/min; atmosfera = ar).

[043] Nas reações para produção de ésteres utilizando os estanhossilicatos como catalisadores heterogêneos, as reações de esterificação, as reações simultâneas de esterificação e transesterificação utilizam diversos óleos

residuais e gorduras animais oriundas de processos industriais que apresentam alta concentração de ácidos graxos livres (alto índice de acidez), ditas reações realizadas num reator de alta pressão, com variação de temperatura e pressão, parâmetros diretamente relacionados com a formação dos produtos desejados (ésteres e glicerol).

RESULTADOS

[044] A tabela 2 apresenta os resultados para análise de ressonância magnética nuclear do estado sólido (MAS NMR) realizada para os estanhossilicatos sintetizados:

[045] **Tabela 2.** Resultados de ressonância magnética nuclear do estado sólido (MAS NMR) para os estanhossilicatos sintetizados (núcleos de ^{29}Si e ^{119}Sn).

Estanhossilicato	^{29}Si (ppm para Caolim como padrão)	^{119}Sn (ppm para SnO_2 como padrão)
I	- 84,23	---
II	- 86,64; - 88,36	---
III	- 78,66; - 79,51; - 80,56; - 82,84; - 83,94; - 84,86	- 688,0
IV	- 78,85; - 79,78; - 80,72; - 82,98; - 84,23; - 85,02	- 688,2
V	- 76,25; - 78,02; - 79,18; - 81,16; - 84,51; - 85,28	- 692,5
VI	- 76,21; - 76,86; - 78,16; - 78,68; - 80,85; - 84,59	- 692,2

[046] A figura 1 mostra os resultados para caracterização estrutural por difração de raios-X dos estanhossilicatos sintetizados conforme composição do sol-gel e fonte de estanho usada na síntese:

[047] Conforme apresentado na figura 1, a comparação entre os difratogramas para os estanhossilicatos sintetizados com a mesma

composição sol-gel, porém com diferentes fontes de estanho, não revela diferença significativa entre esses materiais, indicando que se trata de um parâmetro que não exerce influência na síntese desses estanhossilicatos. Contrariamente, a razão sol-gel utilizada exerce grande influência na estrutura cristalográfica dos materiais sintetizados. A figura 2 apresenta os dados espectrais obtidos pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para todos os seis estanhossilicatos sintetizados, conforme composição sol-gel e fonte de estanho:

[048] A figura 3 apresenta os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os seis estanhossilicatos sintetizados. Embora a caracterização estrutural por DRX e FTIR apresente resultados semelhantes para os materiais sintetizados com a mesma composição sol-gel, independente da fonte de estanho utilizada, essa semelhança não foi observada na análise morfológica, onde os materiais apresentaram diferentes morfologias e tamanho de partículas. Os resultados de MEV para o estanhossilicato II (placas na escala micrométrica); estanhossilicato III (agulhas) e estanhossilicato V (aglomerado de placas na escala nanométrica) assemelham-se aos resultados reportados na literatura para síntese desses materiais [CORCORAN, E. W.; VAUGHAN, D. E. W. Hydrothermal synthesis of mixed octahedral-tetrahedral oxides: synthesis and characterization of sodium stannosilicates. *Solid State Ionics* 32/33, 423–429, 1989].

[049] Além da composição sol-gel e fonte de estanho, foram estudadas a influência do tempo e temperatura de reação para a síntese do estanhossilicato V (Sn^{+2} como fonte de estanho) conforme mostram as figuras 4, 5 e 6.

[050] A figura 4 mostra os resultados de DRX e FTIR conforme variação no tempo de síntese do estanhossilicato V, não sendo observada diferença significativa nos resultados apresentados, diferentemente do

comportamento observado para influência da temperatura de reação, conforme mostram as figuras 5 e 6.

[051] Os resultados para as reações catalíticas são apresentados conforme as diferentes etapas realizadas. Inicialmente foram utilizadas condições elevadas de temperatura, tempo e razão inicial óleo: álcool quando considerados os valores utilizados em aplicações industriais com catalisadores homogêneos básicos, processo mais empregado atualmente para produção de biodiesel via rota metílica [DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, p. 776-792, 2009]. Para tanto, foram testadas as seguintes condições: temperatura = 100 °C; razão molar óleo:álcool = 1:50; tempo de reação = 12 h; quantidade de catalisador = 3 wt.% de catalisador referente à massa de óleo e velocidade de agitação = 800 rpm; conforme mostrado na tabela 3, utilizando álcool metílico e etílico como solventes reacionais:

[052] **Tabela 3.** Reações de transesterificação utilizando óleos refinados de soja e palma; álcool metílico e etílico como solventes (Condições reacionais de transesterificação: temperatura = 100 °C; razão óleo:álcool inicial = 1:50; tempo de reação = 12 h; quantidade de catalisador = 3 wt.% referente à massa de óleo).

