

Relação da Estrutura Química e Solubilidade de Complexos de Estanho (IV) na Reação de Metanólise do Óleo de Soja

Davi A. C. Ferreira¹(PG), Mario R. Meneghetti¹(PQ), Simoni M. P. Meneghetti¹(PQ)*, Carlos R. Wolf ²(PQ)*

1 Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Av. Lourival de Melo Mota, Cidade Universitária, Maceió - AL [*smpm@qui.ufal.br](mailto:smpm@qui.ufal.br) 2 Faculdade de Química, Universidade Luterana do Brasil, Rua Miguel Tostes 101, Canoas-RS

Palavras Chave: biodiesel, estanho(IV), transesterificação, metanólise, cálculos teóricos

Introdução

Compostos a base de estanho(IV) são empregados, industrialmente, como precursores catalíticos em reações de esterificação, transesterificação e policondensação, para obtenção de polímeros e intermediários¹. Devido a sua importante atividade catalítica, pode-se vislumbrar a ampliação de seu uso em catálise, com perspectivas de síntese de novos complexos, que possuam potencial em reações de interesse comercial e estratégico, como a reação de transesterificação para obtenção de biodiesel².

Com o objetivo de avaliar o comportamento de complexos de estanho(IV) na reação de metanólise do óleo de soja foram avaliadas experimentalmente, paralelamente, alguns cálculos teóricos confirmaram as tendências observadas.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 estão apresentados os resultados de rendimento em monoésteres metílicos (% FAMES), em função do tempo, para reações conduzidas na proporção molar MeOH/óleo/cat. = 400/100/1 na presença dos complexos de estanho (IV): ácido butilestanóico ((C₄H₉)₂SnO(OH)), óxido de dibutil estanho ((C₄H₉)₂SnO) e dibutil dilaurato de estanho ((C₄H₉)₂Sn(C₁₂H₂₃O₂)₂).

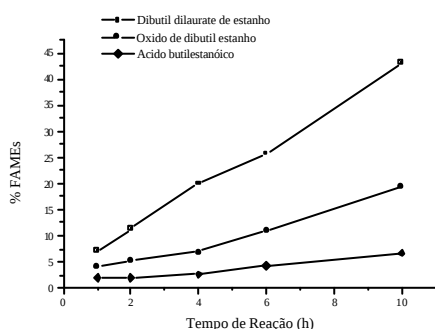


Figura 1. Rendimento da metanólise do óleo de soja em função do tempo de reação e do tipo de catalisador.

Existe uma influência da composição química do catalisador sobre a eficiência da reação³. A ordem, em termos de melhor desempenho, para o dibutil dilaurato de Sn, seguido do óxido de dibutil Sn e ácido butilestanóico está relacionada à composição química, principalmente no que diz respeito à presença de cadeias alquílicas (em maior número ou mais longas) nas estruturas dos complexos, conferindo diferentes graus de solubilidade, conforme Tab. 1.

Tab. 1 Solubilidade dos complexos em metanol, óleo de soja e respectivos FAMES. Limite de detecção é de 0,01 g/mL.

Solubilidade (g/mL) a 40°C

Catalisador	Metanol	Óleo de soja	FAMES
Dibutil dilaurato de Sn	0.02	solúvel	solúvel
Óxido de dibutil Sn	Insolúvel	< 0.01	0.02
Ácido butilestanóico	Insolúvel	< 0.01	< 0.01

Cálculos em nível semiempírico com conjunto de base PM3⁴ mostraram que duas propriedades determinam a reatividade das espécies estudadas: solubilidade e energia dos orbitais de fronteira (Tab. 2). A maior atividade observada para o dibutil dilaurato de Sn pode ser, em teoria, justificada pelo seu pequeno momento de dipolo, que o aponta como muito solúvel no meio reacional, garantindo maior probabilidade da interação catalisador-substrato. A análise das propriedades eletrônicas em termos de orbitais de fronteira pode ser feita para óxido de dibutil Sn e ácido butilestanóico, que apresentam momentos de dipolo semelhantes (baixa solubilidade). Admitindo solubilidades próximas, a probabilidade da interação cat.-substrato deve ser a mesma para ambos; porém há uma preferência dessas interações para óxido de dibutil Sn devido a menor energia de LUMO em relação a essa energia para ácido butilestanóico.

Tab. 2: Parâmetros calculados teoricamente

Catalisador	ΔH_f (Kcal/mol)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	DIPOLO (D)
Dibutil dilaurato de Sn	-61,52	-10,62	-0,97	3,03
Óxido de dibutil Sn	-26,31	-10,08	-1,16	4,35
Ácido butilestanóico	-349,10	-10,13	-0,75	0,41

Conclusões

A ordem de eficiência (dibutil dilaurato de estanho > óxido de dibutil estanho > ácido butilestanóico) está relacionada à estrutura química dos catalisadores e a solubilidade destes no meio reacional. Essas tendências foram confirmadas através de cálculos teóricos.

Agradecimentos

CTEnerg-PROSET, CNPq, CAPES, FAPEAL, FAPERGS

¹ Fazenda, J.M.R.; *Tintas e Vernizes -Ciência e Tecnologia*, 20^{ed.}, Abrafati, São Paulo, **1995**.

² F.R. Abreu, D.G. Lima, E.H. Hamu, S. Einloft, J.C. Rubim, P.A.Z. Suarez., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, *80*, 601.

³ D.A.C. Ferreira, M.R. Meneghetti, S.M.P. Meneghetti, C.R. Wolf, *Applied Catalysis A: Gen.* **2007**, *317*, 58–61

⁴ SPARTAN'04 (Wavefunction Inc.)