

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

(21) **PI0702202-6 A2**



* B R P I 0 7 0 2 2 0 2 A 2 *

(22) Data de Depósito: 18/06/2007
(43) Data da Publicação: 10/02/2009
(RPI 1988)

(51) *Int.Cl.:*
C11C 3/00 (2009.01)

(54) **Título: PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS DE ORIGEM VEGETAL OU ANIMAL EMPREGANDO SISTEMAS BIFÁSICOS**

(73) **Titular(es):** Fundação Universidade de Brasília, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

(72) **Inventor(es):** Alexandre Augusto Moreira Lapis, Brenno Amaro da Silveira Neto, Jairton Dupont, Melquizedeque Bento Alves, Paulo Anselmo Ziani Suarez

(57) **Resumo:** Processo de Transesterificação de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Bifásicos. A presente invenção refere-se a um processo de Transesterificação, também conhecida por alcoólise, de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal através de catálise de coordenação em meio bifásico utilizando como solventes líquidos iônicos do tipo sal quaternário de amônio ou fosfônio. Mais especificamente, a presente invenção trata da transesterificação ou alcoólise de diversos Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal, contendo triacilglicerídeos derivados de diferentes ácidos graxos, com diversos graus de instauração e tamanho de cadeia, com diversos mono-álcool de cadeia curta, tais como, entre outros, metanol, etanol, propanol e fenol, utilizando como catalisadores complexos de metal de transição e representativos dissolvidos em líquidos iônicos como o tetracloroindato de 1-metil-3-n-butylimidazol (a partir deste ponto chamado MBI.InCl₄), em sistemas bifásicos.



PI0702202-6

Relatório Descritivo

Pedido de Patente de Invenção intitulado: "Processo de Transesterificação de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Bifásicos"

5

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se a um processo de Transesterificação, também conhecida por alcoólise, de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal através de catálise de coordenação em meio bifásico utilizando como solventes líquidos iônicos do tipo sal quaternário de amônio ou fosfônio.

Mais especificamente, a presente invenção trata da transesterificação ou alcoólise de diversos Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal, contendo triacilglicerídeos derivados de diferentes ácidos graxos, com diversos graus de instauração e tamanho de cadeia, com diversos mono-álcool de cadeia curta, tais como, entre outros, metanol, etanol, propanol e fenol, utilizando como catalisadores complexos de metal de transição e representativos dissolvidos em líquidos iônicos como o tetracloroindato de 1-metil-3-n-butimidazol (a partir deste ponto chamado MBI. InCl_4), em sistemas bifásicos.

20

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

O interesse tecnológico na obtenção de ésteres derivados de ácidos graxos e mono-álcool, obtidos seja pela esterificação direta de ácidos graxos como mono-álcool de cadeia curta ou pela transesterificação de triacilglicerídeos com mono-álcool de cadeia curta, sendo esta última rota preferencial devido a maior disponibilidade dessa matéria-prima, advém da possibilidade de usá-los para substituir parcial ou totalmente o diesel de petróleo como combustível para motores a combustão interna que utilizam o ciclo-diesel, como salientado por A. C. Pinto, L. L. N. Guarieiro, M. J. C. Rezende, N. M. Ribeiro, E. A. Torres, W. A. Lopes, P. A. Pereira, e de Andrade, J. B. In: J. Braz. Chem. Soc. 16 (2005) 1313. A mistura de ésteres assim obtida, largamente conhecida como biodiesel, pode ser utilizada

30

diretamente em motores diesel ou misturados ao combustível fóssil em qualquer proporção, diminuindo a emissão de poluentes e melhorando a queima nos motores.

A reação de transesterificação é composta de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos como intermediários, sendo formada uma molécula de mono-éster em cada etapa. Apesar da estequiometria geral da equação requerer três mols do mono-álcool para cada mol de triacilglicerídeo, a reversibilidade das reações faz necessário um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento em mono-álcool. Sabe-se, ainda, que na presença de água é também verificado o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e álcoois (glicerina e/ou mono-álcool).

