

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

JHOSIANNA PATRÍCIA VILELA DA SILVA COSTA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS, À BASE DE
COMPLEXOS DE ESTANHO(IV) ANCORADOS EM SÍLICA, PARA PRODUÇÃO
DE ÉSTERES ALQUÍLICOS**

Maceió – AL

2016

JHOSIANNA PATRÍCIA VILELA DA SILVA COSTA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS, À BASE DE
COMPLEXOS DE ESTANHO(IV) ANCORADOS EM SÍLICA, PARA PRODUÇÃO
DE ÉSTERES ALQUÍLICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Área Química Inorgânica, Linha de pesquisa Catálise molecular e de superfície, da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de doutor em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Simoni Margareti
Plentz Meneghetti

Coorientador: Prof. Dr. Mario Roberto
Meneghetti

Maceió – AL

2016

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

C837d Costa, Jhosianna Patrícia Vilela da Silva.
Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, à base de complexos de estanho (IV) ancorados em sílica, para produção de ésteres alquílicos / Jhosianna Patrícia Vilela da Silva Costa. – 2016.
108 f. : il. tabs.

Orientador: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.

Coorientador: Mario Roberto Meneghetti.

Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2016.

Bibliografia: f. 99-104.

Apêndices: f. 105-108.

1. Complexos de Sn (IV). 2. Catálise heterogênea. 3. Transesterificação.
4. Sílica. I. Título.

CDU: 544.47:546



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA




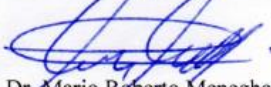
BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

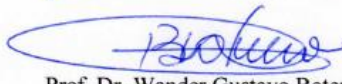
FOLHA DE APROVAÇÃO


Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese da Doutoranda **Jhosianna Patrícia Vilela da Silva Costa** intitulada: **“Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, à base de complexos de estanho(IV) ancorados em sílica, para produção de ésteres alquílicos”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 15 de agosto de 2016, às 14h, na Sala de Reuniões do IQB, na Universidade Federal de Alagoas.

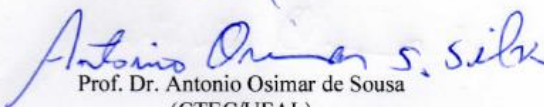
COMISSÃO JULGADORA

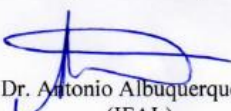

Prof.ª Dr.ª Simone Margareti Plentz Meneghetti
(Orientadora - PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti
(Coorientador - PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Wander Gustavo Botero
(PPGQB/UFAL-Arapiraca)


Prof.ª Dr.ª Ruziene Monteiro de Almeida
(PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Antonio Osimar de Sousa
(CTEC/UFAL)


Prof. Dr. Antonio Albuquerque de Souza
(IFAL)

Dedico esta tese aos meus pais, Jorge Vilela da Silva (in memoriam) e Maria Joaquina da Silva Vilela, ao meu irmão Jorge Vilela da Silva Júnior e ao meu esposo Erivaldo de Oliveira Costa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a **Deus**, pela vida, por me amparar nos momentos mais difíceis, me dar força para superar as dificuldades e por estar sempre ao meu lado me guiando e mostrando o caminho certo a seguir.

Agradeço aos meus pais, **Jorge Vilela** (*in memoriam*) e **Maria Joaquina**, que foram à base de tudo para mim, apoiando-me nos momentos difíceis com amor, conselhos e sempre me ensinando e incentivando a persistir nos meus objetivos e ajudando a alcançá-los, pois não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida. E ao meu irmão, **Jorge Júnior**, pelo carinho, amizade, amor e compreensão.

De forma especial, agradeço ao meu esposo **Erivaldo**, por sempre estar ao meu lado nos momentos difíceis, dando apoio e incentivo, pela paciência, dedicação, carinho, amor, companheirismo, respeito e por ter acreditado em mim quando muitas vezes nem eu mesma acreditava. E ao meu cunhado, **Cícero Costa**, pela amizade, incentivo e conselhos.

Aos meus orientadores e amigos, **Prof^a. Dra. Simoni M. Plentz Meneghetti** e **Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti**, por acreditarem em mim, pela paciência, dedicação, responsabilidade, por serem exemplos de orientadores e profissionais e pela orientação por todos esses anos. Professores, tenho uma enorme admiração, respeito e amizade por vocês. Levarei seus ensinamentos por toda minha vida. Obrigada por tudo!

Aos demais professores e alunos membros do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR), em especial o **Nilson** que me ajudou com as análises de BET até nos dias de domingo, aos meus amigos **Filipe, Laís, Daniela Padilha, Nereu, Lucas Natã, Michele, Cristian, Mônica, Débora, Vitor Lima, Ábner, Edriane** e a todos que fazem o Gcar, pelos incentivos, questionamentos, momentos de alegria e, acima de tudo, pela amizade e atenção demonstradas.

Para a realização deste trabalho foi necessária à ajuda de uma pessoa muito especial, que me ajudou muito com palavras de incentivo e carinho, na síntese dos catalisadores, reações e análises. **Nívea Brainer** você é uma verdadeira amiga, um presente de Deus. Muito obrigada por tudo!

Ao **CETENE**, pelas análises de MEV e MET, e em especial a professora **Dr^a. Rusiene Monteiro de Almeida**, pela execução e discussão das mesmas.

A **Dr^a Michele Rocha**, da Central Analítica da USP, pelas análises de ICP OES.

Ao **Bruno José**, do Laboratório de Síntese de Catalisadores da UFAL, pelas análises de TG.

Ao **Me. Adilson Rodrigues**, do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da UFAL, pelas análises de RMN.

Ao técnico **Aldy**, pelas ajudas sempre que necessárias e pela amizade.

Aos professores, **Dr. Antônio Albuquerque de Souza**, **Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva**, **Dr^a. Rusiene Monteiro de Almeida** e **Dr. Wander Gustavo Botero** por terem aceitado o convite de participar da comissão julgadora e pela contribuição para melhoria deste trabalho.

Aos demais professores do Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos de Doutorado.

“Aqueles que pararam esperando as coisas melhorarem, acabarão descobrindo mais tarde que aqueles que não pararam estão tão na frente que não poderão ser mais alcançados”.

(Rui Barbosa)

RESUMO

Neste trabalho foi investigada a ancoragem de complexos de Sn(IV), em sílica gel, a fim de obter catalisadores heterogêneos, com potencial atividade na reação de transesterificação. Os catalisadores Si_f-DMTDU e Si_f-TBTU foram sintetizados e ancorados em sílica modificada com trimetoxissilano, enquanto o Si-TBTM e o Si-DBTDM foram ancorados sem a necessidade de modificar a superfície da sílica. A formação dos complexos foi confirmada por espectroscopia na região do infravermelho médio, espectrometria ótica de emissão atômica, fisissorção de nitrogênio e determinação da área superficial dos catalisadores pelo método de BET, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. O Si-DBTDM apresentou o maior teor de estanho na sílica, 17,3 %, seguido do Si_f-DMTDU que apresentou 12,0 %, Si-TBTM que apresentou 7,4 % e o Si_f-TBTU 5,0 %. Os compostos heterogeneizados e seus respectivos homólogos foram testados na transesterificação do acetato de etila, com o intuito de analisar o comportamento catalítico nesse tipo de reação. As reações de transesterificação foram realizadas em frascos tipo *vial*, visando à conversão do acetato de etila em acetato de metila. Os produtos reacionais obtidos foram caracterizados através da cromatografia gasosa. Todos os catalisadores homogêneos e heterogêneos testados apresentaram atividade catalítica e, nas condições empregadas, a ordem de reatividade para os catalisadores homogêneos foi DBTDM>DMTDU>TBTU>TBTM. Quando tais espécies foram heterogeneizadas, a mesma ordem de reatividade foi observada, porém houve necessidade de um maior tempo reacional para atingir a mesma atividade catalítica observada no caso dos complexos homogêneos. Nos testes de reuso e lixiviação, foi possível observar a perda de Sn(IV) da matriz de sílica, porém os catalisadores se mantiveram ativos por até 10 ciclos reacionais, o que representa 20 horas de reação. Os catalisadores Si_f-DMTDU e Si-DBTDM foram mais ativos que o Si_f-TBTU e Si-TBTM, no entanto o Si_f-TBTU foi mais vantajoso, uma vez que a partir do 4º reuso ele apresentou as maiores atividades. Por fim, nas condições estudadas, o uso de complexos a base de Sn(IV) ancorados em sílica mostrou-se bastante promissor na reação de transesterificação.

Palavras-chave: Complexos de Sn(IV). Catálise Heterogênea. Transesterificação. Sílica.

ABSTRACT

In this study the anchorage of Sn (IV) complexes on silica gel to obtain heterogeneous catalysts with potential activity in transesterification was investigated. The Si_f-DMTDU e Si_f-TBTU catalysts were synthesized and anchored on silica modified with trimethoxysilane, and Si-TBTM e o Si-DBTDM were anchored without silica modification. The complexes formation was confirmed by spectroscopy in the mid-infrared region, optical atomic emission spectrometry, nitrogen physisorption and determination of the surface area of the catalyst by BET method, thermogravimetry and scanning transmission electron microscopy. The Si-DBTDM showed the largest tin content in silica, 17.3 %, followed by Si_f-DMTDU with 12.0 %, Si-TBTM with 7.4 % and 5.0% for Si_f-TBTU. The heterogenized compounds and their homogeneous equivalents, were tested for the transesterification of ethyl acetate in order to examine the catalytic behavior in this type of reaction. The transesterification were performed in vials, in order to convert the ethyl acetate in methyl acetate. The reaction products were characterized by gas chromatography. All homogeneous and heterogeneous catalysts tested, exhibit catalytic activity at the conditions employed. The reactivity order for homogeneous catalysts was DBTDM > DMTDU > TBTU > TBTM. When these species are heterogenized, the same order of reactivity was observed, but is necessary more time to achieve the same catalytic activity observed in the case of the homogeneous complex. In reuse and leaching tests, is observed the loss of Sn (IV) of the silica matrix, but the catalysts remained active for up to 10 reaction cycles, which represents 20 hours of reaction. The Si_f-DMTDU and Si-DBTDM catalysts were more active than Si_f TBTU and Si-TBTM, however Si_f-TBTU was more advantageous, since from 4^o reuse it showed the highest activity. Finally, at the conditions studied, the use of the complex base Sn (IV) anchored on silica proved to be very promising in the transesterification reaction.

Keywords: Sn(IV) complexes. Heterogeneous. Homogeneous. Transesterification. Silica.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa).	23
Figura 2	Transesterificação de triacilgliceróis.	25
Figura 3	Ilustração de duas reações de transesterificação catalisadas por organoestanho(IV) que ocorrem através do mecanismo ácido de Lewis.	29
Figura 4	Ilustração da reação de transesterificação catalisada por organoestanho(IV) via mecanismo troca / inserção.	30
Figura 5	Reação de transesterificação acetato de etila em metanol.	35
Figura 6	Espectro no infravermelho médio do ácido undecilênico e do undecilenato de sódio.	53
Figura 7	Espectro no infravermelho médio do DMTDU e TBTU.	54
Figura 8	Espectro de RMN ^1H do DMTDU obtido em clorofórmio deuterado.	55
Figura 9	Espectro de RMN ^1H do Tributilundec-10-enoato de estanho (TBTU) obtido em clorofórmio deuterado.	56
Figura 10	Espectros no infravermelho médio da Sílica, da Sílica tratada termicamente a 450°C e da Sílica Modificada.	60
Figura 11	Espectros no infravermelho médio da Sílica Modificada e dos catalisadores $\text{Si}_f\text{-TBTU}$ e $\text{Si}_f\text{-DMTDU}$.	61
Figura 12	Espectros no infravermelho médio da Sílica, e dos catalisadores $\text{Si}_f\text{-TBTM}$ e $\text{Si}_f\text{-DBTDM}$.	62
Figura 13	Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 da sílica, da sílica modificada e dos catalisadores $\text{Si}_f\text{-DMTDU}$, $\text{Si}_f\text{-TBTU}$, $\text{Si}_f\text{-TBTM}$ e $\text{Si}_f\text{-DBTDM}$.	67
Figura 14	Distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH da sílica, da sílica modificada e dos catalisadores $\text{Si}_f\text{-DMTDU}$, $\text{Si}_f\text{-TBTU}$, $\text{Si}_f\text{-TBTM}$ e $\text{Si}_f\text{-DBTDM}$.	69
Figura 15	Imagens de microscopia eletrônica de varredura e histograma do tamanho dos grãos da sílica e dos catalisadores $\text{Si}_f\text{-DMTDU}$, $\text{Si}_f\text{-TBTU}$ e $\text{Si}_f\text{-TBTM}$.	70
Figura 16	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da sílica e dos catalisadores $\text{Si}_f\text{-DMTDU}$, $\text{Si}_f\text{-TBTU}$ e $\text{Si}_f\text{-TBTM}$.	71
Figura 17	Microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), mapeamento de Sn: $\text{Si}_f\text{-DMTDU}$, $\text{Si}_f\text{-TBTU}$ e $\text{Si}_f\text{-TBTM}$.	72