Álcool	Conversão de ésteres	Óleo de Palma Refinado*					
		I	II	III	IV	V	VI
Metílico	Óleo:Álcool Final	1:12,4	1:13,3	1:19,2	1:19,8	1:18,4	1:22,4
	Ester (wt. %)	99,4	NC	92,7	93,7	99,5	96,1
Etílico	Óleo:Álcool Final	1:13,8	1:12,3	1:8,1	1:9,7	1:8,3	1:15,4
	Ester (wt. %)	15,2	NC	28,3	39,1	82,6	60,8
Álcool	Conversão de ésteres	Óleo de Soja Refinado**					
		I	II	III	IV	V	VI
Metílico	Óleo:Álcool Final	1:19,5	1:18,7	1:20,3	1:20,1	1:23,2	1:20,5
	Ester (wt. %)	95,8	NC	92,6	96,0	99,5	99,5
Etílico	Óleo:Álcool Final	1:10,6	1:11,5	1:18,3	1:9,6	1:11,1	1:9,4

Álcool	Conversão de ésteres Milho* Canola* Girassol* Microalgas**				
Metílico	Óleo:Álcool Final	1:32,4	1:36,2	1:37,8	1:26,3
	Ester (wt. %)	96,0	97,6	95,8	98,2
Etílico	Óleo:Álcool Final	1:27,2	1:30,0	1:34,2	1:24,7
	Ester (wt. %)	93,8	95,0	94,8	92,5

[061] *Óleos refinados de milho, canola e girassol com quantidade de ácidos graxos livres menores que 0,1 wt.%;

[062] **Óleo de microalgas com quantidade de ácidos graxos livres menores que 0,1 wt.%.

[063] Os estanhossilicatos V e VI, que apresentaram os melhores resultados para transesterificação, foram submetidos a reações onde foram feitas variações nas condições reacionais (temperatura e tempo; razão óleo: álcool; quantidade catalisador e pressão); resultados mostrados nas tabelas 5 e 6:

[064] **Tabela 5.** *Variação das condições de reação de transesterificação utilizando óleo de palma refinado; álcool metílico e etílico como solvente (Condições reacionais de transesterificação: catalisadores = estanhossilicatos V e VI; quantidade de catalisador = 3 wt.% referente à massa de óleo).*

Estanhossilicatos	Conversão de ésteres	Álcool metílico*		Álcool etílico**	
		1:50/12 h 12h/100 °C	1:50/100 °C	1:50/100 °C	1:50/100 °C
		60 °C	1:20	6 h	150 °C/1:50/6 h
V	Óleo:Álcool Final	1:42,4	1:9,1	1:30,7	1:14,2
	Ester (wt. %)	98,2	99,0	98,6	99,5
VI	Óleo:Álcool Final	1:40,8	1:14	1:36	1:15,6
	Ester (wt. %)	97,2	92,7	97,5	99,2

[065] *Reações de transesterificação foram realizadas em pressão atmosférica;

[066] **Reações de transesterificação foram realizadas em reator de alta pressão modelo 4575A (pressão autogênica = 6-8 bar; ≈ 90 psi).

[067] **Tabela 6.** Reações de transesterificação utilizando óleo de palma refinado; álcool metílico como solvente e condições reacionais obtidas após otimização das variáveis (condições reacionais de transesterificação: catalisador = estanhossilicato V; temperatura = 60 °C; razão óleo: álcool inicial = 1:20; tempo de reação = 90 min).

Quantidade de catalisador	3 wt.% catalisador	2 wt.% catalisador	1 wt.% catalisador
Óleo:Álcool Final	1:12,1	1: 13,1	1: 16,1
Ester (wt. %)	94,6	55,3	19,8

[068] A variação nas condições reacionais de transesterificação com o estanhossilicato V, conforme mostra a tabela 6, resultou em valores satisfatórios para produção de ésteres metílicos com parâmetros experimentais similares aos reportados na literatura, porém com a utilização de catalisadores homogêneos básicos [DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, p. 776-792, 2009], [SEMWAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology* 102, 2151–2161, 2011] e [LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances* 28, 500–518, 2010].

[069] Sais metálicos à base de estanho, tais como: 2-ethylhexanoato de estanho(II), acetato de estanho(II), cloreto de estanho (II) e estearato de estanho(II); foram utilizados em reações de transesterificação para produção de ésteres porém com as seguintes condições reacionais: temperatura = 150 °C; razão molar óleo:álcool = 1:30 e tempo de reação = 3h [CASAS, A.; RAMOS, M. J.; RODRÍGUES, J. F.; PÉREZ, Á. Tin compounds as Lewis acid catalysts for esterification and transesterification of acid vegetable oils. *Fuel Processing Technology* 106, 321–325, 2013.].

Em outro trabalho utilizando como catalisadores homogêneos alguns compostos de estanho adquiridos comercialmente - SnCl_2 , SnBr_2 , SnF_2 e $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$; os autores reportam resultados para produção de ésteres etílicos em reações de esterificação de ácido oleico nas seguintes condições: temperatura = 60 °C; razão molar óleo:álcool = 1:170 e tempo de reação = 6 h [FERREIRA, A. B.; CARDOSO, A. L.; SILVA, M. J. Novel and Highly Efficient SnBr_2 Catalyzed Esterification Reactions of Fatty Acids: The Notable Anion Ligand Effect. *Catal Lett* 143, 1240-1246, 2013]. Dessa forma, nesse trabalho são obtidos altos rendimentos de ésteres porém com condições reacionais mais apropriadas para aplicação em escala industrial. Além dos parâmetros mostrados na tabela 6 o aumento na pressão utilizada exerce forte influencia na produção de ésteres: a realização dos experimentos no reator de alta pressão resultou em um rendimento de ésteres etílicos de 99,5% [tabela 5 enquanto a mesma reação em pressão atmosférica produz 82,6% de ésteres (tabela 3)].

