



Síntese, Caracterização e Avaliação de Catalisadores $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ na Transesterificação de Óleos Vegetais¹

Carolina Zarzeka², Helton José Alves³, Pedro Augusto Arroyo⁴

¹ Aceito para publicação no 3º Trimestre de 2014

² Mestranda em Bioenergia na Universidade Estadual de Maringá- UEM, carolaine_z@hotmail.com

³ Professor Dr. na Universidade Federal do Paraná- Setor Palotina, helton.alves@ufpr.br

⁴ Professor Dr. no Departamento de Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá- UEM, Arroyo@deq.uem.br

Resumo: A aplicação de catalisadores heterogêneos na transesterificação de óleos visando a produção de biodiesel é comprovadamente mais vantajosa ambientalmente quando comparada a transesterificação alcalina. Devido a incompatibilidade dos óleos ácidos com catalisadores alcalinos, tem-se então aplicado metais de transição suportados, dentre estes o estanho, o qual se apresenta promissor na transesterificação. A aplicação do método sol-gel na produção de catalisadores heterogêneos demonstra comprovadas vantagens frente a demais processos. Sintetizou-se catalisadores $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$, pelo método sol-gel, que foram calcinados em diferentes temperaturas. Posteriormente caracterizados estruturalmente por DRX, BET, DTA e TPD- NH_3 e aplicados na metanólise dos óleos de soja, linhaça e pinhão manso. Com a elevação da temperatura de calcinação aumenta-se a área específica, volume e diâmetro de poros e a cristalinidade. Estes demonstraram elevada força ácida e alta estabilidade frente à lixiviação.

Palavras-chave: ésteres metílicos, catalisadores de estanho, catálise heterogênea.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND VALUATION OF CATALYSTS SnO₂/SiO₂ TRANSESTERIFICATION IN VEGETABLE OILS

Abstract: The application of heterogeneous catalysts in the transesterification of oils aimed at producing biodiesel is arguably more environmentally advantageous when compared to alkaline transesterification. Due to the incompatibility of catalysts acid oils with alkali, then applied has supported transition metals, among them tin, which shows promise in transesterification. The application of the sol-gel method in the production of heterogeneous catalysts demonstrates the proven advantages over other processes. Catalysts were synthesized SnO₂/SiO₂ sol-gel method, which were calcined at different temperatures. Later structurally characterized by XRD, BET, NH₃-TPD and DTA and applied in methanolysis of soybean oil, linseed oil and *Jatropha curcas* oil. With the increase of the calcination temperature increases, the specific, volume and pore diameter and the crystallinity area. These showed high acid strength and high stability toward leaching.

Keywords: methyl esters, tin catalysts, heterogeneous catalysis.

Introdução

As principais transformações de óleos, gorduras ou ácidos graxos em compostos que possam ser usados como biocombustíveis são: transesterificação de triglicerídeos, esterificação de ácidos graxos e craqueamento de hidrocarbonetos. Referente à transesterificação, esta consiste na reação entre um triacilglicerídeo e um álcool, com formação de ésteres de ácidos graxos e outro álcool. Após os triacilglicerídeos, provenientes da biomassa, serem processados através da reação de transesterificação o biocombustível adquirido é denominado biodiesel, e este possui propriedades análogas ao diesel, logo seu uso ocorre em motores à combustão interna com ignição por compressão (FERRARI *et al.*, 2005).

Com o intuito de estimular a produção de biodiesel tornando-o mais atrativo economicamente frente à produção de outros combustíveis, tem-se investigado os catalisadores ativos na reação de transesterificação de triglicerídeos. Algumas características importantes destes catalisadores são: elevadas taxas de conversões em ésteres de ácidos graxos, tempo reacional reduzido e grande área específica. Este fomento gerado pelas pesquisas proporciona o emprego de novos processos produtivos, logo, o custo final do produto é influenciado. Dentre os diversos processos de síntese de catalisadores empregados encontra-se o sol-gel, que propicia baixa mobilidade térmica e uma dispersão uniforme das partículas. Logo, a utilização deste método para a síntese do catalisador fornece vantagens como: menor tempo reacional e processo de síntese facilitado (SOUZA *et al.*, 2012; YELWANDE *et al.*, 2012 a).