Figura 18	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da Sílica e dos catalisadores: Si _f -DMTDU, Si _f -TBTU e Si _f -TBTM.	73
Figura 19	Comparação da conversão do acetato de etila (%) em relação ao tempo reacional dos catalisadores DMTDU, TBTU, TBTM, DBTDM e NaOH empregando diferentes razões molares.	76
Figura 20	Conversão do acetato de etila (%) em relação ao tempo reacional, para os catalisadores DMTDU, Si _f -DMTDU, TBTU, Si _f -TBTU, TBTM, Si-TBTM, DBTDM e Si-DBTDM e reação com sílica.	81
Figura 21	Gráfico da conversão do acetato de etila (%) em função dos ciclos reacionais para os catalisadores Si _f -DMTDU, Si _f -TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM.	85
Figura 22	Gráfico da conversão do acetato de etila (%) em relação ao tempo reacional, para os catalisadores Si-DBTDM Lavagem 01 e Lavagem 10.	88
Figura 23	Espectros no infravermelho médio dos catalisadores antes e após a reação de transesterificação.	91
Figura 24	Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ dos catalisadores Si _f -DMTDU, Si _f -TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM após 6 h de transesterificação.	94
Figura 25	Distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH dos catalisadores ancorados em sílica após 6h de reação.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Comparação entre diferentes catalisadores relatados na literatura utilizados na reação de transesterificação modelo.	36
Tabela 2	Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.	38
Tabela 3	Composição química, nomenclatura e estrutura molecular dos catalisadores a base de Sn(IV).	42
Tabela 4	Quantidade de catalisador heterogêneo em (% m/m) e massa (g) utilizado na reação de transesterificação.	47
Tabela 5	Principais bandas de vibrações observadas para o UndH, UndNa, DMTDU e TBTU.	53
Tabela 6	Teor de estanho, obtido por espectrometria de emissão óptica com plasma, dos catalisadores Si-DMTDU, Si-TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM.	57
Tabela 7	Principais bandas de vibrações observadas para a sílica, sílica tratada termicamente a 450 °C, sílica modificada e para os catalisadores Si _f -DMTDU, Si _f -TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM.	63
Tabela 8	Percentual de perda de massa total para a sílica, sílica tratada e sílica tratada termicamente.	64
Tabela 9	Percentual de perda de massa total para os catalisadores Si _f -DMTDU, Si _f -TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM.	65
Tabela 10	Área superficial específica calculada pela equação BET.	68
Tabela 11	Conversão do acetato de etila (%) para os catalisadores DMTDU, TBTU, TBTM, DBTDM e NaOH em diferentes tempos reacionais.	75
Tabela 12	Resultados da conversão do acetato de etila (%) em relação ao tempo reacional, para os catalisadores DMTDU, Si _f -DMTDU, TBTU, Si _f -TBTU, TBTM, Si-TBTM, DBTDM e Si-DBTDM e reação com sílica.	80
Tabela 13	Resultados da conversão do acetato de etila no teste de lixiviação e teste de reuso realizado em ciclos para os catalisadores Si _f -DMTDU, Si _f -TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM.	83
Tabela 14	Teor de estanho, obtido por Espectrometria ótica de emissão atômica, das diferentes lavagens do catalisador Si-DBTDM.	87

Tabela 15	Resultados da conversão do acetato de etila (%) em relação ao tempo reacional, para os catalisadores Si-DBTDM Lavagem 01 e Lavagem 10.	88
Tabela 16	Teor de estanho, obtido por Espectrometria ótica de emissão atômica, dos catalisadores Si-DMTDU, Si-TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM, após 10 ciclos reacionais.	90
Tabela 17	Percentual de perda de massa total antes e após a reação de transesterificação.	93
Tabela 18	Área superficial específica calculada pela equação BET.	95

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

AE - Acetato de Etila

AM – Acetato de Metila

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BET - Brunauer-Emmett-Teller

BJH – Barrett-Joyner-Halenda

CG - Cromatografia Gasosa

DBTDM – Dibutil dimetóxido de estanho(IV)

DG - diacilglicerol

DMTDU - Dimetildiundec-10-enoato de estanho(IV)

FTIR - Fourier transform infrared spectroscopy – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia

ICP OES – Espectrometria Ótica de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado

MeOH - Metanol

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MG - monoacilglicerol

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

Si-DBTDM – Dibutil dimetóxido de estanho(IV) ancorado em sílica

Si_f – Sílica funcionalizada

Si_f-DMTDU - Dimetildiundec-10-enoato de estanho(IV) ancorado em sílica

Si_f-TBTU - Tributilundec-10-enoato de estanho(IV) ancorado em sílica

Si-TBTM – Tributil metóxido de estanho(IV) ancorado em sílica

TBTM – Tributil metóxido de estanho(IV)

TBTU – Tributilundec-10-enoato de estanho(IV)

TG – Termogravimetria

UndH - Ácido undecilênico

UndNa - Sal de sódio do ácido undecilênico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Considerações iniciais	18
2	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivo geral	21
2.2	Objetivos específicos	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	Biodiesel	22
3.2	Processos de obtenção de biodiesel	23
3.2.1	Reação de transesterificação	24
3.3	Catalisadores alternativos empregados na transesterificação	26
3.4	Catalisadores suportados em sílica	31
3.5	Reação de transesterificação modelo para testes catalíticos	35
4	PARTE EXPERIMENTAL	38
4.1	Reagentes	38
4.2	Síntese dos complexos de Sn(IV)	39
4.2.1	Síntese do sal de sódio do ácido undecilênico	39
4.2.2	Síntese do complexo dimetildiundec-10-enoato de estanho (CH ₃) ₂ Sn(C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₂ (DMTDU)	40
4.2.3	Síntese do complexo tributilundec-10-enoato de estanho (C ₄ H ₉) ₃ Sn(C ₁₁ H ₁₉ O ₂) (TBTU)	41
4.3	Síntese de sistemas catalíticos moleculares suportados através de diferentes técnicas de ancoragem na superfície da sílica	42
4.3.1	Modificação da superfície da sílica com trimetoxissilano	43
4.3.2	Ancoragem do dimetildiundec-10-enoato de Sn(IV) (DMTDU) em sílica modificada com trimetoxissilano	43
4.3.3	Ancoragem do tributilundec-10-enoato de Sn(IV) (TBTU) em sílica modificada com trimetoxissilano	44
4.3.4	Ancoragem do tributil metóxido de Sn(IV) (TBTM) em sílica	45
4.3.5	Ancoragem do dibutil dimetóxido de Sn(IV) (DBTDM) em sílica	45
4.3.6	Teste de lavagem do catalisador DBTDM obtido na síntese de ancoragem	46

4.4	Reações de transesterificação	47
4.4.1	Testes catalíticos	47
4.4.2	Testes de reuso	48
4.4.3	Testes de lixiviação	48
4.5	Procedimentos analíticos	49
4.5.1	Espectroscopia na região do infravermelho médio.....	49
4.5.2	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹ H	49
4.5.3	Fisissorção de nitrogênio, determinação da área superficial dos catalisadores pelo método BET e distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH	49
4.5.4	Análise termogravimétrica	50
4.5.5	Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão	50
4.5.6	Determinação do teor de estanho total por espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado	50
4.5.7	Determinação da conversão do acetato de etila por cromatografia gasosa	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1	Síntese e caracterização dos sal de sódio (C₁₁H₁₉O₂Na) e dos complexos: dimetildiundec-10-enoato de estanho (DMTDU) e tributilundec-10-enoato de estanho (TBTU)	52
5.2	Síntese e caracterização dos complexos de Sn(IV) suportados em sílica	57
5.2.1	Determinação do teor de estanho	57
5.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho médio	59
5.2.3	Termogravimetria	63
5.2.4	Fisissorção de nitrogênio, determinação da área superficial dos catalisadores pelo método de BET e determinação das distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH	66
5.2.5	Microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão	70
5.3	Atividade catalítica dos compostos homogêneos a base de Sn(IV) na reação de transesterificação do acetato de etila	74
5.3.1	Avaliação da conversão do acetato de etila em função do tempo reacional	74

5.4	Atividade catalítica e estabilidade dos complexos de Sn(IV) ancorados em sílica na reação de transesterificação do acetato de etila	79
5.4.1	Comparação entre o emprego de catalisadores homogêneos e heterogêneos	79
5.4.2	Teste de lixiviação e de reuso	83
5.4.3	Investigação da influência das lavagens no preparo do catalisador Si-DBTDM	86
5.5	Caracterização dos complexos de Sn(IV) ancorados em sílica após uso na reação de transesterificação	89
5.5.1	Determinação do teor de estanho após 10 ciclos reacionais	89
5.5.2	Espectroscopia na região do infravermelho médio	91
5.5.3	Termogravimetria	92
5.5.4	Fisissorção de nitrogênio, determinação da área superficial dos catalisadores pelo método de BET e distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH	94
6	CONCLUSÕES	97
7	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	98
	REFERÊNCIAS	99
	APÊNDICES	105

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

O uso de energia é um dos maiores desafios que as nações enfrentam recentemente. Fatores como os problemas ambientais, os preços elevados do petróleo, a falta de óleo em alguns países, e o desenvolvimento acelerado dos países emergentes contribuem para as preocupações energéticas do mundo (DE SOUSA et al., 2014).

Atualmente, a maioria das necessidades mundiais de energia são supridas a partir da hidroeletricidade, da energia nuclear e de recursos fósseis não renováveis, como o petróleo, o carvão e o gás natural, os quais com previsão de esgotamento no futuro (TAKASE et al., 2015; FU et al., 2009). Portanto, a crescente demanda por fontes de energia novas e limpas e a possibilidade de esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração é um tema mundialmente recorrente. Assim, os biocombustíveis, que podem ser produzidos a partir de fontes renováveis, são uma boa alternativa frente aos combustíveis de origem fóssil, pois são potencialmente biodegradáveis e menos poluentes que o petróleo (DE SOUSA et al., 2014).

Reações de transesterificação correspondem a uma importante transformação orgânica, útil para a síntese de uma grande variedade de ésteres, especialmente na produção de biodiesel e muitos materiais sintéticos (PAL, 2011). Assim, óleos e gorduras animais ou vegetais, ou até mesmo resíduos industriais e domésticos, ricos em ácidos graxos livres, podem ser empregados como matéria-prima, após os devidos tratamentos, para a obtenção de ésteres metílicos ou etílicos, através da transesterificação ou esterificação. A obtenção de biodiesel pela transesterificação ocorre entre triacilgliceróis (componentes majoritários dos óleos e gorduras animais ou vegetais) e álcoois de cadeia curta, na presença de um catalisador básico ou ácido. A esterificação consiste na reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta em presença de um catalisador ácido. Os ésteres gerados nessas reações apresentam características semelhantes às do óleo diesel obtidos do refino do petróleo. Portanto, esse biocombustível, conhecido como biodiesel, pode ser utilizado em motores de combustão interna de ignição por compressão, também conhecidos como os motores diesel, e pode substituir parcialmente os combustíveis fósseis. Assim, existem grandes oportunidades de

usar biodiesel nos transportes (rodoviário, ferroviário e fluvial) de passageiros e mercadorias e em motores estacionários para geração de energia (D'AGOSTO et al., 2015).

Entre os vários tipos de catalisadores propostos para transesterificação de triacilgliceróis, os mais empregados são as bases de Brønsted, tais como hidróxidos e alcóxidos de sódio ou de potássio. Estes sistemas catalíticos homogêneos permitem a produção de biodiesel com elevado nível de conversão e uma elevada seletividade para os ésteres monoalquílicos (DA SILVA et al., 2015).