A primeira patente mundial a respeito da etanólise de óleo de dendê foi depositada na Bélgica (Chavanne, G.; BE 422,877, 1937 (CA 1938, 32, 4313)), a qual utilizava como catalisador bases fortes de Brønsted, como o hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos. A principal limitação deste sistema catalítico reside no fato de não ser aplicável para óleos ou gorduras que apresentam alto índice de acidez, ou alta concentração de ácidos graxos livres, devido à reação indesejável de saponificação, que consome o catalisador e gera sabões em grandes quantidades, levando a formação de emulsões estáveis que impedem a separação e purificação do biodiesel. No entanto, esses catalisadores básicos tradicionais são largamente utilizados na indústria para obtenção de biodiesel, pois, além de serem baratos e pouco agressivos aos equipamentos, apresentam altas atividades.

Os ácidos fortes de Brønsted foram propostos inicialmente nos Estados Unidos (Keim, G. I.; US 2,383-601; 1945), sendo os principais exemplos os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organosulfônicos. No entanto, são evitados na indústria por serem muito agressivos aos equipamentos, exigindo maiores investimentos, e também por possuírem atividades até 4000 vezes inferiores aos catalisadores básicos (B. Freedman, E. H. Pryde e T. L. Mounts, In: J. Am. Oil Chem. Soc. 6 (1984) 1638).

O artigo de A. Dasgupta, P. Banerjee e S. Malik, In: Chem. Phys. Lipids 62 (1992) 281 aponta também que as reações envolvidas na transesterificação são extremamente aceleradas quando irradiadas com microondas.

- 5 A patente americana Keim, G. I.; US 2,383-601; 1945; usa como estratégia para a transesterificação de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal que contém alto teor de ácidos livres o uso combinado das duas classes de catalisadores tradicionais, fazendo-se, inicialmente, uma esterificação dos ácidos graxos livres presentes através de catálise ácida, 10 seguida da transesterificação dos triacilglicerídeos usando catalisadores básicos. No entanto, tem-se procurado desenvolver sistemas catalíticos ácidos que não levem a formação de sabão e sejam ativos como os básicos.

Recentemente foram testados complexos homogêneos, com caráter ácido de Lewis, do tipo $[M^{+2}(O^{\wedge}O)_2]$, obtidos com cátions metálicos, como 15 Sn^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Pb^{+2} , e ligantes oxigenados bidentados, como 3-hidroxi-2-metil-4-pironato ($C_6H_5O_3$, de agora em diante chamado apenas de pirona) (F. R. Abreu, D. G. Lima, E. H. Hamú, S. Einloft, J. C. Rubim e P. A. Z. Suarez, In: J. Am. Oil Chem. Soc. 80 (2003) 601; e F. R. Abreu, D. G. Lima, E. H. Hamú, C. Wolf e P. A. Z. Suarez, In: J. Mol. Catal. A: Chem. 209 (2004) 29) e 20 carboxilatos (M. Di Serio, R. Tesser, M. Dimiccoli, F. Cammarota, M. Nastasi e E. Santacesaria, In: J. Mol. Catal. A: Chem. 239 (2005) 111). Na metanólise do óleo de soja foi verificado que a atividade destes catalisadores está associada à sua acidez, sendo o sistema mais ativo o $Sn(C_6H_5O_3)_2(H_2O)_2$, com a vantagem de se obter uma fácil separação do 25 biodiesel e da glicerina no final da reação. Deve-se salientar que, mesmo para sistema com baixa atividade como o $Cd(acetato)_2$, foi possível otimizar as condições reacionais para se obter altas conversões. Esta classe de catalisadores foi também testada na alcoólise de diferentes óleos vegetais e álcoois, ocorrendo uma diminuição na atividade do $Sn(C_6H_5O_3)_2(H_2O)_2$ com o 30 aumento na cadeia carbônica e grau de ramificação do álcool empregado e com o grau de saturação e comprimento da cadeia dos ácidos graxos que compõem o óleo vegetal. No entanto, o alto custo e toxicidade desses catalisadores homogêneos, aliados à dificuldade de sua retirada completa do

biodiesel, impossibilitando a sua recuperação e o seu reuso, impedem o seu uso industrial como catalisadores para a reação de transesterificação de óleos vegetais.