Inúmeros catalisadores heterogêneos estão sendo empregados nas reações de esterificação e transesterificação, dentre estes catalisadores está o $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ que tem se destacado por possuir estrutura mesoporosa e área específica elevada, permitindo assim, aos reagentes, acesso aos sítios ativos do catalisador. A aplicabilidade destes compostos a base de estanho, na obtenção de biodiesel, tem apresentado bons rendimentos reacionais podendo assim ampliar sua utilização no setor industrial, gerando maior interesse econômico (MENDONÇA, 2008).

A maior parte do biodiesel produzido é oriunda da reação de transesterificação de óleos vegetais alimentícios, o que representa 65 a 70% dos custos totais de produção. Sendo assim, o custo de matérias primas empregadas na produção é elevado. Logo, com o intuito de otimizar o processo e minimizar os custos, podem-se utilizar óleos vegetais de baixa qualidade, como óleos de cozinha, de resíduos e os brutos, que são mais baratos, o que os torna atrativos para a produção de biodiesel. Porém, estes óleos de baixa qualidade apresentam maior quantidade de água, maior teor de ácidos graxos livres, dificuldade de segregação dos produtos na catalise homogênea, maior formação de sabão e são associados a baixos rendimentos reacionais (FERREIRA *et al.*, 2007; MENEGHETTI *et al.*, 2006). Sendo assim, pesquisas estão sendo realizadas com catalisadores ácidos de Lewis, dentre eles, resinas, óxidos metálicos ou metais de transição suportados visando transesterificar óleos vegetais de baixa qualidade e alto teor de ácido para a produção de biodiesel, na tentativa de atender a demanda por tecnologias de produção ambientalmente corretas (JACOBSON *et al.*, 2008; KISS *et al.*, 2008).

Dentre os metais de transição que apresentam alto índice de acidez de Lewis, o estanho é o que se destaca em relação aos outros metais, seguindo esta ordem $\text{Sn}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \approx \text{Hg}^{2+}$ (ABREU *et al.*, 2004). Sendo assim, compostos a base de estanho catalisam reações de esterificação, transesterificação e policondensação (FERREIRA *et al.*, 2007; LEE *et al.*, 2003; SIDDARAMAIAH, 2004). A literatura não apresenta muitas informações referentes ao desempenho da atividade catalítica dos compostos a base de estanho, empregando-os nas reações de transesterificações com óleos vegetais ácidos com diferentes estruturas químicas, como os óleos de soja, linhaça e pinhão manso. Deste modo, o enfoque deste trabalho é a síntese e a caracterização do catalisador $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$, bem como avaliá-lo para transesterificar óleos ácidos para a produção de ésteres metílico.

Materiais e métodos

Os catalisadores foram preparados a partir de duas soluções. A solução A foi composta por TEOS 98 % (Aldrich)/etanol 95% (Alphatec)/água numa razão molar de 1/4/18. A água utilizada na síntese foi destilada e posteriormente deionizada. Esta solução, teve o pH ajustado com solução de HNO₃ 30%, até atingir pH 2. A mistura foi mantida sob agitação constante durante 100 minutos. A solução B foi constituída pela dissolução do SnCl₄.5H₂O 98% (Sigma Aldrich) em solução aquosa de etanol, sendo que a razão molar utilizada foi de 1/2/8 SnCl₄.5H₂O/etanol/água. Utilizou-se a solução de NH₄OH 30%, gota a gota, para atingir o pH 4-5. A solução B (sol de SnO₂) obtida foi adicionada à solução A (sol de SiO₂), na proporção em massa de 13:10, respectivamente. A mistura resultante da junção foi mantida sob agitação constante durante 30 minutos.

A mistura coloidal resultante foi selada e gelificada em estufa a 50°C durante 3 dias e então foi aquecido e mantido por 5 dias em estufa à 120°C. O gel resultante foi aquecido de 50 – 90°C em rotaevaporador. Este gel foi retirado do balão e desaglomerado em almofariz até passagem em peneira Tyler, com malha de 63 µm. O catalisador peneirado foi calcinado, em três diferentes temperaturas: 450°C, 600°C e 750°C durante 270 minutos, gerando assim os catalisadores. Os três catalisadores SnO₂/SiO₂ obtidos denominaram-se: catalisador 450, catalisador 600 e catalisador 750.