[070] A tabela 7 apresenta os valores para produção de ésteres metílicos conforme tempo e temperatura utilizados na síntese do estanhossilicato V (catalisador que apresentou os melhores resultados nas reações de transesterificação):

[071] **Tabela 7.** Reações de transesterificação utilizando óleo de palma refinado; álcool metílico como solvente e estanhossilicato V sintetizado com diferentes tempos de reação hidrotérmica (Condições reacionais de transesterificação: temperatura = 100 °C; razão óleo:álcool inicial = 1:50; tempo de reação = 6 h; quantidade de catalisador = 3 wt.% referente à massa de óleo).

Condições reacionais	100 °C / 1:50 / 6 h / 3 wt.% catalisador						
Estanhossilicato	V-2dias	V-7dias	V-14dias	V-21dias	V-42dias	V-150 °C	V-175 °C
Óleo:Álcool Final	1: 28,6	1:34,7	1:31,6	1:30,4	1:30,7	1:34	1:38
Ester (wt. %)	98,7	96,4	96,8	97,6	97,1	96,4	97,6

[072] Na tabela 8 são mostrados os resultados para as reações catalíticas utilizando ácidos graxos livres (esterificação); óleos residuais/não-refinados e gorduras de origem animal (reações simultâneas de esterificação/transesterificação) como fontes de matéria-prima, via rotas metílica e etílica. Nessas reações foi utilizado o estanhossilicato V como catalisador heterogêneo:

[073] **Tabela 8.** Reações de esterificação de ácidos graxos livres; reações simultâneas de esterificação/transesterificação de óleos residuais/não-refinados e gorduras de origem animal; metanol e etanol como solventes (Condições reacionais: catalisador = estanhossilicato V-42dias-200 °C; temperatura = 150 °C; razão óleo:álcool inicial = 1:50; tempo = 6 h; quantidade de catalisador = 3 wt.% referente à massa de óleo; reações realizadas em reator de alta pressão).

Fonte de óleo/gordura	Ácido oléico*		Soja residual ¹		Soja não-refinado ²		Palma residual ³		Palma não-refinado ⁴	
	M	E	M	E	M	E	M	E	M	E
Óleo:Álcool Final	1:13,6	8,7	1:18,6	1:11,4	1:25,6	1:12,7	1:30,5	1:21,2	1:19,2	1:9,4
Ester (wt. %)	46,1	37,9	99,0	70,2	82,0	20,3	91,2	71,3	59,5	10,6
Fonte de óleo/gordura	Macaúba não-refinado ⁵		Óleo de frango ⁶		Óleo de peixe ⁷		Gordura suína ⁸		Gordura bovina ⁹	
	M	E	M	E	M	E	M	E	M	E
Óleo:Álcool Final	1:15,5	1:11,2	1:36,2	1:19,6	1:29,8	1:26,2	1:33,8	1:18,9	1:32,5	1:18,6
Ester (wt. %)	66,5 [†]	30,9 [‡]	76,5	13,4	86,8	55,4	96,3	27,5	NC	NC

[074] M = Álcool metílico (pressão autogênica = 8-10 bar); E = Álcool etílico (pressão autogênica = 6-8 bar).

[075] NC = não houve conversão de ésteres (rendimentos percentuais abaixo de 5%).

[076] ¹Óleo de soja residual/fritura: Ácidos graxos livres = 1,5 wt.%, Índice de acidez = 3 mg KOH/g.

[077] ²Óleo de soja não-refinado: Ácidos graxos livres = 3,6 wt.%, Índice de acidez = 7,2 mg KOH/g.

[078] ³Óleo de palma residual/fritura: Ácidos graxos livres = 0,8 wt.%, Índice de acidez = 1,6 mg KOH/g

[079] ⁴Óleo de palma não-refinado: Ácidos graxos livres = 4,9 wt.%, Índice de acidez = 9,7 mg KOH/g

[080] ⁵Óleo de macaúba não-refinado: Ácidos graxos livres = 55,8 wt.%, Índice de acidez = 111 mg KOH/g

[081] ⁶Óleo de frango residual/não-refinado: Ácidos graxos livres = 3,8 wt.%, Índice de acidez = 7,6 mg KOH/g

[082] ⁷ Óleo de peixe residual/não-refinado: Ácidos graxos livres = 5,7 wt.%, Índice de acidez = 11,3 mg KOH/g

[083] ⁸Gordura suína residual: Ácidos graxos livres = 1,8 wt.%, Índice de acidez = 3,6 mg KOH/g

[084] ⁹Gordura bovina residual: Ácidos graxos livres = 12,3 wt.%, Índice de acidez = 24,5 mg KOH/g

[085] *Reação de esterificação de ácido palmítico também foi realizada, porém foram obtidas conversões de ésteres abaixo de 5%.

[086] [†]Quantidade de ácido graxos livres após a reação catalítica = 23,5 wt.%.

[087] [‡]Quantidade de ácido graxos livres após a reação catalítica = 32,1 wt.%.