Devido aos inconvenientes observados quando da utilização desses sistemas homogêneos, como por exemplo, a necessidade de utilização de matérias-primas de alta pureza, as dificuldades intrínsecas, como separação e purificação do biodiesel produzido, uma alternativa adequada para reduzir custos e simplificar as operações é a utilização de um catalisador heterogêneo, já que lavagens com água seriam minimizadas para a remoção do catalisador, fluxos de águas residuais seriam consideravelmente reduzidos, e glicerina de maior pureza seria recuperada (CORDEIRO, 2008).

Nesse contexto, a catálise heterogênea tem-se destacado muito nos últimos anos por estar de acordo com os princípios da Química Verde, uma vez que reduz a formação de subprodutos indesejáveis durante o processo reacional e remove contaminantes dispersos em efluentes. Além disso, viabiliza a fácil separação do catalisador a partir do meio reacional, resultando em níveis mais baixos de contaminação de produtos, a regeneração e reciclagem do mesmo (BORGES, 2012; DE ALMEIDA et al., 2008; PRADO, 2003).

Devido a importante atividade catalítica exibida por compostos à base de Sn(IV) industrialmente em reações de policondensação, poliesterificação e transesterificação para a obtenção de polímeros e intermediários, grupos de pesquisas tem se dedicado à investigação destes compostos em condições de catálise homogênea e heterogênea, em outras reações de interesse comercial e estratégico como a reação de esterificação e transesterificação de triacilgliceróis para a obtenção de biodiesel (ABREU et al., 2003, 2004; SUAREZ et al., 2007; FERREIRA et al., 2007; ALMEIDA et al., 2008; MENDONÇA et al., 2009; SERRA et al., 2011; DA SILVA et al., 2015).

Esse trabalho se insere nesse contexto, mais especificamente no que diz respeito à esfera científica e tecnológica, pois está baseado na investigação e

desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogêneos a partir da ancoragem de compostos organometálicos de Sn(IV), com comprovada ação catalítica em reações de transesterificação e esterificação, em uma matriz como a sílica para a produção de biodiesel. É importante ressaltar que não existem relatos na literatura, da ancoragem em sílica (ou outro suporte) dos complexos dimetildiundec-10-enoato de estanho, tributilundec-10-enoato de estanho, tributil metóxido de estanho e dibutil dimetóxido de estanho, estudados neste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar catalisadores heterogêneos, obtidos a partir da ancoragem de complexos moleculares de Sn(IV) em uma matriz de sílica, e investigar a atividade catalítica em reações de transesterificação.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar complexos moleculares de Sn(IV) que serão ancorados posteriormente;
- Suportar os complexos, por diferentes técnicas, em sílica;
- Caracterizar os sistemas catalíticos obtidos por espectroscopia na região do infravermelho médio, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio - RMN ^1H , espectrometria de emissão óptica com plasma, fisissorção de nitrogênio e determinação da área superficial pelo método de BET e determinação de distribuição de poros pelo método BJH, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura e de transmissão;
- Estudar a atividade dos catalisadores (testes catalíticos) em reações de transesterificação metílica, empregando acetato de etila como modelo de substrato;
- Avaliar a eficiência, em termos de estabilidade e reuso, dos catalisadores heterogêneos sintetizados;
- Quantificar os produtos reacionais empregando a técnica de cromatografia gasosa (CG).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biodiesel

O primeiro relato do que hoje é conhecido como biodiesel se deu através da patente belga 422.877, concedida aos 31 de agosto de 1937 ao pesquisador G. Chavanne. Ele descreveu o uso de ésteres etílicos de óleo de palma, obtidos por transesterificação em meio ácido, como combustível análogo ao petrodiesel (CHAVANNE, 1937; KNOTHE et al., 2006). O primeiro uso do termo “biodiesel” na literatura técnica especializada deve ser creditado a um trabalho chinês publicado em 1988. O artigo seguinte que empregou este termo foi publicado em 1991; a partir deste momento, o uso da palavra “biodiesel” se expandiu exponencialmente na literatura internacional (KNOTHE et al., 2006).

A definição adotada no âmbito do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel - PNPB segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 (Art. 4º inciso XXV), conceitua biodiesel como: “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (BRASIL, 2005).

Devido à suas características físicas e químicas semelhantes ao diesel mineral e por ser perfeitamente miscível, o biodiesel pode ser misturado ao diesel mineral em quaisquer proporções. Porém, sua proporção de mistura ao diesel para comercialização, deve ser avaliada através de testes em motores ciclo diesel (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2014; ANDRADE, 2009).

O governo brasileiro estabeleceu metas para o programa de incentivo ao biodiesel: entre 2005 e 2007, a mistura de 2% de biodiesel no óleo diesel de petróleo (B2) foi autorizada pelo governo, que se tornou obrigatória em todo o país entre 2008 e 2010. A partir de 2010, a mistura de 5% de biodiesel no óleo diesel de petróleo tornou-se obrigatório (B5) (D’AGOSTO et al., 2015).

De acordo com a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014 (Art. 1º inciso I e II), em 1º de Julho de 2014, entrou em vigor o (B6), 6% de biodiesel no óleo diesel de petróleo, e desde 1º de novembro de 2014, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 7% de biodiesel (B7) (BRASIL, 2014). A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa

Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (ANP, 2015).

A LEI Nº 13.263, DE 23 DE MARÇO DE 2016, alterou a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Em seu artigo 1º, estabelece os seguintes percentuais de adição obrigatória, em volume, de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional: 8% (oito por cento), em até doze meses após a data de promulgação desta Lei, 9% (nove por cento), em até vinte e quatro meses após a data de promulgação desta Lei e 10% (dez por cento), em até trinta e seis meses após a data de promulgação desta Lei.

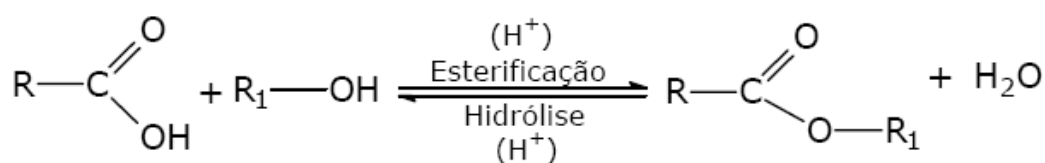
A utilização de biodiesel como combustível vem apresentando um potencial promissor no mundo inteiro devido a sua enorme contribuição ao meio ambiente, por ser biodegradável, sustentável, não-tóxico e livre de enxofre e conteúdo aromático. Além disso, como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo (D'AGOSTO et al., 2015).

3.2 Processos de obtenção de biodiesel

O biodiesel pode ser obtido a partir das reações de esterificação ou transesterificação.

A esterificação consiste na reação entre ácidos carboxílicos, encontrados nos óleos ou gorduras, com metanol ou etanol, na presença de um catalisador ácido, para formar ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente, e água. A reação geral de esterificação pode ser observada na Figura 1.

Figura 1 - Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa).



Fonte: Adaptado de SUAREZ et al., 2009.

A transesterificação consiste na reação de triacilgliceróis com monoálcoois de cadeia curtas em presença de um catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos e glicerol. Essa reação será detalhada a seguir, pois está envolvida no presente estudo.

3.2.1 Reação de transesterificação

A transesterificação (ou alcoólise) é o principal processo utilizado atualmente para a produção do biodiesel no Brasil e no mundo, por apresentar fatores técnicos e econômicos viáveis (LEUNG, 2010; IZIDA et al., 2015).

A transesterificação é um processo químico que tem por objetivo modificar a estrutura do óleo vegetal, tornando-a compatível quimicamente com a do óleo diesel (propriedades físico-químicas semelhantes). Dessa forma, uma grande vantagem do óleo ou gordura transesterificado é a possibilidade de substituir parcialmente o óleo diesel, sem nenhuma alteração nas estruturas do motor (CONCEIÇÃO et al., 2005). Este processo é utilizado para reduzir a viscosidade dos triacilgliceróis melhorando suas propriedades físico-químicas.

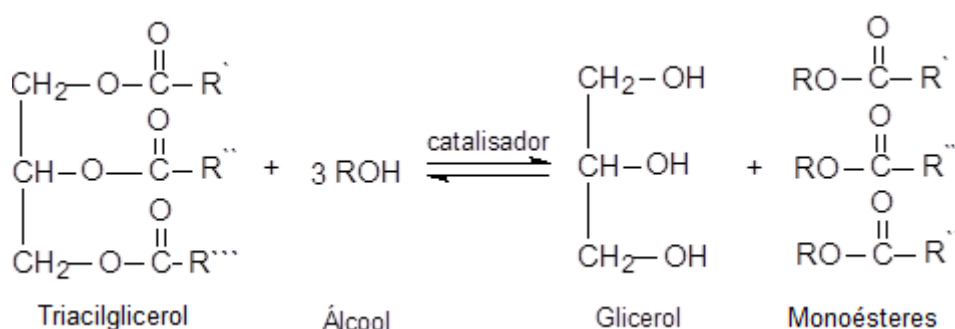
Entre os principais álcoois que podem ser utilizados nessa reação estão metanol, etanol, propanol e butanol, porém os alcoóis de baixa massa molecular (metanol e etanol), frequentemente são preferidos em relação aos demais na produção de biodiesel (IZIDA et al., 2015). Nesta competição, o metanol leva vantagem em relação ao etanol, devido ao seu menor preço no mercado internacional e por apresentar maior reatividade (FUKUDA, 2001).

Apesar das desvantagens em relação ao metanol, têm-se incentivado a utilização de etanol principalmente devido à sua baixa toxicidade. No Brasil, o etanol tem sido objeto de estudos (e já ocorreram algumas iniciativas industriais de seu emprego para a produção do biodiesel) por questões estratégicas, pois o Brasil é um dos maiores produtores de etanol a partir de biomassa (FERTIBOM, 2015; IZIDA et al., 2015).

A reação de transesterificação, como mostra a Figura 2, ocorre através da reação de um triacilglicerol com um álcool, geralmente de cadeia curta, na presença de um catalisador (podendo ser um ácido ou uma base forte), produzindo uma

mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol, sendo que a mistura de ésteres é o que se denomina biodiesel (IZIDA et al., 2015). Sua estequiometria requer um mol de triacilglicerol e 3 mols de álcool, mas devido à reversibilidade reacional, um excesso de álcool se faz necessário para promover um aumento no rendimento da produção dos éteres alquílicos.

Figura 2 - Transesterificação de triacilgliceróis.



Fonte: SERRA, 2010.

Nota: R', R'' e R''' representam a cadeia hidrocarbônica dos ácidos graxos e R, a cadeia hidrocarbônica do álcool reagente.

O processo geral da transesterificação é composto por três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diacilgliceróis e monoacilgliceróis como intermediários (IZIDA et al., 2015).

O glicerol produzido no final da reação de transesterificação pode ser removido através de processos físicos como decantação ou centrifugação. É um coproduto, que tem necessidade de ser recuperado devido ao seu alto valor como produto químico, e suas principais aplicações são as indústrias de cosméticos, alimentícias, farmacêuticas e de explosivos.

O uso de catalisadores é indispensável na reação de transesterificação, pois aumenta a velocidade e o rendimento da reação. Os catalisadores usados podem ser classificados segundo seu estado físico em relação ao meio reacional: catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Catalisadores homogêneos apresentam-se na mesma fase líquida que a mistura reacional, ao passo que os catalisadores heterogêneos apresentam-se numa fase diferente a partir da mistura reacional, geralmente como um sólido (BORGES, 2012).

Segundo Knothe et al. (2006), geralmente, a reação de transesterificação pode ser realizada por catálise ácida, básica ou enzimática. No entanto, em catálise homogênea, catalisadores alcalinos (hidróxidos de sódio e de potássio ou os alcóxidos correspondentes) proporcionam processos muito mais rápidos que catalisadores ácidos, nas mesmas condições reacionais (KNOTHE et al., 2006).

Diversos aspectos, incluindo o tipo de catalisador (alcalino ou ácido, homogêneo ou heterogêneo), a relação molar do óleo vegetal/álcool, a temperatura, o tempo reacional, a pureza dos reagentes (principalmente teor de água), o teor de ácido graxo livre e umidade têm uma influência no curso da transesterificação (MEHER, 2006; IZIDA et al., 2015).

3.3 Catalisadores alternativos empregados na transesterificação

Como já mencionado, dentre os vários tipos de catalisadores empregados ou estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e os ácidos de Brønsted, devido à sua elevada atividade, baixo custo e fácil disponibilidade, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou potássio e os ácidos sulfúrico e clorídrico (SUAREZ et al., 2007; AVHAD, 2015). Estes sistemas permitem a síntese de biodiesel com altas conversões e seletividade elevada a ésteres monoalquílicos. Contudo, os atuais processos industriais, com base nesses catalisadores, requerem matérias-primas de alta pureza e têm custos significativos de energia, principalmente devido às dificuldades intrínsecas, como separação e purificação do biodiesel produzido (MENDONÇA et al., 2009).