O uso de líquidos iônicos, também conhecidos como sal fundido, em catálise bifásica tem sido introduzido de forma a facilitar a separação entre o catalisador e o produto após o término da reação e possibilitar a reutilização do sistema catalítico. Diferentes aplicações desses sistemas têm sido descritos em temas tão distintos quanto às reações de polimerização, oligomerização, metátese e hidrogenação de substratos insaturados. O uso de líquidos iônicos em sistemas catalíticos bifásicos utilizando complexos de metais de transição e representativos, bem como o papel destes líquidos nos sistemas catalíticos, foram descritos em diversos artigos de revisão publicados recentemente, como as publicações: (i) T. Welton. In: Chem. Rev. 99 (1999) 2071; (ii) J. Dupont, C. S. Consorti, e J. Spencer. In: J. Braz. Chem. Soc. 11 (2000) 337; (iii) J. Dupont, R. F. de Souza, e P. A. Z. Suarez. In: Chem. Rev. 102 (2002) 3667; (iv) T. Welton. In: Coord. Chem. Rev. 248 (2004) 2459; (v) J. Dupont. In: J. Braz. Chem. Soc. 15 (2004) 341; e (vi) J. Dupont, e P. A. Z. Suarez. In: Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 2441.

O artigo de F. R. Abreu, M. B. Alves, C. C. S. Macêdo, L. F. Zara, e P. A. Z. Suarez, In: J. Mol. Catal A: Chem. 227 (2005) 263 descreve uma tentativa de recuperar os catalisadores homogêneos do tipo ácido de Lewis a base de estanho, imobilizando-os no líquido iônico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio e em resina orgânica sulfonada. No entanto, foi observada uma baixa retenção do catalisador no líquido iônico testado, ocorrendo uma queda drástica na atividade a partir do primeiro reciclo da fase iônica. Já quando testada a ancoragem destes catalisadores em resinas sulfonadas, foi observada uma perda considerável na atividade, a qual ficou mais baixa que a atividade da resina pura.

Mostrou-se, portanto, que a literatura apresenta uma variedade de sistemas catalíticos homogêneos ativos para a transesterificação ou alcoólise de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal, seja utilizando ácidos ou bases de Bronsted ou ácidos de Lewis. No entanto, ainda não existe nenhum

sistema catalítico que possibilite uma fácil recuperação e reutilização dos catalisadores.

A presente invenção consiste no uso de complexos metálicos, conhecidos para a transesterificação de óleos vegetais, associados com líquidos iônicos, de forma a efetuar a alcoólise de óleos num processo efetuado em meio bifásico, que permite uma total separação do catalisador no final da reação e a possibilidade de sua reutilização, sem que ocorra a formação de sabões e emulsões no final da reação.

10 SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo de transesterificação de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal contendo diferentes graus de instauração e tamanho de cadeia utilizando catálise bifásica envolvendo complexos de metais de transição e representativos e um líquido iônico do tipo quaternário de amônio ou fosfônio. Mais especificamente, a presente invenção refere-se à transesterificação de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal contendo diferentes graus de insaturação e tamanho de cadeia empregando complexos de estanho, zinco, mercúrio, platina magnésio, germânio, cádmio, níquel, cério, paládio, cobre, zircônio, bário, índio, lantânio, boro e silício em líquido iônico do tipo BMI.X (onde BMI e o cátion 1-butil-3-metilimidazólio e X e o anion tetracloindoato).

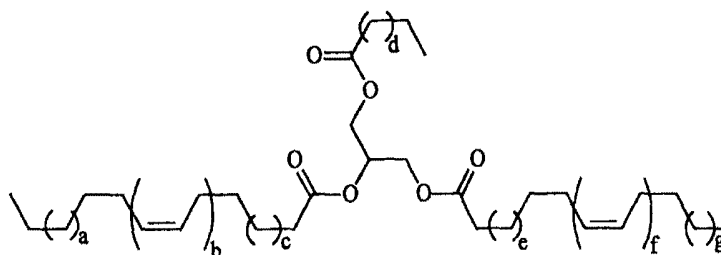
As reações de transesterificação de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal contendo diferentes graus de insaturação e tamanho de cadeia foram efetuadas através da imobilização de um complexo de metal de transição ou representativo, como o $\text{Sn}(\text{acetilacetato})_2$ em um líquido iônico do tipo MBIX em diferentes condições de temperatura, tempo e concentração de catalisador.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

30 De um modo geral, a presente invenção compreende o processo de transesterificação de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal contendo diferentes graus de insaturação e tamanho de cadeia em presença

de compostos de metais de transição e representativos dissolvidos em líquido iônico.