[088] Na figura 7 são apresentados os resultados obtidos para rendimentos de ésteres metílicos utilizando o estanhossilicato V após vários ciclos de reação catalítica (transesterificação = óleo de soja refinado; reações simultâneas de esterificação/transesterificação = óleo de soja residual/fritura) conforme as duas condições de pré-tratamento do catalisador heterogêneo: estanhossilicato utilizado nas reações sem calcinação prévia/não-calcinado e sua aplicação após calcinação à 500 °C por 6 horas (rampa de aquecimento = 2 °C/min; atmosfera = ar).

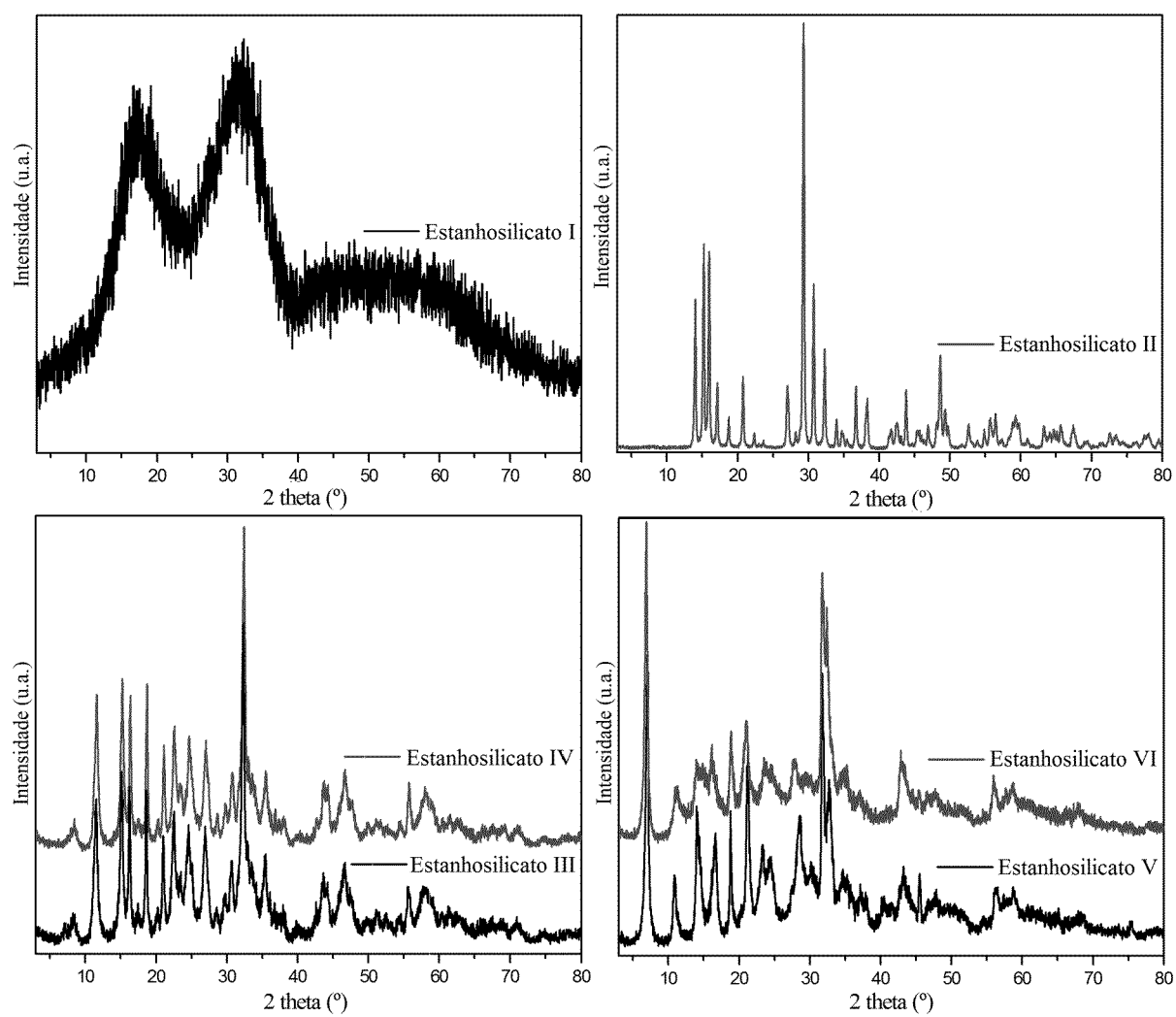
[089] Resultados descritos na literatura [CASAS, A.; RAMOS, M. J.; RODRÍGUES, J. F.; PÉREZ, Á. Tin compounds as Lewis acid catalysts for