Na análise de DRX utilizou-se o equipamento Shimadzu-XRD6000, no intervalo de $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$, com radiação K α do cobre ($\lambda = 1,54056$ nm, 40 kV, 30 mA), filtro de níquel e velocidade de 0,5°/min. O equipamento BET usado foi Quantachrome Co. (Nova-2000) e foram determinadas pela equação BET utilizando $p/p_0 \leq 0,35$. As medidas de DTA utilizaram o equipamento Setsys, modelo 1750; em atmosfera ao ar, utilizando um taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e na faixa de temperatura de 30 a 900 °C, empregando o padrão de alumina como referência. O equipamento de TPD-NH₃ utilizado foi Quantachrome modelo TPR Win 2.1 e os compostos volatilizados foram detectados e o sinal analisado pelo software TPR Win versão 2.1., foi estabelecido sob fluxo de hidrogênio com vazão de 75 mL. min⁻¹.

As reações de transesterificação foram realizadas em reator batelada, contendo manômetro para registro de pressão, empregando-se agitação magnética e aquecimento em banho de óleo. O óleo a ser transesterificado foi adicionado no reator combinado ao catalisador e o metanol 99,8 % (Sigma Aldrich). Posteriormente, o sistema foi fechado e alocado em banho de óleo à 125°C por um período de 5 horas. Ao final do tempo reacional, o resultante foi centrifugado, tratado com Na₂SO₄ visando retirar a umidade e aquecido a fim de

volatilizar o metanol. Realizaram-se ensaios reacionais estabelecidos com os três catalisadores $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ calcinados, cada qual utilizado em reações de transesterificação com três diferentes óleos: soja comercial, linhaça e pinhão manso, obtido na região do oeste do Paraná. Sendo as condições reacionais: razão molar óleo:metanol 1:24; ii), concentração do catalisador de 5% em relação a massa de óleo; iii), tempo de reacional de 5 horas; iv) e temperatura de 125 °C. As reações descritas acima foram feitas em duplicata, seguindo a metodologia proposta por XIE *et al.* (2012).

Para os ensaios de lixiviação 1,0 g de cada amostra foi acondicionada em um cartucho de papel-filtro (fechado com grampos de grampeador formando pequenos “pacotes”), para a instalação no interior do extrator Soxhlet. Em seguida, as amostras permaneceram sob refluxo por 5 horas em Soxhlet na presença de 100 mL de metanol. Posteriormente, os catalisadores foram secos em estufa a 110°C, e então, pesados em balança analítica para verificar a perda de massa.

Para a cromatografia gasosa utilizou-se um Cromatógrafo Varian, modelo CP – 3800, com detector de ionização de chama, que detém uma coluna capilar específica para separação de ácidos graxos BP – X70– SGE de 30 m x 0,25 mm. O gás de arraste empregado foi o hélio, numa razão Split de 1:10. Os ésteres metílicos, produzidos nas reações de transesterificação, foram diluídos em uma solução de hexano e éster metílico tricosanóico 99%, (Sigma-Aldrich), utilizado como padrão interno (PI) e de concentração conhecida. Após obter o cromatograma das amostras, realizou-se a identificação dos ésteres metílicos por meio da comparação dos tempos de retenção na coluna com uma amostra padrão, na qual os ésteres metílicos respectivos permaneciam presentes na amostra, conforme proposto por Visentainer e Franco (2006). Logo, os ésteres metílicos foram identificados utilizando-se um padrão FAME Mix (*fatty acid methyl ester*), obtido da Sigma-Aldrich, que apresenta em sua constituição 37 ésteres diferentes, contemplando os ésteres de ácidos graxos presentes em óleos e biodiesel.

Resultados e discussão

Na Figura 1, é possível observar os picos dos difratogramas obtidos para os catalisadores, mostrando as fases cristalinas identificadas.