Muita atenção tem sido focada em sistemas heterogêneos ou homogêneos alternativos no intuito de aumentar a eficiência da produção, reduzir os custos de produção de biodiesel e eliminar o que é descrito como as grandes desvantagens da catálise alcalina, como a necessidade de utilização de matérias-primas altamente puras e muitas etapas de purificação do produto reacional (DABDOUB, 2009).

Segundo Filgueiras (1998), os compostos organometálicos de estanho possuem aplicações de natureza variada, devido à grande afinidade do estanho por bases de Lewis tal como o átomo de oxigênio, nitrogênio, fósforo ou enxofre e devido às propriedades biocidas dos organoestânicos contra bactérias, fungos, insetos, moluscos e pequenos animais (FILGUEIRAS, 1998).

Recentemente, estudos com foco em espécies que apresentam sítios ativos de Lewis têm sido desenvolvidos e resultados muito promissores foram obtidos em reações de esterificação e transesterificação (BRITO et al., 2012; DA SILVA et al., 2015). A principal vantagem de tais sistemas se refere à sua eficácia na presença de metanol e etanol e outros alcoóis, mesmo para aqueles com cadeias alquílicas longas. Além disso, as dificuldades relacionadas com a separação de fases biodiesel/glicerol e purificação são minimizadas quando este tipo de catalisador é utilizado (FERREIRA, 2007; BRITO et al., 2008), já que estes sistemas não necessitam de uma etapa de neutralização e não há formação de sabões quando de seu emprego.

Abreu et al. (2003 e 2004), mostraram a atividade catalítica de complexos metálicos com sítios ativos de Lewis, como os de Sn, Zn, Pb, e Hg, coordenados a ligantes bidentados oxigenados (acetilacetato e carboxilatos) em reações de transesterificação de diferentes óleos vegetais e alcoóis. Nas condições reacionais estudadas a atividade catalítica diminui na ordem $\text{Sn}^{+2} \gg \text{Zn}^{+2} > \text{Pb}^{+2} \sim \text{Hg}^{+2}$. Os complexos de Sn e Zn apresentaram maior atividade catalítica, atingindo um rendimento de até 90 e 40%, respectivamente, em 3 horas, usando a razão molar de 400:100:1 (álcool: óleo: catalisador). Logo, estes sistemas catalíticos foram ativos nas reações de transesterificação, sem formação de emulsões no final da reação (ABREU et al., 2003, 2004).

Brito e colaboradores (2008), estudaram a atividade catalítica de duas séries de complexos com fórmula geral $\text{M}(\text{n-butóxido})_{4-x}(\text{maltolato})_x$, onde M = Ti ou Zr e x = 0-4, em reações de transesterificação e esterificação, a fim de obter ésteres metílicos. Inicialmente as reações de esterificação foram realizadas a 140°C por 30 minutos, 1 e 2 horas, usando a razão molar de 100:400:1 (ácido graxo:metanol:catalisador). Os melhores resultados foram obtidos após 2 horas de reação para a série de complexos de Ti ou Zr que apresentavam apenas um ligante maltolato, (conversões de 73,7 % e 91,3 % para Ti e Zr, respectivamente). Além disso, avaliou-se a influência da temperatura na conversão da reação e os melhores resultados foram obtidos quando se empregou temperaturas mais elevadas. Para todas as temperaturas empregadas (120°C, 140°C e 160°C), os complexos de zircônio foram mais ativos do que os seus análogos de titânio (BRITO et al., 2008).

Solis e colaboradores (2016) investigaram a atividade catalítica do composto binário de óxido de cálcio e óxido de estanho (CaO/SnO_2) em reações de

transesterificação do óleo de babaçu com metanol. O melhor resultado foi obtido com 6 % em massa do catalisador 7:3 (CaO:SnO₂), na temperatura de 54°C, 2 h de reação e razão molar 10:1 (Óleo: Metanol), apresentando um rendimento em ésteres metílicos de aproximadamente 90 % (SOLIS, 2016).

Shah e colaboradores (2014) estudaram a atividade catalítica dos complexos dibutil diacetato de estanho, dioctil diacetato de estanho, óxido de dibutilestanho, óxido de dioctilestanho, óxido de difenilestanho, cloreto dibutil dihidróxido de estanho e butil hidróxido de estanho hidratado, na metanólise de diferentes óleos. A melhor conversão foi obtida quando se empregou 1 % em massa do catalisador dibutil diacetato de estanho, razão molar metanol:óleo de 1:23, temperatura de 60 °C e 2 h de reação, apresentando rendimentos em ésteres metílicos de 71%, 51%, 51% e 40% para os óleos de joboba, girassol, *neem* e linhaça, respectivamente, não foi observado formação de emulsão. Os demais complexos testados necessitaram de uma maior temperatura para exibirem sua atividade catalítica, pois mostram baixa atividade na temperatura de 60°C (SHAH et al., 2014).

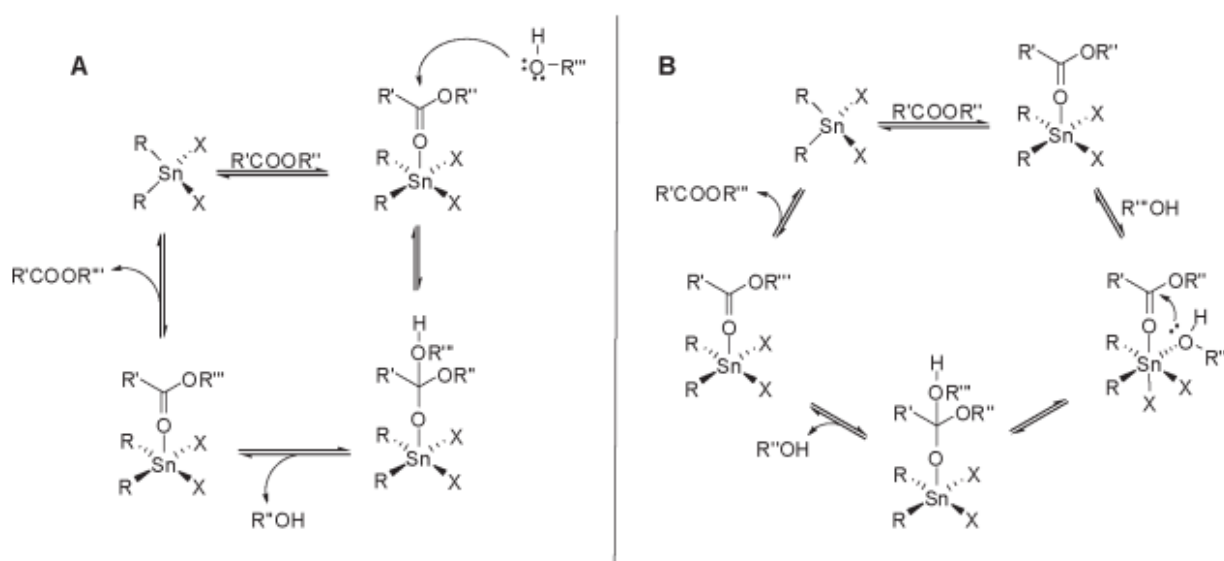
Na indústria, compostos a base de Sn(IV) são empregados como precursores catalíticos homogêneos ou heterogêneos em reações de esterificação, transesterificação e policondensação, com a finalidade de gerar polímeros e outros insumos químicos. É interessante notar que a ampliação da utilização desses compostos em catálise homogênea ou na forma suportada, e o conhecimento do seu desempenho pode ser potencialmente útil na síntese de novos complexos que satisfaçam os requisitos de transesterificação para a produção de biodiesel (FERREIRA, 2007; MENDONÇA et. al., 2009).

Segundo Meneghetti (2015), dois mecanismos distintos podem ser propostos para reações de transesterificação catalisada por compostos organoestânicos: mecanismos de ácido de Lewis e mecanismos de troca / inserção.

O mecanismo de ácido de Lewis é o mecanismo mais comum proposto para a transesterificação catalisada por estanho. Há duas possíveis variações deste mecanismo. Em ambos, o composto de estanho comporta-se como um ácido de Lewis clássico, em que ocorre a coordenação do grupo éster ao centro metálico, através do oxigênio da carbonila para polarizar a mesma. Esta coordenação aumenta a eletrofilicidade do carbono da carbonila para o ataque nucleofílico inter- ou intramoleculares pelo álcool, como mostrado na Figura 3 (A e B, respectivamente).

Já o mecanismo de troca / inserção envolve três passos básicos, os quais são descritos na Figura 4, em que no primeiro ocorre a troca associativa do álcool para o composto de estanho; em seguida a coordenação e inserção do grupo carboxílico na ligação Sn-O do alcóxido de estanho formado inicialmente; e por fim, a permuta associativa do intermediário (MENEHETTI, 2015).

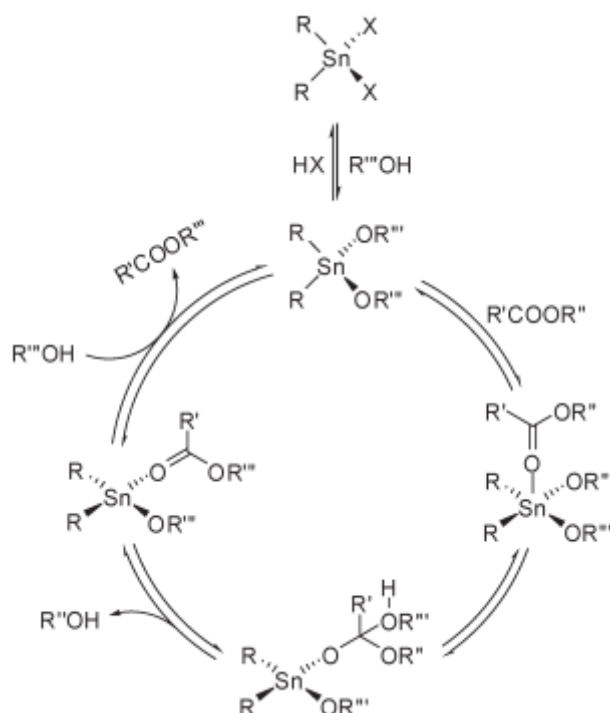
Figura 3 – Ilustração de duas reações de transesterificação catalisadas por organoestanho(IV) que ocorrem através do mecanismo ácido de Lewis.



Fonte: MENEHETTI, 2015.

Nota: A) ataque nucleofílico intermolecular e B) ataque nucleofílico intramolecular do álcool previamente coordenado no metal.

Figura 4 - Ilustração da reação de transesterificação catalisada por organoestanho(IV) via mecanismo troca / inserção.



Fonte: MENEGHETTI, 2015.

Nessa linha, vários estudos empregando complexos de Sn(IV) tem demonstrado o potencial desses compostos na síntese de biodiesel (FERREIRA, 2007; MENDONÇA, et al., 2009; SERRA et al., 2011; BRITO et al., 2012; SILVA et al., 2015). O desenvolvimento de processos químicos inovadores, com base neste tipo de complexo, pode trazer novas perspectivas para a tecnologia de produção do biodiesel. A grande vantagem destes sistemas catalíticos está relacionada com a possibilidade de superar as dificuldades, já relatadas anteriormente, associadas ao uso de catalisadores convencionais (FERREIRA, 2007; MENDONÇA et al., 2009; SERRA et al., 2011; BRITO et al., 2012; SILVA et al., 2015).

3.4 Catalisadores suportados em sílica

Catálise homogênea pode ter muitas vantagens sobre catálise heterogênea, tais como maior atividade e seletividade, e mecanismos de ação que são mais facilmente compreendidos. No entanto, a dificuldade associada com a separação do produto e reciclagem do catalisador são os principais inconvenientes da catálise homogênea (NEWMAN, 2013; GÜRSEL, 2015). Numa tentativa para combinar a atividade elevada da catálise homogênea com a facilidade da separação do catalisador no caso de sistemas heterogêneos, tem se desenvolvido muitas pesquisas para imobilizar catalisadores homogêneos sobre suportes (NEWMAN, 2013; SHYLES, 2006).

Há duas formas de heterogeneizar catalisadores homogêneos. A primeira é imobilizando catalisadores homogêneos sobre suportes sólidos insolúveis e a segunda é imobilizando numa fase líquida estacionária (GÜRSEL, 2015).