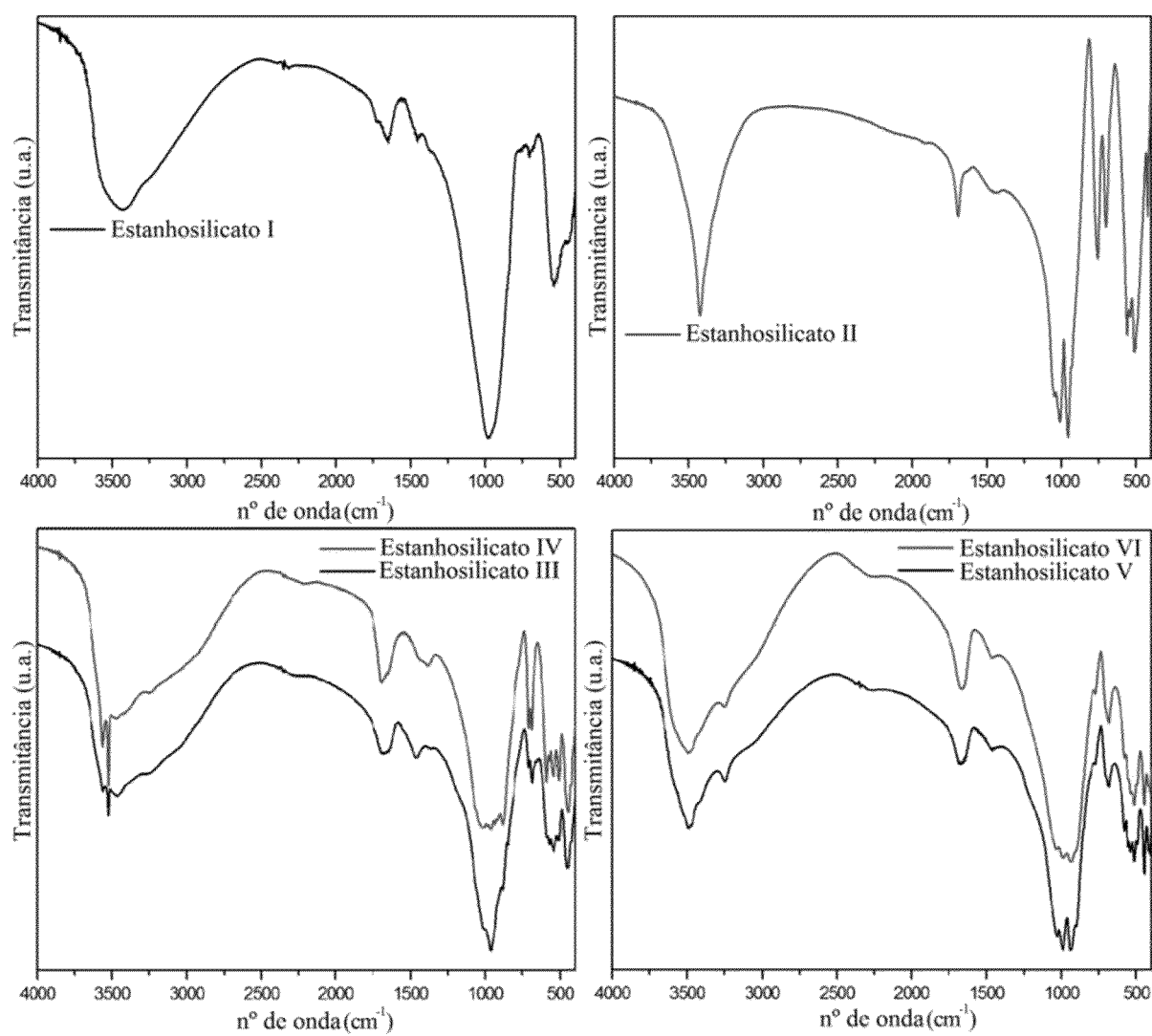
esterification and transesterification of acid vegetable oils. *Fuel Processing Technology* 106, 321–325, 2013] utilizando catalisadores comerciais à base de estanho relatam um decréscimo de 89,2% de ésteres metílicos produzidos num primeiro ciclo de transesterificação (óleo refinado de girassol/álcool metílico) para 4,5% e 1,1% no segundo e terceiro ciclos, respectivamente, enquanto os resultados mostrados na figura 7 indicam produção de ésteres metílicos acima de 50% após seis ciclos de reuso, sendo que esse valor permanece superior à 90% mesmo após o catalisador ser reutilizado após 4 ciclos. Esse resultado não é observado exclusivamente para óleo refinado de soja, sendo também testado para óleo de soja residual com rendimento de ésteres metílicos superiores à 80% após 3 ciclos de reação catalítica (esterificação e transesterificação simultâneas). Esse comportamento deve-se à calcinação dos estanhossilicatos após sua utilização nas reações, possibilitando a eliminação do biodiesel/glicerol presente nos sítios catalíticos, resultado que adquire grande importância e potencialidade de utilização desse catalisador em processos industriais onde se deseja o maior número possível de ciclos de reação sem perda da atividade catalítica dos materiais utilizados.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS ATRAVÉS DE CATÁLISE HETEROGÊNEA caracterizado por compreender as etapas de:
 - a) síntese hidrotérmica de estanhossilicatos microporosos I (composição sol-gel= $1\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$ e fonte de estanho Sn^{+2}), estanhossilicatos microporosos II (composição sol-gel= $1\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$ e fonte de estanho Sn^{+4}), estanhossilicatos microporosos III (composição sol-gel = $2\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$ e fonte de estanho Sn^{+2}), estanhossilicatos microporosos IV (composição sol-gel= $2\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$ e fonte de estanho Sn^{+4}), estanhossilicatos microporosos V (composição sol-gel= $5\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:10\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$ e fonte de estanho Sn^{+2}) e estanhossilicatos microporosos VI (composição sol-gel= $5\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:10\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$ e fonte de estanho Sn^{+4});
 - b) produtos obtidos da síntese hidrotérmica são resfriados à temperatura ambiente;
 - c) produtos filtrados e lavados com água destilada e acetona para posterior eliminação dos solventes à 100 °C por 12 h;
 - d) transesterificação, esterificação e reações simultâneas de esterificação e transesterificação em reator de alta pressão utilizando razão óleo:álcool inicial = 1:50 e 3 wt.% de estanhossilicatos em relação à massa de óleo, com reação realizada a 100 °C, por 12 horas.
2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS ATRAVÉS DE CATÁLISE HETEROGÊNEA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da reutilização do catalisador prever a filtragem e lavagem do estanhossilicato com hexano (C_6H_{14}), sem calcinação prévia.

3. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS ATRAVÉS DE CATÁLISE HETEROGÊNEA, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato da reutilização do catalisador prever a aplicação na reação após ser submetido a calcinação a 500 °C durante 5 horas (rampa de aquecimento = 2 °C/min; atmosfera = ar).
4. ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS **caracterizados por** serem produzidos por meio do processo descrito nas reivindicações 1 a 3.

**Figura 1**

**Figura 2**

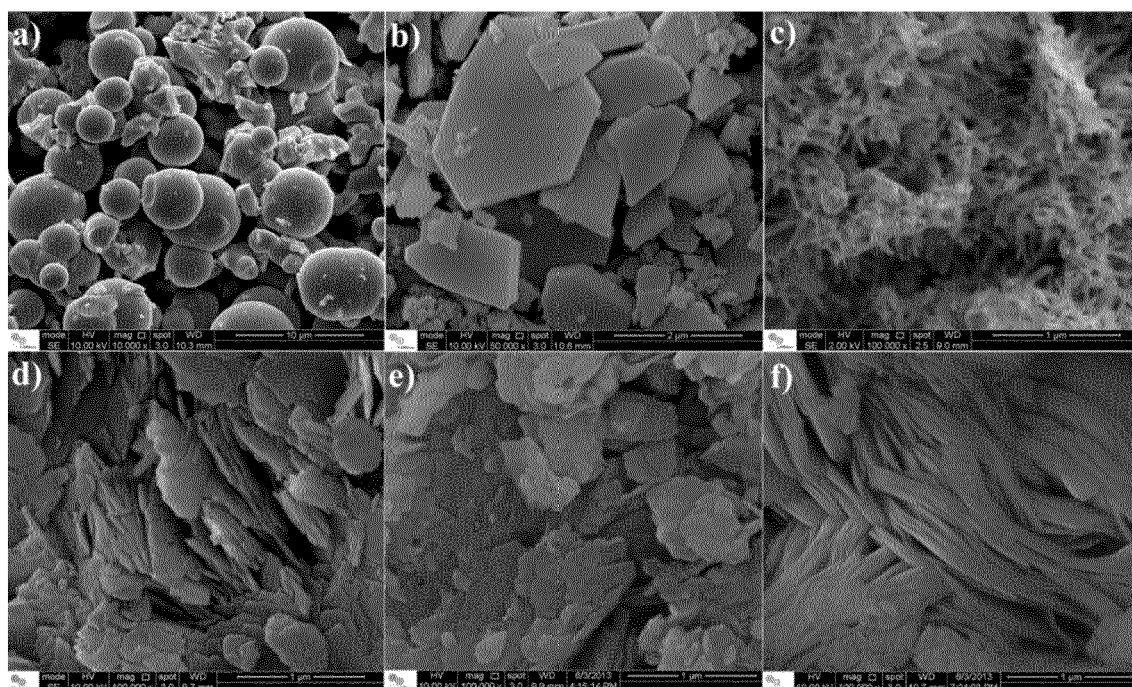


Figura 3

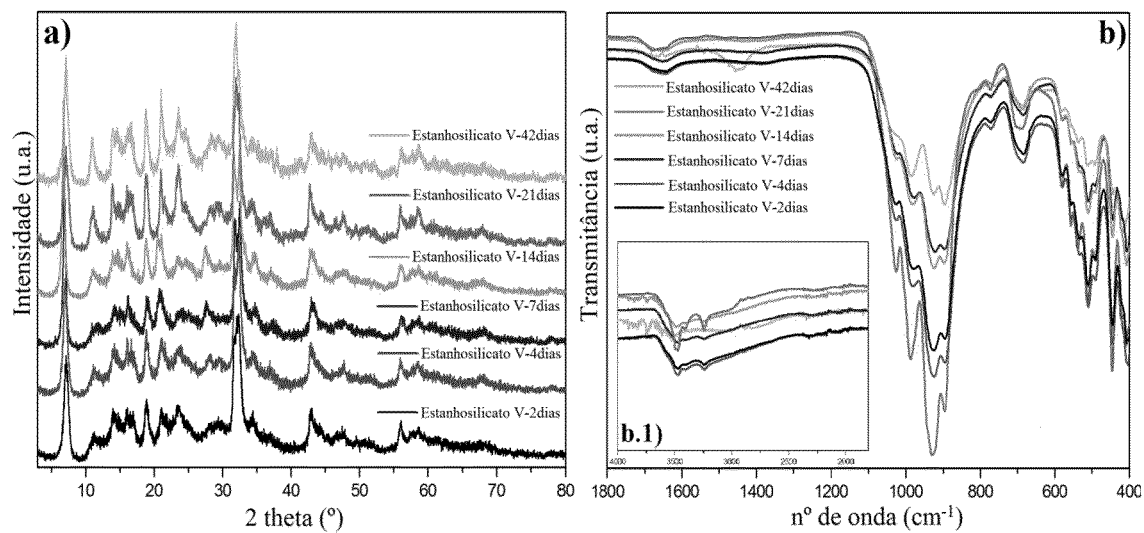


Figura 4

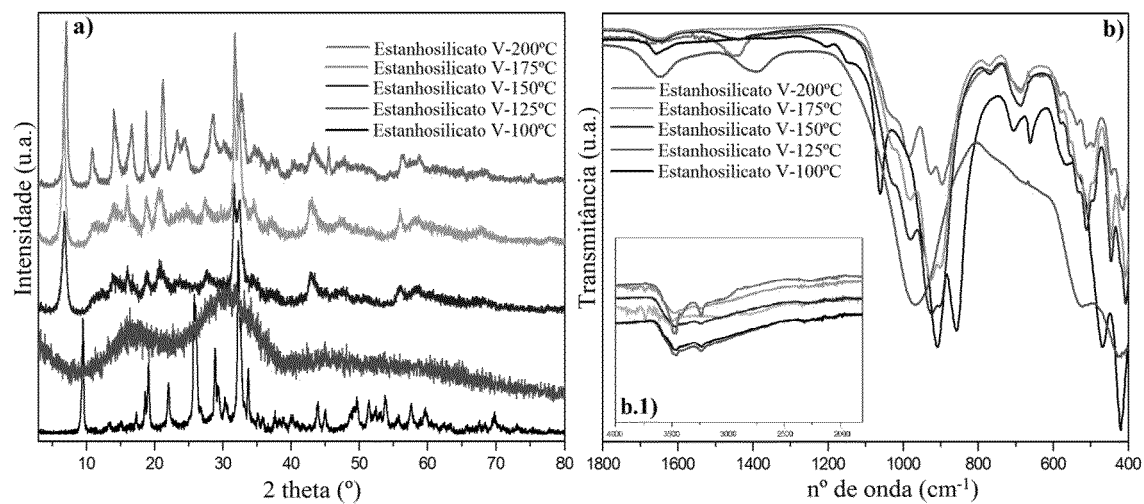


Figura 5

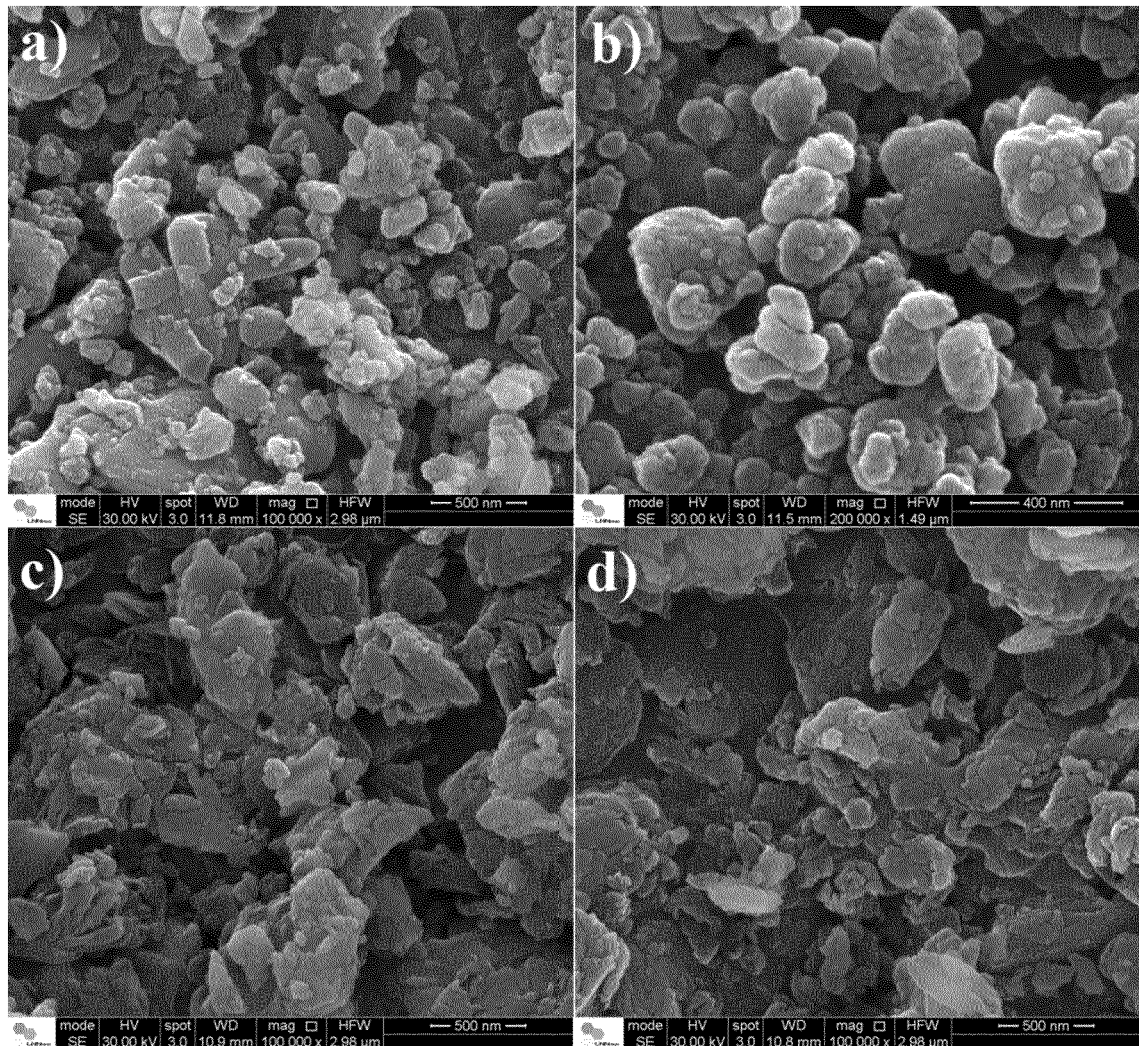
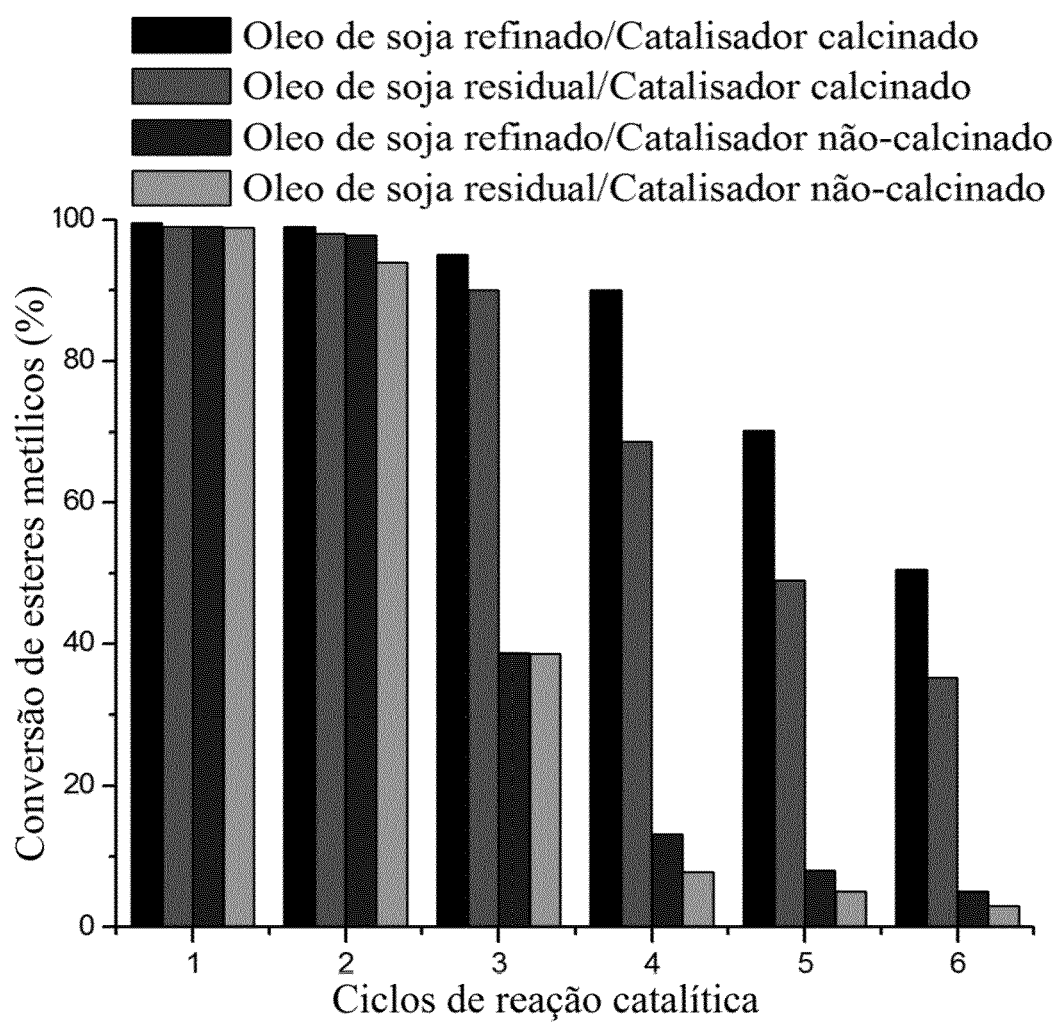


Figura 6

**Figura 7**

RESUMO

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS ATRAVÉS DE CATÁLISE HETEROGÊNEA

É descrita a invenção de um processo de produção de ésteres metílicos e etílicos através de catálise heterogênea que utiliza estanhossilicatos microporosos como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel (ésteres metílicos e etílicos) por reações de esterificação, hidroesterificação e transesterificação, usando diferentes fontes de óleos vegetais e gorduras de origem animal.