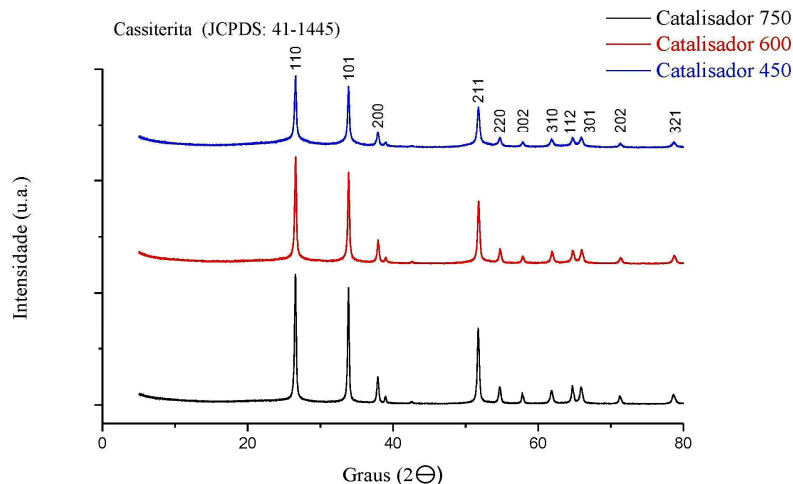


Figura 1: Difratogramas dos três catalisadores SnO₂/SiO₂ calcinados.

Todos os padrões de difração indicam a fase cristalina majoritária de cassiterita, segundo os valores na ficha Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS nº 41-1445) segundo McCarthy e Welton (1989), sugerindo uma rede de simetria tetragonal de nanopartículas SnO₂. Observa-se que com o aumento da temperatura de calcinação a largura e intensidade dos picos estreitam, assim como a cristalinidade do material. Com o aumento da temperatura de calcinação, pode-se promover o rearranjo dos átomos de estanho dispersos na matriz de sílica, rompem-se a integração com o suporte, e conduzem para a estabilização da estrutura do SnO₂ e sua cristalização.

Na Tabela 1, são apresentados os valores obtidos a partir das isotermas de fisissorção de nitrogênio para a área específica, o volume de poros e o diâmetro de poros.

Tabela 1: Propriedades texturais dos catalisadores SnO₂/SiO₂ calcinados

Amostra	Área específica (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros (Å)
catalisador 450	326	0,5105	31,28
catalisador 600	367	0,7701	42,02
catalisador 750	456	0,9871	43,32

Pode-se observar referente ao diâmetro médio, que todos os catalisadores calcinados são mesoporosos, possuem poros entre 20 e 500 Å. A área específica, volume e diâmetro de poros destes catalisadores aumentam à medida que a temperatura de calcinação se eleva. Segundo, Yelwande *et al.* (2012 a; 2012 b) demonstram que catalisadores SnO₂/SiO₂, calcinado a 400 °C, utilizando o método sol-gel, tem uma área específica de 331,58 m². g⁻¹.

A Figura 2 demonstra as isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores

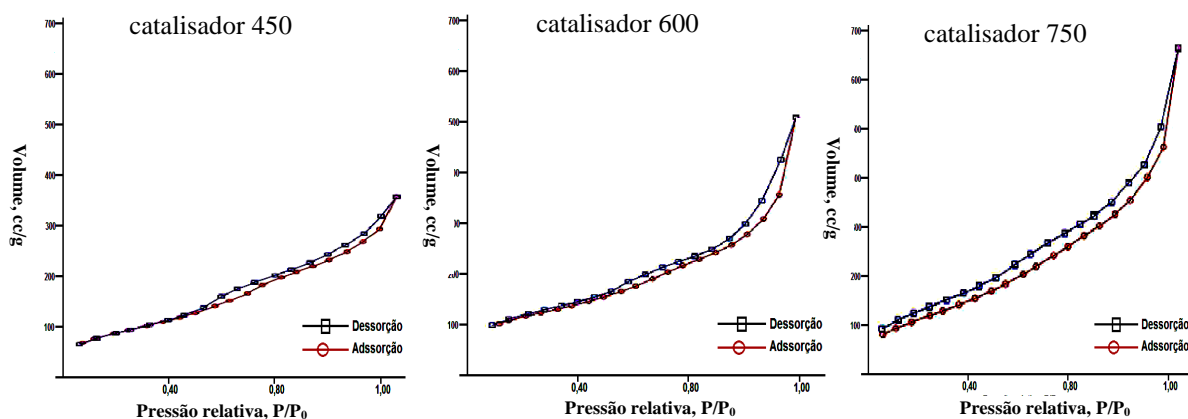


Figura 2: Isotermas de adsorção/absorção dos catalisadores SnO₂/SiO₂ calcinados.