Os Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal tal como referidos no presente relatório e reivindicações tipicamente compreendem misturas de diversos compostos, tais como triacilglicerídeos, diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos, ácidos graxos livres, fosfolipídios, sendo os triacilglicerídeos os principais componentes da mistura. Os triacilglicerídeos são derivados de ácidos graxos contendo diferentes graus de insaturação, podendo variar de 0 a 5 duplas ligações, e tamanho de cadeia, contendo de 4 a 30 átomos de carbono, e podem ser representados pela fórmula:



onde a, b, c, d, e, f e g são iguais ou diferentes e podem assumir valores de 0 a 27.

Os mono-álcool utilizados para a transesterificação são álcoois de cadeia curta, contendo de 1 a 8 átomos de carbono e no máximo um grupo hidroxila. Assim, os agentes de transesterificação ou alcoólise referidos neste relatório incluem, entre outros, metanol, etanol, *n*-propanol, *iso*-propanol, *n*-butanol, *terc*-butanol, *n*-pentanol, *n*-octanol e ciclo-hexanol. Pela disponibilidade comercial, o metanol e o etanol são os agentes de alcoólise preferidos.

Líquidos iônicos são compostos de fórmula geral $A^+ X^-$ onde A^+ representa um cátion amônio quaternário ou um fosfônio quaternário, e X^- representa todos os ânions suscetíveis de formar um sal líquido com esses cátions na temperatura de reação. Esses ânions podem ser: cloreto, brometo, tetracloindoato, perclorato, nitrato, tetrafluoroborato, tetracloborato, hexafluorofosfato, hexafluoroantimonato, fluoroarsenato, hexafluorotantalato, trifluorometil sulfato, fluorosulfonato, tetracloaluminato e diclorocuprato entre outros. Estes cátions podem ser do tipo 1,3-dialquilimidazolio, tetra-alquilamonio, alquilpiridinio, tetra-alquilfosfonio. No presente relatório, preferencialmente e usado o líquido iônico BMI.X (onde BMI e o cátion 1-butil-3-metilimidazólio e X e o anion tetracloindoato). Este

líquido iônico pode ser preparado em duas etapas: (i) preparação do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, conforme o método descrito na publicação J. Dupont, C.S. Consorti, P.A.Z. Suarez e R.F. de Souza, *Org. Synth.* 79 (2002) 236; e (ii) preparação do tetracloroindato de 1-butil-3-metilimidazólio cloreto a partir de 1-butil-3-metilimidazólio, conforme descrito no artigo B. A. D. Neto, G. Ebeling, R. S. Gonçalves, F. C. Gozzo, M. N. Eberlin, e J. Dupont, *Synthesis* (2004) 1155.

Os compostos de metais de transição e representativos utilizados como precursores catalíticos úteis na presente invenção compreendem várias categorias de derivados desses metais, a saber:

- compostos oxigenados de cátions metálicos bivalentes, tais como Sn(II)(acetato)₂, Zn(II)(acetato)₂, Sn(II)(acetilacetonato)₂, Zn(II)(acetilacetonato)₂, Sn(II)(3-hidroxi-2-metil-4-pironato)₂, Zn(II)(3-hidroxi-2-metil-4-pironato)₂, Ni(II)(3-hidroxi-2-metil-4-pironato)₂ e Pt(II)(3-hidroxi-2-metil-4-pironato)₂. Estes compostos são compostos disponíveis comercialmente da Aldrich Chemical Co., 99%, ou facilmente preparados conforme o artigo F. R. Abreu, D. G. Lima, E. H. Hamú, S. Einloft, J. C. Rubim e P. A. Z. Suarez, In: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80 (2003) 601.