A imobilização de catalisadores homogêneos pode ser feita ligando o catalisador à superfície de um sólido orgânico (polímero) ou inorgânico (sílica). A principal desvantagem desta modificação é a possível lixiviação e a degradação significativa do catalisador durante a sua utilização e reciclagem (GÜRSEL, 2015).

Para imobilização do catalisador homogêneo em uma fase líquida ele é dissolvido em uma fina película de líquido que é suportado dentro dos poros da sílica. (GÜRSEL, 2015).

Os catalisadores suportados têm grande aplicação industrial, sendo construídos por um suporte sobre o qual se dispersa uma substância ativa. Os suportes mais utilizados são a sílica, alumina, sílica-aluminas amorfas, zeólitos e carvão ativado (FIGUEIREDO, 2007). Entre eles a sílica é o suporte catalítico mais comum (WANNA et al., 2014).

De acordo com Figueiredo (2007), o suporte confere ao catalisador porosidade e resistência mecânica, podendo ser inativo do ponto de vista catalítico (catalisador monofuncional), ou ativo (catalisador bifuncional) (FIGUEIREDO, 2007). Basicamente, o suporte tem de ser termicamente e quimicamente estável durante o processo da reação e tem de proporcionar uma boa acessibilidade e dispersão dos sítios ativos (NIKNAM, 2010).

Segundo Nassar (2002), a sílica (SiO_2) é um polímero inorgânico, constituído por grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e por grupos silanóis (Si-OH) em sua

superfície. A sílica forma uma das classes de substâncias inorgânicas mais utilizadas como suporte de uma variedade de sistemas com diferentes ramos de aplicação (NASSAR, 2002). Devido a sua atividade de adsorção, ela pode ser empregada como fase estacionária em cromatografia em fase líquida e em fase de vapor, suporte de catalisadores e desidratação (CIOLA, 2006). Sua forma mais usual é a sintética amorfa, apresentando uma acidez muito fraca, com alguns grupos SiOH. (FIGUEIREDO, 2007).

De acordo com Ciola (2006), a sílica gel é um sólido amorfo, classificada geralmente como um óxido de silício, podendo apresentar volumes de poro da ordem de 0,5 a 0,6 cm³.g⁻¹ com uma área superficial que pode variar entre 1 e 800 m².g⁻¹, apresentando diâmetros de poro médio entre algumas dezenas e até alguns milhares de angstroms (CIOLA, 2006).

A heterogeneização de sistemas homogêneos, que visa facilitar a recuperação do catalisador e minimizar o desperdício, é atualmente objeto de um grande número de pesquisas em química verde. Entre os vários sólidos inorgânicos a sílica atua como o melhor suporte para heterogeneizar catalisadores devido a sua excelente estabilidade mecânica, térmica e química (SHARMA, 2012; SHYLES, 2006).

Assim, a heterogeneização de catalisadores homogêneos úteis, em sólidos é uma área de interesse de pesquisa que está se expandindo devido a aperfeiçoamentos consideráveis em procedimentos de síntese e de caracterização. Esta técnica fornece vantagens potenciais sobre os seus homólogos homogêneos, incluindo uma fácil separação do catalisador e atividade melhorada.

Nédez et al. (1993, 1994 e 2004), descreveram os resultados relativos a reatividade de complexos tetralquilestanho, SnR₄ (R = Me, Et, i-Pr, n-Bu), Bu₃SnH e Bu₂SnH₂, ancorados na superfície de uma sílica de alta área específica (sílica Aerosil, Degussa, 200 m².g⁻¹), tratada termicamente a 200°C ou 500°C. Para os complexos de tetralquilestanho e Bu₃SnH, com sílica desidroxilada a 500 °C, ocorreu reação, levando a formação, essencialmente de uma superfície complexa, →SiO-SnR₃. A mesma interação e reação foram observadas quando a superfície da sílica foi menos desidroxilada, 200°C, porém foi menos estável, provavelmente devido à disponibilidade de grupos silanóis na superfície. No caso do complexo Bu₂SnH₂, dois tipos de interações fracas ocorreram entre silanóis superficiais e ambos os grupos CH dos ligantes butilas e os hidretos ligados ao estanho. Para períodos mais longos

de interação e/ou temperatura mais elevada, uma espécie de superfície bem definida, $(\rightarrow\text{SiO})_2\text{SnBu}_2$, foi formada em ambos os tipos de sílica, 200°C ou 500°C. A interação entre os complexos e a superfície da sílica foi confirmada por espectroscopia na região do infravermelho médio e RMN ^{13}C (NÉDEZ et al., 1993, 1994 e 2004).

Nédez et al. (1994), também reportaram a reação de Bu_3SnH com a superfície de alumina parcialmente desidroxilada, comprovando a interação entre o complexo de estanho e a alumina por espectroscopia de infravermelho, RMN ^{13}C e RMN ^{119}Sn . O interesse do trabalho era de suportar uma quantidade maior de Bu_3SnH na superfície da alumina, já que a alumina é conhecida por ter um caráter mais iônico, assim átomos de alumínio podem ser tetra- ou hexacoordenados, já a sílica é conhecida por ter ligações covalentes Si-O em que o silício assume sempre uma estrutura tetracoordenada. Assim, eles esperavam que a reação de hidreto de alquilestanho com a superfície de alumina levasse a estruturas de superfície diferentes das observadas em sílica. Os espectros de RMN ^{119}Sn , mostraram que os átomos de Sn apresentaram superfície tetra- ou pentacoordenados devido à interação entre o fragmento do tributilestanho e a superfície da hidroxila ou do átomo de oxigênio, situados nas imediações do Sn. Aparentemente, os átomos de oxigênio da sílica e da alumina apresentaram comportamentos diferentes frente ao Sn no mesmo fragmento organometálico (NÉDEZ et al., 1994).

Niknam e colaboradores (2010), ancoraram estanho e titânio em sílica gel 60 (0,063–0,200 Mesh), através da reação de tetracloreto de estanho e tetracloreto de titânio com sílica gel previamente ativada (lavada com 1 mol/L de HCl, seguido por água deionizada, 30% de H_2O_2 , e, em seguida, novamente água deionizada e por fim seca sob vácuo), em refluxo de tolueno. Estes sólidos ácidos foram utilizados como catalisadores para a síntese de bis-3,4-dihidropirimidin-2(1H)-ones, um importante fármaco com ação anti-hipertensiva, a partir de dialdeídos aromáticos, compostos 1,3-dicarbonil e ureia a 90°C, em condições livres de solventes (NIKNAM, 2010).

Lee et al. (2014), investigaram a atividade catalítica do metóxido de estanho(II) ($\text{Sn}(\text{OMe})_2$) homogêneo e do alcóxido de estanho suportado em sílica, nas reações de polimerização do ácido láctico para produção de poliácido láctico (PLA). Para se obter o catalisador suportado, inicialmente a sílica foi calcinada a 600 °C sob gás de nitrogênio por 10 h, antes de reagir com o $(\text{Sn}(\text{OMe})_2)$. Em seguida a

sílica calcinada e o $(\text{Sn}(\text{OMe})_2)$ foram suspensos em tolueno. A mistura foi deixada sob agitação por 3h a 120 °C. O material obtido foi lavado com tolueno e seco sob vácuo. A maior quantidade de Sn suportado na sílica foi de 5,09 %. A conversão do ácido láctico com os catalisadores metóxido suportados em sílica foi maior do que com o catalisador homogêneo. O catalisador suportado em sílica utilizado foi recuperado com sucesso até 85% por simples filtração do produto polimérico. O sistema heterogêneo foi vantajoso para a reciclagem do catalisador e para a produção de elevada pureza, livre de metais (LEE et al., 2014).

Toupance e colaboradores (2013) desenvolveram uma nova rota sintética de compostos organotricloroestanho suportados em sílica para aplicação como catalisadores em reações de transesterificação. Essa rota envolveu a síntese do (11-trietoxissilil) undeciltriciclohexilestanho, seguido por processamento sol-gel e, subsequentemente, a formação da sílica híbrida resultante, por substituição eletrofílica da função triciclohexilestanho pela função tricloestanho a partir do tetracloreto de estanho. O organotricloroestanho suportado em sílica exibiu uma atividade catalítica satisfatória na transesterificação do acetato de etila com octanol. O catalisador foi reciclado quatro vezes sem perda significativa da atividade. Além disso, a lixiviação de estanho foi inferior a 10 ppm (TOUPANCE et al., 2013).

Ghahremanzadeh e colaboradores (2014) sintetizaram novos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos a partir da imobilização de catalisadores de estanho. Inicialmente, sílica gel foi ativada a partir da reação com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) para se obter a sílica gel contendo grupamentos aminopropil. Em seguida, o 2-amino benzamida foi então ancorado na superfície da sílica funcionalizada através da reação entre o anidrido isatóico (2H-3,1-benzoxazina-2,4-(1H)-diona) e a sílica gel modificada, seguido pela metalização com cloreto de estanho, preparando assim complexo de estanho imobilizado em sílica. Este organocatalisador heterogêneo foi utilizado para a síntese de spiro[indoline-pirazolo[4',3':5,6]pirido[2,3-d]pirimidine]trione, um importante fármaco com ação antitumoral, antibacteriana, antifúngica, antimalárica e anti-inflamatória, derivados via condensação de três componentes em água: ácido barbitúrico, 1H-pirazol-5-aminas e isatinas (GHAHREMANZADEH, 2014).

Neste trabalho, numa primeira etapa foram sintetizados catalisadores heterogêneos a partir da ancoragem de compostos a base de Sn(IV) usando sílica modificada com trimetoxissilano, como suporte. Os complexos ancorados foram o

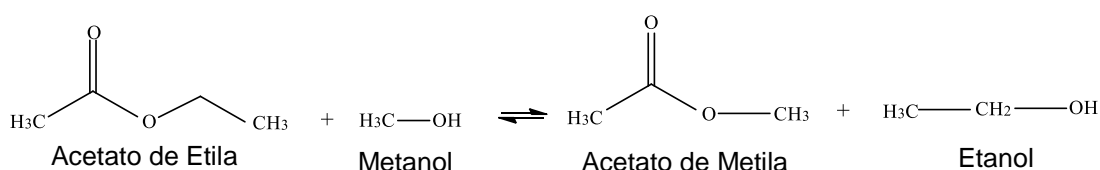
dimetildiundec-10-enoato de estanho (DMTDU) e tributilundec-10-enoato de estanho (TBTU), testados anteriormente por Da Silva et al. (2015) em reações de transesterificação e esterificação (DA SILVA et al., 2015). Numa segunda etapa, dois novos complexos de Sn(IV), tributil metóxido de estanho (TBTM) e dibutil dimetóxido de estanho (DBTDM), obtidos comercialmente, foram ancorados sem a necessidade de modificar a superfície da sílica. Os complexos heterogeneizados foram testados em reações de transesterificação modelo, a fim de avaliar a atividade catalítica.

É importante salientar que não há relatos na literatura sobre a heterogeneização desses complexos de Sn(IV) a partir de sua ancoragem em sílica.

3.5 Reação de transesterificação modelo para testes catalíticos

De um modo geral, o termo transesterificação é usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas, em que um éster é transformado em outro através da troca de seus grupos alcóxidos. A Figura 5 mostra a reação entre ésteres simples, como acetato de etila e metanol, onde há a troca dos grupos etóxi por grupos metóxi.

Figura 5 - Reação de transesterificação acetato de etila em metanol.



Fonte: Autora, 2016.

A reação entre o acetato de etila e o metanol é uma reação que tem sido empregada como modelo para testar catalisadores, que serão empregados em reações de transesterificação, como por exemplo, para obtenção de ésteres alquílicos de ácidos graxos (MARCINIUK, 2014). Neste trabalho, essa reação foi escolhida como modelo da transesterificação para a realização dos testes

catalíticos, de reuso e de lixiviação com o intuito de avaliar a atividade e a estabilidade catalítica, pois o acetato de etila é um substrato mais simples, em comparação a um triacilglicerídeo, com minimização, principalmente, do impedimento éstereo. Além disso, como a reação pode ser conduzida com eficiência em menor escala, pequenas quantidades de catalisador são empregadas.

Dados da literatura reportam o estudo de diferentes materiais neste tipo de reação modelo, a fim de analisar a atividade e o comportamento catalítico no meio reacional. A Tabela 1 apresenta a comparação de alguns trabalhos publicados, referentes ao uso de catalisadores alternativos para a reação de transesterificação modelo em diferentes condições reacionais.