Apresentam-se isotermas do tipo IV, com histereses do tipo III, segundo a IUPAC. Isto contribui na confirmação da presença de mesoporos nas amostras. Define-se a histerese do tipo III por dois ramos da isoterma assintóticos em relação à vertical da pressão relativa, ou seja, a isoterma dessorção/adsorção não coincidem. O que identifica associação a acúmulos não rígidos de fragmentos em consistência de placa formando poros em fenda, com tamanho e formatos não uniformes.

A apresentação de sítios ácidos fracos ocorre entre 100 e 200 °C, enquanto, entre 200 e 400 °C mensura-se os sítios de ácidos fortes. Em temperaturas acima de 400 °C, a dessorção da base indica a presença de sítios ácidos muito fortes, os quais representam os sítios ácidos de Lewis. Nota-se, na Figura 3, que o catalisador 450 apresentou uma maior intensidade de energia nos picos de dessorção de amônia quando comparado aos outros catalisadores, todavia pontua-se que o desempenho catalítico nas reações não está diretamente relacionado com a quantidade de sítios presentes na superfície do mesmo. Logo, com o aumento da temperatura de calcinação ocorre a diminuição dos sítios ácidos. Pode-se aludir que isto ocorreu devido o

SnO₂, que estava disperso na matriz de sílica, ter sido transferido para a forma cristalina. Nesta Figura 3, encontram-se os perfis de TPD-NH₃ dos três catalisadores calcinados.

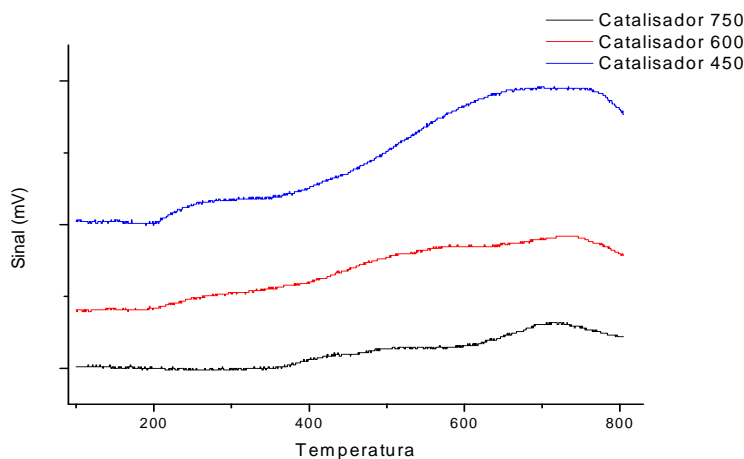


Figura 3: Perfil de TPD-NH₃ catalisadores SnO₂/SiO₂ calcinados.

Pode-se observar que o catalisador 450 apresentou elevada superfície ácida, sendo a força ácida total de 0,861 mmol.g⁻¹. Enquanto, para o catalisador 600 a força ácida era de 0,409 mmol.g⁻¹ e para o catalisador 750 era de 0,069 mmol.g⁻¹. A amônia se dessorveu para todos os três catalisadores em duas regiões, sendo a primeira a 260°C e a segunda a 478 °C. Isto indica a presença de sítios ácidos de Bronsted e Lewis nos catalisadores SnO₂/SiO₂. Na literatura, constatou-se a força ácida total de 0,149 mmol.g⁻¹ contatou-se a amônia dessorvida em duas regiões, a 259°C e a 507,1°C, indicando a presença de sítios ácido de Bronsted e Lewis (YELWANDE *et al.*, 2012 a)