- compostos inorgânicos de cátions metálicos monovalentes, tais como CuI. Estes compostos são compostos disponíveis comercialmente da Aldrich Chemical Co., 99%;

- compostos inorgânicos de cátions metálicos bivalentes, tais como – SnCl₂, CdCl₂, MgCl₂, CuCl₂, PtCl₂, NiCl₂, CoCl₂, PdCl₂, PdBr₂, (NiCl₄)⁻² e (PdBr₄)⁻², utilizando como contra-íons Na⁺, Li⁺, Ca²⁺. Estes compostos são compostos disponíveis comercialmente da Aldrich Chemical Co., 99%;

- compostos inorgânicos de cátions metálicos trivalentes, tais como – InCl₃, TiCl₃, CeCl₃ e LaCl₃. Estes compostos são compostos disponíveis comercialmente da Aldrich Chemical Co., 99%;

- compostos inorgânicos de cátions metálicos tetravalentes, tais como – PtCl₄, ZrCl₄, CeCl₃ e LaCl₃. Estes compostos são compostos disponíveis comercialmente da Aldrich Chemical Co., 99%;

- complexos de inorgânicos do tipo óxidos metálicos, tais como Nb₂O₅(H₂O), Al₂O₃ e GeO₄. Estes compostos são compostos disponíveis comercialmente da Aldrich Chemical Co., 99%, e da CBMM, 99%;

- compostos inorgânicos de ametais, tais como Na₂SiF₆ e BF₃·OEt₂.

Embora vários dentre os compostos acima tenham boa atividade como catalisadores para a transesterificação de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal em presença de líquidos iônicos, os requerentes escolheram os sistemas formados pelos complexos Sn(II)(acetato)₂, Zn(II)(acetato)₂, Sn(II)(acetilacetato)₂, Zn(II)(acetilacetato)₂, Sn(II)(3-hidroxi-2-metil-4-pironato)₂, Zn(II)(3-hidroxi-2-metil-4-pironato)₂ e o líquido iônico BMI.X (onde BMI é o cátion 1-butil-3-metilimidazólio e X é o ânion tetracloroindato). Estes sistemas apresentam boa estabilidade durante a reação de transesterificação bem como alta atividade e seletividade para a produção de biodiesel.

A presente invenção compreende, portanto, o processo de transesterificação de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal em presença de líquidos iônicos, os requerentes escolheram os sistemas formados pelos complexos Sn(II)(acetato)₂, Zn(II)(acetato)₂, Sn(II)(acetilacetato)₂, Zn(II)(acetilacetato)₂, Sn(II)(3-hidroxi-2-metil-4-pironato)₂, Zn(II)(3-hidroxi-2-metil-4-pironato)₂ e o líquido iônico BMI.X (onde BMI é o cátion 1-butil-3-metilimidazólio e X é o ânion tetracloroindato).

Procedimentos Experimentais

No laboratório, as reações de transesterificação ou alcoólise foram conduzidas em balões volumétricos de 50 mL, com agitação magnética e sob refluxo de aproximadamente 60 °C. Um típico experimento envolveu a proporção de 10 g de óleo de soja, 1,5 g de metanol e 1 ou 2 mL de líquido iônico contendo o catalisador na quantidade desejada. Foram estudados diversos tempos de reação e também foram variados os álcoois.

Os produtos reacionais foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando um cromatógrafo tipo CTO-20A da Shimadzu com detector UV-VIS em $\lambda = 205$ nm, equipado com coluna Shim-PacK VP-ODS (C-18, 250 mm, 4,6 mm de diâmetro interno). O volume de injeção de 10 μ L e o fluxo de 1 mL min⁻¹ foram usados em todos os experimentos. A temperatura da coluna foi mantida em 40 °C. As amostras foram dissolvidas em 2-propanol/hexano (5:4, v:v). Um gradiente ternário de 35 min foi empregado: 30 % de água e 70 % de acetonitrila em 0 min, 100 % de acetonitrila em 10 min, 50 % de acetonitrila e 50 % 2-propanol/hexano (4:5 v:v) em 20 min, seguida por uma eluição isocrática com 50 % de acetonitrila e 50 % de 2-propanol/hexano (4:5 v:v) nos últimos 15 min.