Tabela 1 – Comparação entre diferentes catalisadores relatados na literatura utilizados na reação de transesterificação modelo.

Catalisador	Massa do Cat.	Razão Molar	Temp. (°C)	Tempo (h)	Conversão (%)	Reuso (ciclo)	Referência
CTA-MCM-41	4 %	Acetato de etila: metanol 1:2	50	0,5	50	7	ARAÚJO (2016)
Resina de troca iônica macroporosa (K2629)	0,58 g	Acetato de etila: metanol 1:10	60	7	40	-	STEENE (2014)
Titanato de sódio	4%	Acetato de etila: metanol 1:6	50	0,5	30	8	MARCINIUK (2014)
Organo tricloro de estanho suportado em sílica	0,1 g	Acetato de etila: octanol 7:1	77	25	90	4	TOUPANCE (2013)
Resina de troca iônica (Lewatit K1221)	0,58 g	Acetato de etila: metanol 1:10	60	7	80	-	STEENE (2012)
Na₂Si₂O₅	0,3 g	Acetato de etila: metanol 1:12,5	65	0,5	90	-	YAAKOB (2011)
Óxido de Magnésio	0,5 g	Acetato de etila: metanol 1:10	30	2	90	-	DOSSIN (2006)

Fonte: Autora, 2016.

Analisando a Tabela 1, percebe-se que na maioria dos trabalhos relatados, ocorre emprego de um excesso de metanol e uma quantidade considerável de catalisador no meio reacional, o que facilita a formação dos produtos. Além disso, pode-se observar que foram realizados no máximo 8 ciclos de reuso e, em todos os casos, ocorreu lixiviação do catalisador no meio reacional.

3 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

Os experimentos deste trabalho foram realizados com a utilização dos reagentes e solventes apresentados na Tabela 2. Todos os reagentes foram obtidos comercialmente, com exceção dos complexos DMTDU e TBTU que foram sintetizados no laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química – GCAR – UFAL.

Tabela 2 - Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.

Reagentes	Pureza (%)	Fornecedor	Sigla
Metanol	> 99,5	Dinâmica	MeOH
Acetato de Etila	> 99,5	Dinâmica	-
Tolueno	99,7	Dinâmica	-
Ácido undecilênico	98,0	Aldrich	UndH
Dicloreto de dimetilestanho	98,0	Alfa Aesar	$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$
Cloreto de tributilestanho	96,0	Aldrich	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$
Metóxido de tributilestanho	97,0	Aldrich	TBTM
Dimetóxido de dibutilestanho	95	Gelest	DBTDM
Ácido cloroplátinico hexahidratado	> 37,5 Pt	Aldrich	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Sílica Gel 60	-	Merck	-
Trimetoxissilano	95,0	Aldrich	-

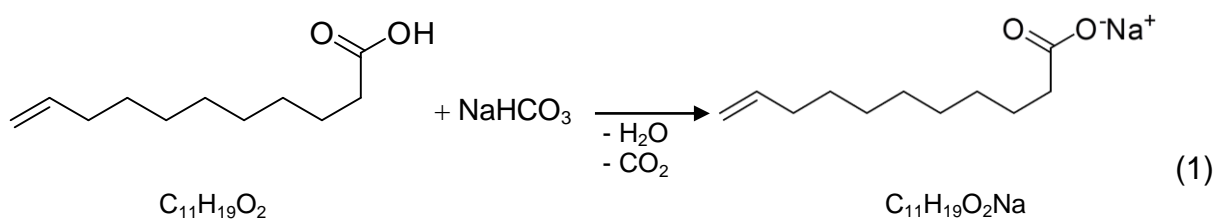
Fonte: Autora, 2016.

4.2 Síntese dos complexos de Sn(IV)

Os complexos de Sn(IV) foram sintetizados com base na metodologia descrita por Muhammad et al. (2009) através da reação entre o sal de sódio do ácido graxo e o cloreto de estanho correspondente ao composto que se pretendia obter (MUHAMMAD et al., 2009).

4.2.1 Síntese do sal de sódio do ácido undecilênico

Inicialmente o sal de sódio do ácido undecilênico (UndNa), $C_{11}H_{19}O_2Na$, foi preparado por adição gota a gota de uma quantidade equimolar de bicarbonato de sódio (20,8 g; 49,5 mmol) dissolvido em água destilada (60 mL) a uma solução metanólica (100 mL) do ácido undecilênico (50 mL; 49,5 mmol) (Equação 1). A solução permaneceu sob agitação à temperatura de 25°C durante 2 horas. Após o tempo de reação, o solvente foi retirado com a ajuda de um evaporador rotatório e seco sob alto vácuo. O material obtido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho médio.

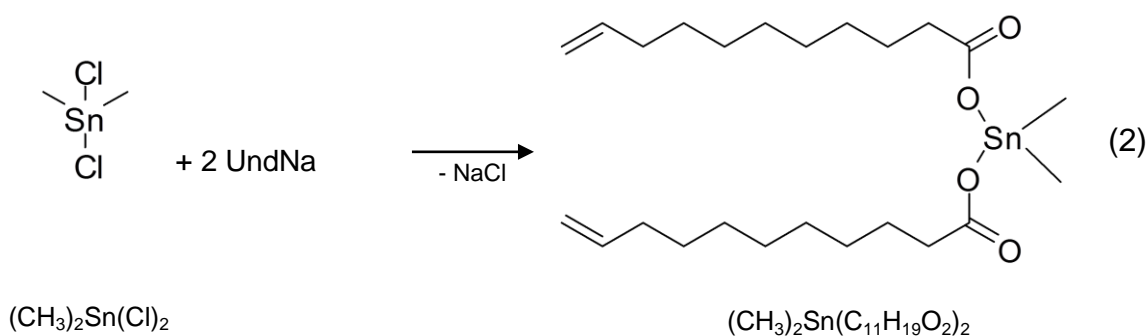


Fonte: Autora, 2016.

4.2.2 Síntese do complexo dimetildiundec-10-enoato de estanho $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ (DMTDU)

Num balão de fundo redondo de 100 mL com duas bocas, foi solubilizado dicloreto de dimetilestanho, $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$, (1,7 g; 2,0 mmol) em tolueno seco (40 mL). Com o sistema já montado e sob agitação, foi adicionado o sal de sódio do ácido undecilênico, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Na}$, (6,2 g; 6,0 mmol) à solução anterior (Equação 2). Deixou-se então reagir sob refluxo e argônio durante 24 horas à temperatura de 121°C sob agitação magnética.

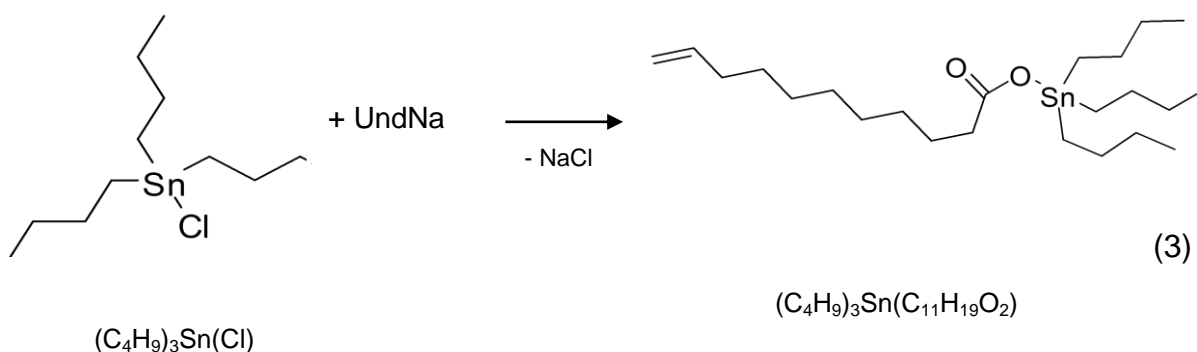
Após o tempo de reação, retirou-se o banho de óleo e a mistura reacional foi mantida sob agitação e argônio por mais 5 horas à temperatura ambiente. Ao final, desligou-se a agitação, adicionou-se éter etílico (60 mL) e depois o precipitado foi separado por filtração com papel filtro e funil de vidro sinterizado. Em seguida o filtrado foi levado ao evaporador rotatório para retirada da maior parte dos voláteis e finalmente seco sob alto vácuo. O material obtido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho médio e por RMN ^1H .



Fonte: Autora, 2016.

4.2.3 Síntese do complexo tributilundec-10-enoato de estanho $(C_4H_9)_3Sn(C_{11}H_{19}O_2)$ (TBTU)

Num balão de fundo redondo de 100 mL com duas bocas, foram misturados cloreto de tributilestanho, $(C_4H_9)_3SnCl$, (5,4 mL; 2,5 mmol) com tolueno seco (40 mL). Com o sistema já montado e sob agitação, foi adicionado o sal de sódio do ácido undecilênico, $C_{11}H_{19}O_2Na$, (6,6 g; 4,0 mmol) à solução anterior (Equação 3). Deixou-se então reagir sob refluxo e argônio durante 24 horas à temperatura de 121 °C sob agitação. Após o tempo de reação, retirou-se o banho de óleo e a mistura reacional foi mantida sob agitação e argônio por mais 5 horas à temperatura ambiente. Ao final, desligou-se a agitação, adicionou-se éter etílico e depois o precipitado foi separado por filtração com papel filtro e funil de vidro sinterizado. Em seguida o filtrado foi levado ao rota evaporador e à bomba de vácuo para retirar todo o solvente. O material obtido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho médio e por RMN 1H .

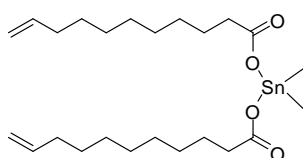
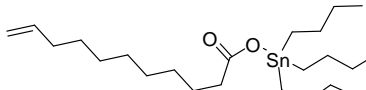
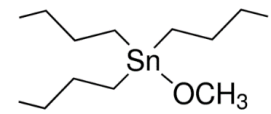
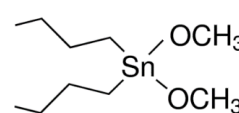


Fonte: Autora, 2016.

4.3 Síntese de sistemas catalíticos moleculares suportados através de diferentes técnicas de ancoragem na superfície da sílica.

Catalisadores a base de Sn(IV), como os apresentados na Tabela 3 e sintetizados conforme descrito no item anterior, foram heterogeneizados empregando métodos descritos na literatura e adaptados conforme as especificidades das espécies envolvidas (PLUMERÉ, 2007; KUZMINSKA, 2014).

Tabela 3 - Composição química, nomenclatura e estrutura molecular dos catalisadores a base de Sn(IV).

Catalisador	Nomenclatura	Fórmula Química	Estrutura Molecular
DMTDU	Dimetildiundec-10-enoato de Sn(IV)	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$	
TBTU	Tributilundec-10-enoato de Sn(IV)	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)$	
TBTM	Tributil metóxido de Sn(IV)	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}(\text{CH}_3\text{O})$	
DBTDM	Dibutil dimetóxido de Sn(IV)	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{CH}_3\text{O})_2$	

Fonte: Autora, 2016.

4.3.1 Modificação da superfície da sílica com trimetoxissilano

Esta rota tem como objetivo modificar a superfície da sílica adicionando sobre ela grupos hidreto (H^-). A partir dessa modificação, é possível ancorar os complexos de Sn(IV) que contenham ligantes com duplas ligações terminais, conforme ilustrado nos Esquemas 2 e 3. A última etapa da reação é caracterizada por uma reação de hidrossililação.

Inicialmente, 2,0 g de Silicagel 60 (40-63 μm) da Merck foram tratados termicamente em um mufla devidamente adaptada (450°C, sob vácuo por 4h). Após o tratamento, a sílica foi suspensa em 30 mL de tolueno seco e em seguida foram adicionados 300 μL (2,7 mmol) de trimetoxissilano. A suspensão ficou sob refluxo a 121 °C por 24 h, em atmosfera de argônio, e o material obtido foi filtrado com tolueno e etanol e seco a vácuo (Plumeré, 2007). O Esquema 1 ilustra o processo de obtenção da sílica modificada.