Todas as curvas de análise térmica, na Figura 5, apresentam inicialmente um processo de absorção de energia, entre 50 à 130°C, sendo assim, os sinais endotérmicos modificam a intensidade de energia conforme o catalisador. Os catalisadores 450 e 600 apresentam maiores oscilações neste pico. Isto pode ter ocorrido devido à desidratação da água de cristalização existente, resíduos orgânicos e evaporação do etanol que não foram totalmente eliminados. Logo, os picos endotérmicos abaixo de 200°C são típicos de dessorção de água de cristalização de compostos organometálicos. No intervalo de 200 a 220°C, os sinais nas curvas dos três catalisadores demonstraram sinais exotérmicos o que poderia conceber os rearranjos dos átomos de estanho dispersos na matriz de sílica que podem conduzir para a estabilização da estrutura de óxido de estanho e a sua respectiva cristalização.

Poderia inferir que as variações demonstradas na linha de base das curvas de DTA dos catalisadores SnO₂/SiO₂, pode ser oriunda das modificações na condutividade térmica devido à progressão do processo de sinterização. No trabalho de Ibarguen *et al.* (2007), a partir do resultado de DTA, constaram que sinais exotérmicos a 220 °C podem apresentar rearranjo dos átomos. O catalisador 750 apresenta uma intensidade de energia menor em decorrência do efeito de temperatura de calcinação quando comparado com os outros catalisadores, isto ocorre possivelmente devido à eliminação da maior porcentagem dos componentes durante a calcinação.

Na Figura 4, observam-se as curvas de DTA dos três catalisadores calcinados.

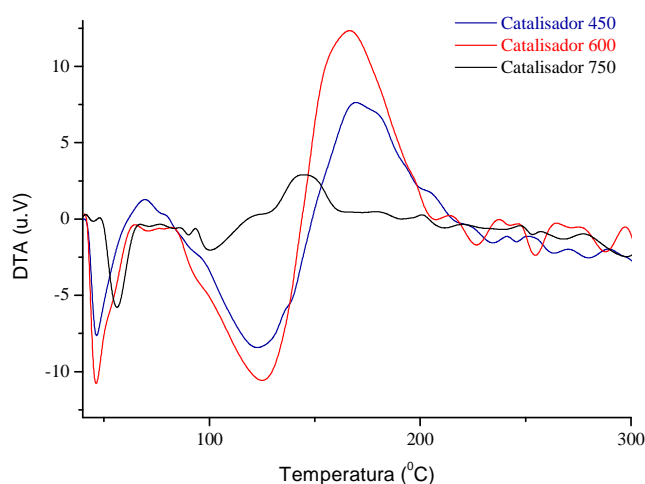


Figura 4: Termogramas obtidos nas análises de DTA para os catalisadores SnO₂/SiO₂ calcinados em diferentes temperaturas.

O óleo de soja utilizado para produção dos ésteres metílicos possui índice de acidez de 0,054 mg de KOH.g⁻¹, enquanto o óleo de pinhão manso detém índice de mg de 15 mg de KOH.g⁻¹ e o óleo de linhaça apresenta 4,04 mg de KOH.g⁻¹, o método empregado foi do Instituto Adolfo Lutz (2008).

Na Tabela 2 encontram-se percentuais de rendimento em ésteres dos teores de ésteres metílicos na metanólise do óleo soja, linhaça e pinhão manso.

Tabela 2 - Rendimento em ésteres metílicos para a metanólise dos óleos de soja, linhaça e pinhão manso, a 125 °C, razão óleo:álcool de 1:24, 5% de catalisador e 5 h de reação

Óleo	Rendimento em ésteres por catalisador (%)
------	---

	450	600	750	Branco
Soja	19,42	18,27	18,26	7,61
Linhaça	20,29	21,41	17,89	8,86
Pinhão manso	23,39	24,91	24,48	11,63

Na ausência de catalisador ocorreu um percentual de rendimento em ésteres inferior a 12%, sendo a ordem de rendimento por óleo: soja < linhaça < pinhão manso. Todos os catalisadores apresentaram uma baixa atividade catalítica, atingindo conversões menores que 30 %. De todas as reações a que apresentou maior seletividade foi a utilizando catalisador 600 com o óleo de pinhão manso e rendimento de 25%, determinada por análises de CG. Porém, não se estabeleceu uma ordem referente à atividade catalítica dos catalisadores SnO₂/SiO₂.