Os metais podem ser recuperados através de eletrólise da fase líquido iônico, que contém os compostos metálicos, e aplicação de uma corrente elétrica sobre o sistema. Desta forma se tem a deposição dos metais sobre o eletrodo catódico.

- 5 A seguir a presente invenção será ilustrada pelos Exemplos abaixo, que não devem ser considerados limitativos da mesma.

EXEMPLOS 1 a 28

10 Estes Exemplos demonstram que a reação de transesterificação do presente processo pode ser realizada utilizando diversos compostos de metais de transição e representativos, bem como não metálicos. A Tabela 1 abaixo demonstra também que, em condições semelhantes, mas não otimizadas, as melhores atividades foram obtidas para o complexo básico de metal alcalino-terroso Ba (Exemplo 8) e os complexos ácidos de estanho (Exemplos 10 e 11).

15

Tabela 1. Condições e rendimentos reacionais obtidos em reações de metanólise de óleo de soja utilizando diferentes catalisadores suportados no líquido iônico BMI.InCl₄.^a

Exemplo	Catalisador	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)	F (%)
1	-	2	traços	1	94	1	1
2	InCl ₃	Traços	traços	1	95	1	2
3 ^b	InCl ₃	Traços	traços	1	93	1	4
4	Al ₂ O ₃	2	traços	2	94	1	traços
5	LaCl ₃	Traços	traços	1	96	traços	2
6	CeCl ₃	Traços	traços	traços	97	traços	2
7	BF ₃ -OEt ₂	1	traços	3	91	1	3
8	BaCl ₂	1	traços	2	85	2	9
9	SnCl ₂	1	1	1	94	2	1
10	Sn(acac) ₂	Traços	1	1	87	1	9
11	Sn(pirona) ₂	1	traços	2	79	1	16
12	TiCl ₃	traços	1	2	93	2	1
13	ZrCl ₄	1	1	1	94	2	1
14	NiCl ₂	2	1	1	92	2	2
15	CuBr ₂	traços	traços	1	96	2	traços
16	CuI	traços	traços	1	97	1	traços
17	MgCl ₂	traços	1	3	90	1	4
18	ZnCl ₂	traços	1	1	91	1	5
19	GeO ₂	traços	traços	1	95	1	2
20	PtCl ₄	traços	traços	1	98	traços	traços
21	CdCl ₂	1	3	1	90	3	2
22	Pt(pirona) ₂	2	1	2	92	2	1
23	Ni(pirona) ₂	traços	traços	1	96	1	1
24	Nb ₂ O ₅ (H ₂ O)	1	1	1	95	traços	1
25	Sn (0)	traços	6	1	89	1	2
26	Hg(pirona) ₂	traços	traços	1	96	2	traços
27	Na ₂ SiF ₆	traços	traços	traços	99	traços	traços

28	PdCl ₂	traços	traços	1	98	traços	traços
----	-------------------	--------	--------	---	----	--------	--------

^a 10 g de óleo de soja, 3 g de MeOH, 3 mL de BMI.InCl₄, 0,100 g de catalisador, refluxo por 1h. ^b 3 h de reação. Produtos: A = ácido graxo livre, B = monoacilglicerídeos, C = diacilglicerídeos, D = Triacilglicerídeo, E = produto não identificado, e F = biodiesel, ou metilésteres.

5

EXEMPLOS 29 a 38

Nos Exemplos de 29 a 38, listados na **Tabela 2** abaixo, foi variado o tempo reacional de 1 até 10 horas, demonstrando que o rendimento reacional em biodiesel varia em função dessa variável. Deve-se salientar que o rendimento em biodiesel atinge um máximo para quatro horas de reação, atingindo 84 %, e depois decresce e volta a aumentar. Este comportamento se deve a reversibilidade da reação, havendo uma diminuição na quantidade de biodiesel devido a reações consecutivas de transesterificação com a glicerina.