Esquema 1

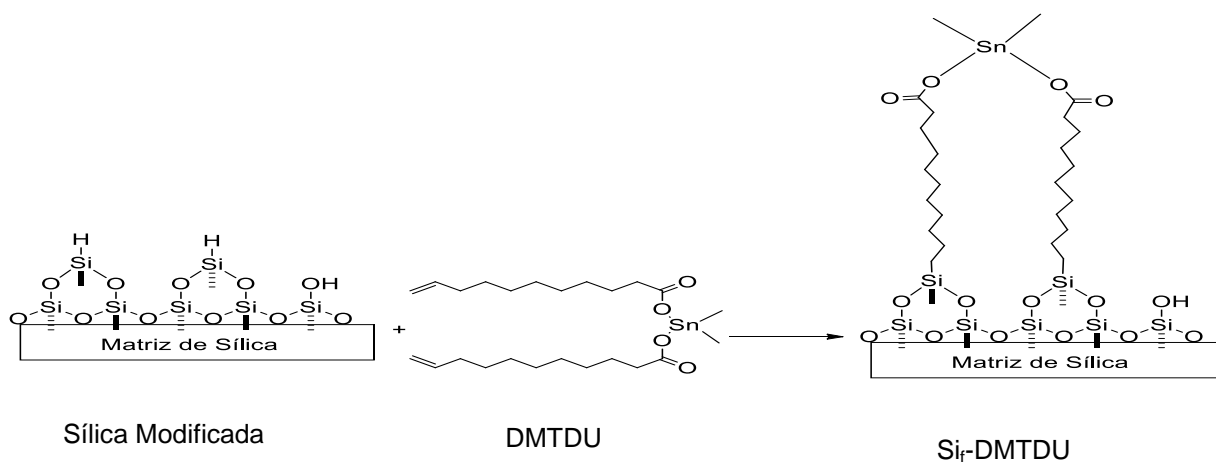


Fonte: Autora, 2016.

4.3.2 Ancoragem do dimetildiundec-10-enoato de Sn(IV) (DMTDU) em sílica modificada com trimetoxissilano

2,0 g do material obtido anteriormente foi refluxado, em atmosfera de argônio, juntamente com 5,1531 g (10 mmol) de DMTDU, 0,005 g do catalisador H_2PtCl_6 e 1 mL de tolueno seco. Após 4h, o material foi lavado com tolueno e seco sob vácuo (Plumeré, 2007). O Esquema 2 ilustra o processo de funcionalização da sílica com DMTDU, via uma reação de hidrossililação.

Esquema 2

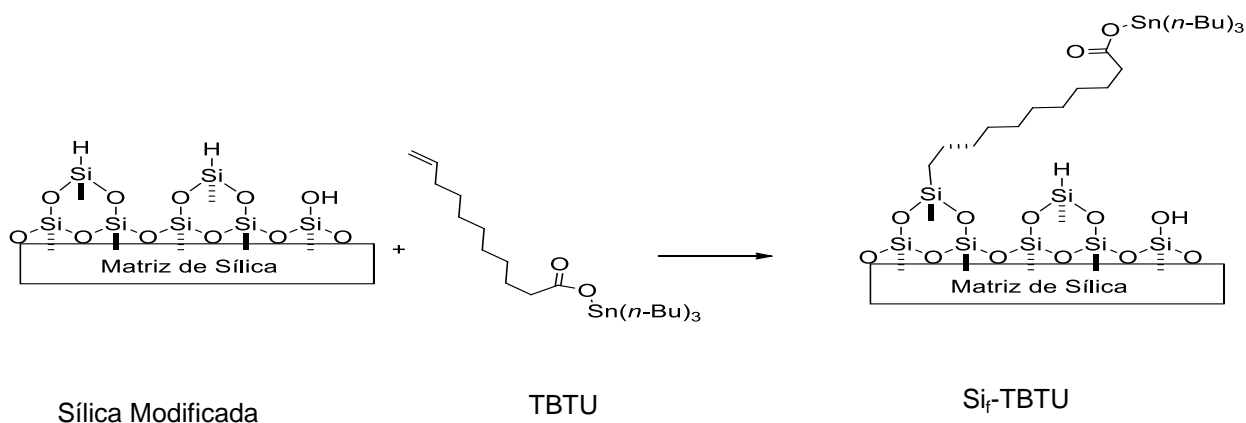


Fonte: Autora, 2016.

4.3.3 Ancoragem do tributilundec-10-enoato de Sn(IV) (TBTU) em sílica modificada com trimetoxissilano

A sílica modificada com trimetoxissilano (ver item 4.3.1) foi refluxada em atmosfera de argônio, juntamente com 4,75 g (10 mmol) de TBTU, 0,005 g de H₂PtCl₆ e 1 mL de tolueno seco. Após 4 h, o material foi lavado com tolueno e seco sob vácuo (Plumeré, 2007). O Esquema 3 ilustra o processo de funcionalização da sílica com TBTU, via uma reação de hidrossililação.

Esquema 3

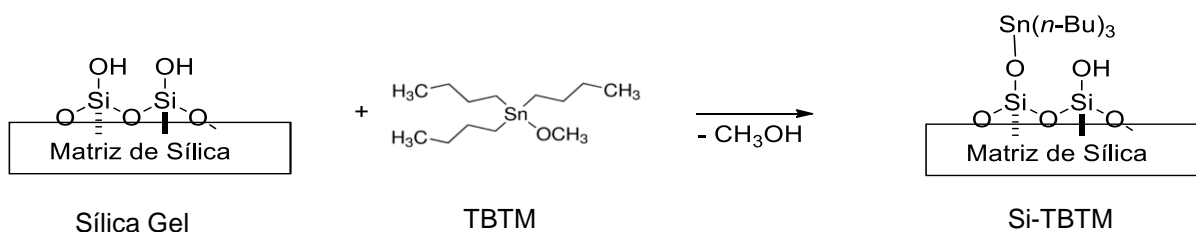


Fonte: Autora, 2016.

4.3.4 Ancoragem do tributil metóxido de Sn(IV) (TBTM) em sílica

Inicialmente, 2,0 g de Silicagel 60 (40-63 μm) da Merck foi tratada termicamente (450°C, sob vácuo por 4h). Após o tratamento, a sílica foi dispersa em 20 mL de tolueno seco e em seguida foi adicionado 1,8 mL (6,0 mmol) de TBTM. A suspensão ficou sob refluxo por 24 h em atmosfera de argônio à temperatura de 121°C sob agitação magnética e o material obtido foi filtrado com tolueno e seco a vácuo (KUZMINSKA, 2014).

Esquema 4

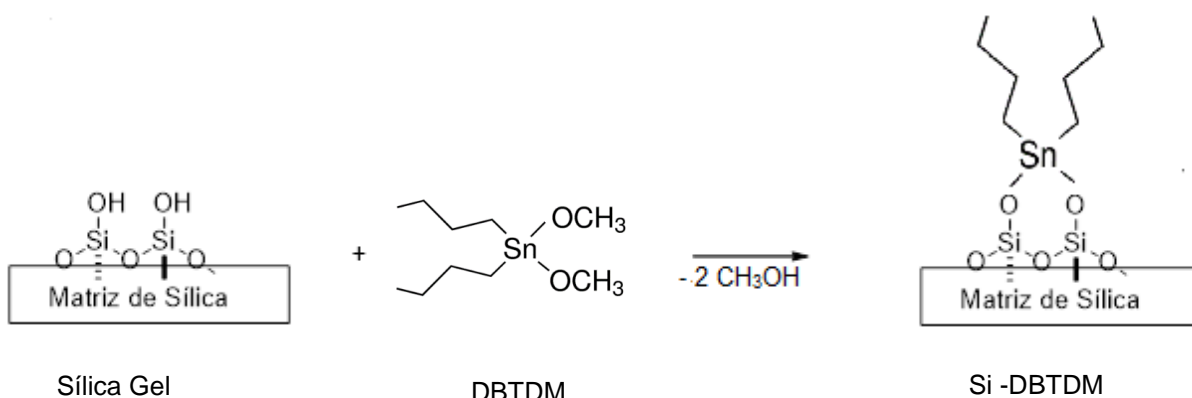


Fonte: Autora, 2016.

4.3.5 Ancoragem do dibutil dimetóxido de Sn(IV) (DBTDM) em sílica

Inicialmente, 2,0 g de Silicagel 60 (40-63 μm) da Merck foi tratada termicamente (450°C, sob vácuo por 4h). Após o tratamento, a sílica foi dispersa em 20 mL de tolueno seco e em seguida foi adicionado 1,4 mL (6 mmol) de DBTDM. A suspensão ficou sob refluxo por 24 h em atmosfera de argônio à temperatura de 121°C sob agitação magnética e o material obtido foi filtrado com tolueno e seco a vácuo (KUZMINSKA, 2014).

Esquema 5



Fonte: Autora, 2016.

4.3.6 Teste de lavagem do catalisador DBTDM obtido na síntese de ancoragem

A fim de verificar a eficiência da etapa de lavagem do produto final obtido na síntese de ancoragem do complexo DBTDM em sílica, foram realizados diversas lavagens.

O catalisador foi sintetizado seguindo a metodologia descrita no item 4.3.5, exceto pelo fato de que foi usado uma maior quantidade de reagentes e solvente.

Para a síntese do catalisador Si-DBTDM foi utilizado 24,0 g de sílica tratada termicamente, 16,8 mL de DBTDM e 120 mL de tolueno. Ao término da síntese, esperou o material obtido decantar e retirou o sobrenadante, logo após, o sólido foi lavado 3 vezes com tolueno, permanecendo 10 minutos sob agitação magnética em cada lavagem. Em seguida, o material foi levado ao rota evaporador e depois para estufa, após seco, foram armazenados apenas 2,0 g do material e com o restante (22,0 g) foram repetidos o mesmo procedimento de lavagem do início. A cada lavagem eram retirados 2,0 g do material e lavado o restante. Este procedimento foi repetido por 10 vezes.

4.4 Reações de transesterificação

4.4.1 Testes catalíticos

Os complexos de Sn(IV) homogêneos e seus homólogos heterogêneos, foram empregados na reação de transesterificação do acetato de etila com metanol, em diferentes condições reacionais, a fim de avaliar a atividade catalítica.

Desta forma, para os complexos de Sn(IV) homogêneos e para o NaOH, os testes catalíticos foram realizados usando diferentes razões molares (acetato de etila: metanol: catalisador de 1:1:0,005 e de 1:5:0,005, respectivamente), enquanto que para os complexos de Sn(IV) ancorados em sílica a quantidade utilizada do sólido na reação foi em consideração o teor de Sn obtido por ICP OES, logo a razão molar empregada foi acetato de etila:metanol:Sn 1:5:0,005, o que equivale a 0,24 % de Sn no meio reacional.

A Tabela 4 apresenta a quantidade de catalisador heterogêneo (% m/m) e massa (g) utilizada na reação de transesterificação do acetato de etila.

Tabela 4 – Quantidade de catalisador heterogêneo em (% m/m) e massa (g) utilizado na reação de transesterificação.

Catalisador	% m/m*	m (g)**
Si _r -DMTDU	1,9	0,061
Si _r -TBTU	3,6	0,146
Si-TBTM	3,1	0,099
Si-DBTDM	1,4	0,042

Fonte: Autora, 2016.

Nota: *porcentagem em massa da quantidade de catalisador em relação à massa total dos reagentes; **quantidade da massa em gramas do catalisador.

O acetato de etila (1,2 mL) foi transesterificado na presença do metanol (0,5 mL ou 2,5 mL, dependendo da razão molar) e dos catalisadores com agitação magnética em vidros tipo *vials* com capacidade de 4 mL. A temperatura empregada foi de 120°C e os tempos reacionais variaram de 15 em 15 min na primeira hora de

reação e após 1 h as reações foram realizadas no intervalo de 1 hora até completar 6 h. O produto obtido na reação foi analisado por cromatografia gasosa (CG).

Desse modo, avaliou-se a atividade dos catalisadores nos sistemas reacionais através da conversão do acetato de etila em acetato de metila no final de cada reação.

4.4.2 Testes de reuso

Para avaliar a estabilidade catalítica dos compostos heterogeneizados, utilizou-se as mesmas condições reacionais usadas no teste catalítico, porém, após 2 h de reação. Para tanto, em cada ciclo, o sólido foi separado do sobrenadante e lavado 3 vezes com metanol e colocado na estufa a 80°C por 1h, para ser reutilizado em um novo ciclo reacional. A temperatura empregada em cada ciclo foi de 120 °C, razão molar de acetato de etila:metanol:Sn 1:5:0,005 e tempo reacional de 2 h. No total foram feitos 10 ciclos reacionais.

4.4.3 Testes de lixiviação

O sobrenadante obtido em cada ciclo reacional foi filtrado com ajuda de um filtro Millipore Millex – HV hydrophilic 0,45 µm, colocado novamente no vidro tipo *vial*, nas mesmas condições de temperatura e tempo utilizadas anteriormente nos testes de reuso (120 °C e tempo reacional de 2 h).