Alguns trabalhos relatam que o efeito da temperatura de calcinação pode influenciar na taxa de rendimento em ésteres. Como o estudo de Ferreira *et al.* (2013), que sintetizou o catalisador 50% SnCl₂/SiO₂ pelo método sol-gel, na reação de esterificação, observando um declínio na taxa de rendimento em ésteres e da atividade catalítica a partir da tratamento térmico a 200 °C dos catalisadores. Corroborando encontra-se Cardoso e Silva (2013), que identificou o mesmo resultado para o catalisador SnCl₂/SiO₂, empregando o método de impregnação na síntese, concluindo o enorme declínio na atividade catalítica a partir da temperatura de calcinação a 300°C.

A baixa atividade catalítica dos catalisadores também poderia estar relacionada à quantidade de estanho presente na amostra. Foi relatado na literatura, que quando a proporção em massa de estanho na amostra aumentava, supersaturava a superfície da sílica, promovendo, assim, a formação de estruturas cristalinas de SnO₂, ou seja, pode-se ultrapassar o limite da capacidade de dispersão espontânea em matriz de sílica. Entretanto, quando uma menor proporção de estanho está presente no catalisador, observou-se que o mesmo estaria disperso ao longo da matriz de sílica sob uma forma amorfa. Logo, pode-se verificar que quando se ultrapassa a capacidade de dispersão em sílica, a massa residual de SnO₂ proveniente da fase cristalina permanece distribuída na matriz, ocupando os sítios ativos na superfície do catalisador, ocasionando, assim, a redução da atividade catalítica do catalisador. O SnO₂ cristalino apresenta atividade baixa na reação de transesterificação. A formação de SnO₂ cristalino pode ser estimulada, também, pela elevação da temperatura de calcinação, como observado no presente trabalho. Também foi observado que as amostras mais cristalinas,

obtidas a temperaturas de calcinação mais altas, também possuem acidez total menor. Sendo assim, o SnO₂ amorfo, ou nanoestruturado, disperso na matriz de sílica, possui atividade catalítica maior em relação aos catalisadores que detêm este mesmo composto em forma cristalina decorrente do aumento do tamanho de partícula, fruto do aumento da temperatura de calcinação (XIE *et al.*, 2012).

Com o teste de lixiviação em soxhlet verificou-se que, ocorre um maior percentual de lixiviação no catalisador 600, cuja massa inicial foi 1,0043g e a perda percentual 8,02%, foi seguido do catalisador 450, cuja massa inicial foi 1,0016g e a perda percentual 7,53%. Enquanto, a menor taxa de lixiviação ocorre no catalisador 750, cuja massa inicial foi 1.0103g e a perda percentual 3,81%. Os catalisadores 450 e 600 possuem uma perda percentual próxima e apresentam-se estável frente à lixiviação com metanol. Todavia, observou-se uma perda percentual, isto ocorreu possivelmente devido a fase ativa composta de estanho ter abandonado a matriz de sílica, tornando o estanho solúvel na fase líquida da reação de transesterificação. Todavia, observa-se uma perda percentual menor no catalisador 750, podendo indicar que devido à cristalização do estanho, confirmada no DRX desta amostra, o mesmo detém uma interação forte com o suporte. Para confirmar a hipótese de excesso de estanho nos catalisadores é necessário que se determine a quantidade de estanho lixiviado para o meio de reação.

Conclusão

A síntese dos catalisadores SnO₂/SiO₂ é simples e reprodutível. Estes catalisadores sintetizados apresentaram elevado índice de acidez que diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação. Todavia, o efeito contrário, foi observado na maioria dos resultados, assim o aumento da temperatura de calcinação amplia as características, como no caso, da área específica, volume e o diâmetro de poros, assim como, o aumento da cristalinidade. Os resultados demonstram que os catalisadores são estáveis frente à lixiviação. Os catalisadores empregados neste trabalho, podem ser promissores para o uso na reação de transesterificação e esterificação frente a caracterização realizada. Logo, necessita-se aperfeiçoar em pesquisas futuras os parâmetros reacionais da transesterificação com o óleo de soja, linhaça e pinhão manso na rota metílica e etílica.