15 **Tabela 2.** Condições e rendimentos reacionais obtidos em reações de metanólise de óleo de soja variando-se o tempo para otimizar a reação de transesterificação utilizando o catalisador Sn(pirona)₂ suportado no líquido iônico BMI.InCl₄.^a

Exemplo	Tempo (h)	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)	F (%)
29	1	1	Traços	2	79	1	16
30	2	traços	1	1	42	7	48
31	3	2	1	traços	14	4	78
32	4	traços	Traços	traços	12	4	83
33	5	1	1	1	16	7	74
34	6	traços	Traços	1	16	6	76
35	7	traços	1	1	39	11	47
36	8	traços	1	1	17	14	66
37	9	1	Traços	1	9	14	74
38	10	1	Traços	1	5	8	84

20 ^a 10 g de óleo de soja, 3 g de MeOH, 3 mL de BMI.InCl₄, 0,100 g de Sn(pirona)₂, refluxo. Produtos: A = ácido graxo livre, B = monoacilglicerídeos, C = diacilglicerídeos, D = Triacilglicerídeo, E = produto não identificado, e F = biodiesel, ou metilésteres.

EXEMPLOS 39 a 48

25 Os Exemplos 39 a 48, listados na **Tabela 3** abaixo, demonstram que o processo aqui descrito e reivindicado pode ser utilizado para diferentes álcoois e fenóis. Nestes Exemplos foram usadas condições reacionais semelhantes, variando-se apenas a natureza do álcool. Percebe-se que a atividade do sistema decresce consideravelmente com o aumento do tamanho e ramificação da cadeia de carbono para álcool alifáticos, o que

30 pode ser atribuído a efeitos estéricos. Percebe-se também bons rendimentos

para fenol e álcoois aromáticos (Exemplos 47 e 48), superiores ao de álcoois naftênicos com número de carbonos semelhante (Exemplo 46), evidenciando possíveis efeitos eletrônicos.

- 5 **Tabela 3.** Condições e rendimentos reacionais obtidos em reações de alcoólise de óleo de soja com diferentes álcoois utilizando o catalisador $\text{Sn}(\text{pirona})_2$ suportado no líquido iônico BMI.InCl_4 .^a

Exemplo	Alcohol	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)	F (%)
39	MeOH	traços	Traços	Traços	12	4	83
40	EtOH	traços	Traços	1	53	3	42
41	<i>n</i> -PrOH	2	traços	10	42	5	40
42	<i>n</i> -BuOH	1	1	4	78	1	15
43	<i>i</i> -PrOH	traços	traços	2	84	1	12
44	<i>t</i> -BuOH	1	traços	2	90	2	4
45	<i>n</i> -Octanol	4	5	16	70	1	4
46	Ciclo-hexanol	1	2	5	79	5	8
47	Fenol	2	2	9	42	3	42
48	Alcool benzílico	1	2	4	52	Traços	40

- 10 ^a 10 g de óleo de soja, 94 mmol de álcool, 3 mL de BMI.InCl_4 , 0,100 g de $\text{Sn}(\text{pirona})_2$, refluxo por 4 h. Produtos: A = ácido graxo livre, B = monoacilglicerídeos, C = diacilglicerídeos, D = Triacilglicerídeo, E = produto não identificado, e F = biodiesel, ou alquilésteres.

EXEMPLOS 49 a 53

- Os Exemplos 49 a 53, listados na Tabela 4 abaixo, descrevem os experimentos realizados para estudar a possibilidade de recuperação e reutilização do catalisador e da fase iônica. Percebe-se que ocorre uma rápida desativação do sistema catalítico, reduzindo o rendimento em biodiesel de 83 % no Exemplo 49 para 25 % no Exemplo 50 e para 3 % no Exemplo 51. Já nos Exemplos 52 e 53 apenas traços de biodiesel foram detectados. Estudos realizados por Espectrometria de Massas por Elétron Spray (ESI-MS) demonstraram que o estanho permaneceu na fase iônica, havendo uma decomposição do complexo. Portanto, apesar de não ser possível reutilizar o sistema catalítico, é possível recuperar completamente o estanho na fase iônica, permitindo a obtenção do biodiesel isento desse metal e uma futura recuperação do mesmo por eletrólise da fase iônica.

Tabela 4. Condições e rendimentos reacionais obtidos em reações de metanólise de óleo de soja recuperando o catalisador Sn(pirona)₂ suportado no líquido iônico BMI.InCl₄.

Exemplo	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)	F (%)
49 ^a	traços	traços	traços	12	4	83
50 ^b	traços	traços	11	60	3	25
51 ^c	1	1	3	88	4	3
52 ^d	traços	traços	traços	99	traços	traços
53 ^e	traços	traços	traços	99	traços	traços

5 ^a 10 g de óleo de soja, 3 g de metanol, 3 mL de BMI.InCl₄, 0,100 g de Sn(pirona)₂, refluxo por 4 h; ^b reação realizada com a fase líquido iônico recuperada do Exemplo 49 e adicionado 10 g de óleo de soja e 3 g de metanol, refluxo por 4 h; ^c reação realizada com a fase líquido iônico recuperada do Exemplo 50 e adicionado 10 g de óleo de soja e 3 g de metanol, refluxo por 4 h; ^d reação realizada com a fase líquido iônico recuperada do Exemplo 51 e adicionado 10 g de óleo de soja e 3 g de metanol, refluxo por 4 h; ^e reação realizada com a fase líquido iônico recuperada do Exemplo 52 e adicionado 10 g de óleo de soja e 3 g de metanol, refluxo por 4 h. Produtos: A = ácido graxo livre, B = monoacilglicerídeos, C = diacilglicerídeos, D = Triacilglicerídeo, E = produto não identificado, e F = biodiesel, ou metilésteres.

15

A invenção aqui descrita e reivindicada permite uma ampla variedade de condições reacionais para a obtenção de biodiesel, não ocorrendo a formações de sabões ou emulsões no final da reação e permitindo a recuperação completa do catalisador.

Reivindicações

- 1) Processo de Transesterificação de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal empregando em sistema catalítico à base de estanho, zinco e outros metais representativos e de transição e um líquido iônico, **caracterizado por** colocar em contato sob condições de transesterificação um óleo ou gordura, álcool, complexos de metais de transição e representativos, tais como $\text{Sn}(\text{pirona})_2$, e o líquido iônico tetracloroindato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio. Sob refluxo e agitação durante 1 a 15 horas, a uma temperatura entre 30 e 150 °C, a proporção molar de álcool para triacilglicerídeo estando entre 3 e 30 mol, a proporção molar de $\text{Sn}(\text{pirona})_2$ para triacilglicerídeo estando entre 0,00001 e 0,1 mol, e a proporção molar de tetracloroindato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio para triacilglicerídeo estando entre 0,1 e 30 mol.
- 2) Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o líquido iônico ser de um tipo quaternário de amônio ou fosfônio.
- 3) Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o álcool conter diferentes graus de insaturação e tamanho de cadeia, preferencialmente até 10 carbonos, ramificadas, cíclicas e aromáticas.
- 4) Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** os complexos de metais serem constituídos por elementos dos grupos do estanho, zinco, mercúrio, platina magnésio, germânio, cádmio, níquel, cério, paládio, cobre, zircônio, bário, índio, lantânio, boro ou silício.
- 5) Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** líquido iônico ser do tipo tetracloroindato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.
- 7) Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** no final da reação serem obtidas duas fases, uma iônica e outra orgânica.
- 8) Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado por** o catalisador que é retido na iônica ser recuperado completamente.

9) Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** por o biodiesel ficar retido numa fase orgânica isento de sabões e de catalisador residual.

5 10) Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por a temperatura de reação estar compreendida entre 40 e 100 °C, preferencialmente.

Resumo**“Processo de Transesterificação de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Bifásicos”**

- 5 A presente invenção refere-se a um processo de Transesterificação, também conhecida por alcoólise, de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal através de catálise de coordenação em meio bifásico utilizando como solventes líquidos iônicos do tipo sal quaternário de amônio ou fosfônio.
- 10 Mais especificamente, a presente invenção trata da transesterificação ou alcoólise de diversos Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal, contendo triacilglicerídeos derivados de diferentes ácidos graxos, com diversos graus de instauração e tamanho de cadeia, com diversos mono-álcool de cadeia curta, tais como, entre outros,
- 15 metanol, etanol, propanol e fenol, utilizando como catalisadores complexos de metal de transição e representativos dissolvidos em líquidos iônicos como o tetracloroindato de 1-metil-3-n-butylimidazol (a partir deste ponto chamado MBI.InCl₄), em sistemas bifásicos.