Referências

ABREU, F.R.; LIMA, D.G.; HAMÚ, E.H.; WOLF, C.; SUAREZ, P.A.Z. New metal catalysts for soybean oil transesterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.209, p. 29–33, 2004.

CARDOSO, A.L.; SILVA, M.J. Heterogeneous Tin Catalysts Applied to the Esterification and Transesterification Reactions. **Journal of Catalysts**, p.1-11, 2013.

FERRARI, R.A.; OLIVERIA, V.S.; SCABIO, O.A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v.28, n.1, p.19-23, 2005.

FERREIRA, A.B.; CARDOSO, A.L.; SILVA, M.J. Novel and Highly Efficient SnBr₂ - Catalyzed Esterification Reactions of Fatty Acids: The Notable Anion Ligand. **Effect Catalysis Letters**, v.143, p.140-1046, 2013.

FERREIRA, D.A.C.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, S.M.P.; WOLF, C.R. Methanolysis of soybean oil in the presence of tin (IV) complexes. **Applied Catalysis General**, v. 317, p.58–61, 2007.

IBARGUEN, C.A.; MOSQUERA, A.; PARRA, R.; CASTRO, M.S.; PÁEZ, J.E.R. Synthesis of SnO₂ nanoparticles through the controlled precipitation route. **Materials Chemistry and Physics**, v.101, p.433–440, 2007.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo, 2008. Disponível em: <http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=%20com_remository&Itemid=0&func=select&orderby=1>. Acesso em: 14 fev. 2014.

JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L.C.; DALAI, A.K. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, 2008.

KISS, A.A.; DIMIAN, A.C.; ROTHENBERG, G. Biodiesel by catalytic reactive distillation powered by metal oxides. **Energy Fuel**, v.22, n.1, p.598-604, 2008.

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. **Catalysis Today**, v.87, 2003.

MCCARTHY, G.J.; WELTON, J.M. X-ray diffraction data for SnO₂. An illustration of the new powder data evaluation methods. **Powder Diffraction**, v.4, n.3, p.156-159, 1989.

MENDONÇA, D.R. **Emprego de catalisadores de estanho (IV) em reação de transesterificação**: obtenção de biodiesel. 2008. 75f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Alagoas. 2008.

MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R.; SILVA, E.C.; LIMA, G.E.S.; COIMBRA, M. A. Ethanolysis of castor and cottonseed oil: a systematic study using classical catalysts. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.8, 2006.

SIDDARAMAIAH, M.B. Synthesis and characterization of PU/PBMA interpenetrating polymer networks (IPNs). **Journal of Materials Science**, v.39, p.15–23, 2004.

SOUZA, T. de S.; SANTOS, M.A.F.; CRUZ, R.S.; LÔBO, I.P.; TOKUMOTO, M.S. Avaliação catalítica do SnO₂-SiO₂ frente a reação de esterificação do ácido oleico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL 8., 2012,. Lavras. **Anais do 5. Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**, Lavras: Universidade Federal De Lavras, 2012. p.957-958.

VISENTAINER, J.V.; FRANCO, M.R.B., **Ácidos Graxos em Óleos e Gorduras: Identificação e Quantificação**. São Paulo: Ed. Varela, 2006. p.120.

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.225–231, 2012.

YELWANDE, A.A.; NAVGIRE, M.E.; TAYDE, D.T., ARBAD, B.R., LANDE, M.K. SiO₂/SnO₂ Nanocomposite Catalyzed One-Pot Synthesis of 2-Arylbenzothiazole Derivatives. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v.33, n.6, p.1856 – 1860, 2012 a.

YELWANDE, A.A.; NAVGIRE, M.E.; TAYDE, D.T., ARBAD, B.R., LANDE, M.K. SnO₂/SiO₂ Nanocomposite Catalyzed One-pot, Four component Synthesis of 2-Amino-3-Cyanopyridines. **South African Journal of Chemistry**, v.65, p.131–137, 2012 b.