4.5 Procedimentos analíticos

4.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho médio

Os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos na região de 1400 a 400 cm^{-1} , num espectrofotômetro da marca VARIAN 660-IR, utilizando o método de transmissão com um porta amostra da PIKE e janela de KBr, resultando da média de 64 varreduras numa resolução de 4 cm^{-1} (SANDESH et al., 2016).

4.5.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H

Os espectros de ressonância magnética nuclear dos complexos DMTDU e TBTU foram analisados a 20 °C em espectrômetro Bruker AVANCE operando a 600 MHz na frequência do hidrogênio. O clorofórmio deuterado foi usado para o chaveamento do campo magnético (“lock”). A RMN ^1H foi realizada com 16 pulsos, o tempo de aquisição = 2,72 s, largura espectral = 16 ppm, tamanho do fid = 32 K, largura de pulso (P1) de 30° (10,5 μs) e atraso de relaxação (delay-d1) de 2 s (DA SILVA et al., 2015).

4.5.3 Fisissorção de nitrogênio, determinação da área superficial dos catalisadores pelo método de BET e distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH.

Inicialmente a sílica e os catalisadores foram desgaseificados a 100 °C sob vácuo por 4 h. Em seguida, foram caracterizados através de isotermas de adsorção-desorção de N_2 obtidas na temperatura do nitrogênio líquido em um instrumento automático de fisissorção (Nova 2200e, Quantachrome Instruments). Os valores de áreas superficiais específicas foram calculados a partir do ramo de adsorção conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller (BET), as distribuições do diâmetro médio dos poros foram obtidas conforme o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

4.5.4 Análise termogravimétrica

A análise Termogravimétrica foi realizada no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) na Universidade Federal de Alagoas (UFAL) em um aparelho Termobalança Shimadzu, modelo DTG-60H, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de gás de 20 mL min⁻¹, faixa de aquecimento de 25 – 800 °C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ (CHAKRABARTI et al., 2011).

4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão

Os catalisadores foram caracterizados através de microscopia eletrônica de varredura e transmissão instalados no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), em Pernambuco.

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no instrumento FEI, Quanta 200 FEG. Inicialmente as amostras foram metalizadas e em seguida registradas as imagens de MEV, assim como, submetidas à microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para mapeamento do Sn.

A Microscopia eletrônica de transmissão foi feita em um instrumento FEI, Tecnai 20, onde as amostras foram dispersas em isopropanol e gotejadas em grids (holey carbono films) (CHAKRABARTI et al., 2011).

4.5.6 Determinação do teor de estanho total por espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

As análises foram realizadas no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos. As digestões das amostras foram feitas utilizando uma mistura de HNO₃:HF:H₂O₂ 30 % na proporção 1:2:0,5, no tempo de 1 h e aquecimento a 100 °C em frascos fechados, em bloco digestor. Os valores do teor de estanho total foram expressos em partes por milhão (ppm (mg/kg)) (BAKIRCIOGLU, 2011).

4.5.7 Determinação da conversão do acetato de etila por cromatografia gasosa

Os produtos obtidos a partir das reações de transesterificação foram analisados por cromatografia gasosa (CG) em um equipamento Varian CP 3800 GC, com injetor capilar operando a 150 °C, razão de split 200:1. O volume de amostra injetado foi de 1 µL. Foi empregada uma coluna capilar Rtx-1 (Restek), com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e filme com 3 µm de espessura. A temperatura da coluna foi de 50 °C. O equipamento estava equipado com um detector de ionização de chama (FID) operando a 150 °C. O gás de arraste empregado foi H₂ de alta pureza (99,95 %). Este método foi adaptado da metodologia descrita na literatura por Marciniuk et al. (2014). O Anexo 1 apresenta um cromatograma típico da reação de transesterificação do acetato de etila com metanol. E a conversão do acetato de etila em acetato de metila (X_{AE}) foi calculada de acordo com a Equação 4 (MARCINIUK et al., 2014).

$$X_{AE} = \frac{\left(\frac{A_{AM}}{MM_{AM}}\right)}{\left[\left(\frac{A_{AE}}{MM_{AE}}\right) + \left(\frac{A_{AM}}{MM_{AM}}\right)\right]} \quad (4)$$

Onde:

A_{AM} = Área do pico referente ao acetato de metila

A_{AE} = Área do pico referente ao acetato de etila

MM_{AM} = Massa molar referente ao acetato de metila

MM_{AE} = Massa molar referente ao acetato de etila

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão discutidas as caracterizações dos catalisadores homogêneos e heterogêneos, bem como as suas atividades catalíticas na reação de transesterificação do acetato de etila empregando metanol como agente de alcoólise.

5.1 Síntese e caracterização do sal de sódio ($C_{11}H_{19}O_2Na$) e dos complexos: dimetildiundec-10-enoato de estanho (DMTDU) e tributilundec-10-enoato de estanho (TBTU).

Inicialmente, para a síntese dos complexos a base de Sn(IV), foi necessário a obtenção do sal de sódio ($C_{11}H_{19}O_2Na$), como já descrito anteriormente. O material obtido apresentou-se como um pó branco (F.M.: $C_{11}H_{19}NaO_2$; M.M.: 206,26 g/mol). O rendimento foi de aproximadamente 99 % e os espectros de infravermelho médio do ácido undecilênico e do undecilenato de sódio estão apresentados na Figura 6.

Analisando o espectro do ácido undecilênico (Figura 6), verifica-se que este composto possui carbonos sp^3 e sp^2 , além da presença de ligação OH de carboxila. A última banda de absorção está relacionada à deformação angular tipo balanço, observada para substâncias com cadeia com número superior a quatro grupos metilênicos.

No espectro do undecilenato de sódio (Figura 6), em comparação ao espectro do ácido undecilênico, as bandas de absorção relacionadas à cadeia alifática e à insaturação terminal continuam presentes, entretanto não se observam mais as bandas de absorção de OH da carboxila, na região de $3408-2399\text{ cm}^{-1}$, dando evidências da formação do sal.

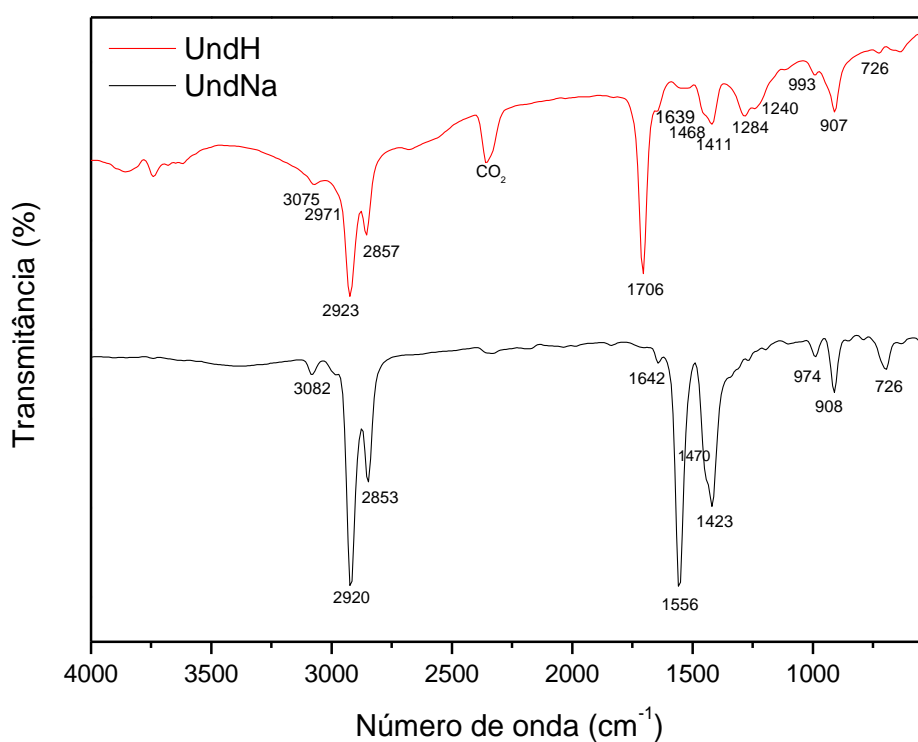
A Tabela 5 apresenta as principais bandas de vibrações observadas nos espectros das Figuras 6 e 7, e atribuídas conforme indicações da literatura (NAKAMOTO, 1997; BARBOSA, 2007).

Tabela 5 - Principais bandas de vibrações observadas para o UndH, UndNa, DMTDU e TBTU.

Atribuições	Bandas (cm ⁻¹)			
	UndH	UndNa	DMTDU	TBTU
v OH, alargada	3408-2399	-	-	-
v =CH	3075 e 2971	3082	3067	3067
v as/s CH e CH ₂	2923 e 2857	2920 e 2853	2923 e 2856	2962 e 2923
v C=O	1706	1423	1725	2856
v C=C	1639	1642	1639	1638
δ CH ₂	1468	1470	1475	1455
combinação v _{as} CO e δ OH	1411	-	-	-
as/s COO	-	1423	1570 e 1388	1398 – 1552
v _s CO	1284 e 1240	-	-	-
γ =CH	993 e 907	974 e 908	995 e 900	985 e 909
ρ CH ₂	726	726	727	707
v as/s Sn-C	-	-	640 e 573	669 e 602
v Sn-O	-	-	515	515

Fonte: Autora, 2016.

Figura 6 - Espectro no infravermelho médio do ácido undecilênico e do undecilenato de sódio.

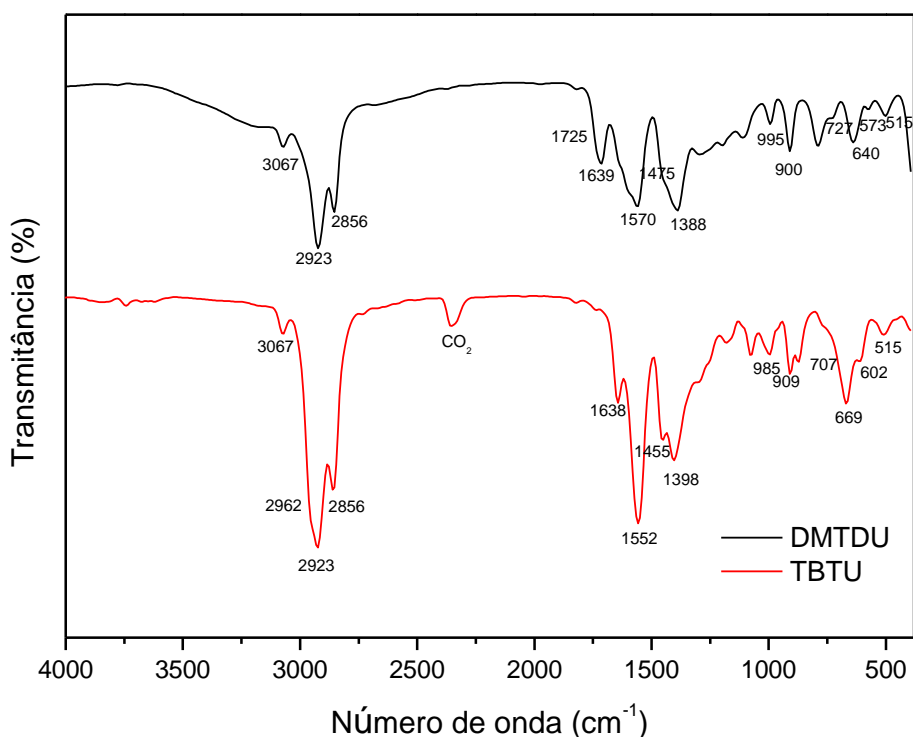


Fonte: Autora, 2016.

A síntese do DMTDU, obtido a partir do sal de sódio ($C_{11}H_{19}O_2Na$) e do dicloro dimetil estanho ($(CH_3)_2SnCl_2$), foi realizada conforme descrito anteriormente na seção 4.2.2. Após esta síntese, o composto obtido apresentou-se como um líquido de coloração amarelo (F.M.: $C_{24}H_{44}O_4Sn$; M.M.: 515,31 g/mol). O rendimento foi de aproximadamente 75%. O complexo foi analisado na região do infravermelho médio e RMN 1H e os espectros estão apresentados nas Figuras 7 e 8, respectivamente.

O composto TBTU obtido conforme descrito anteriormente na seção 4.2.3, apresentou-se como um líquido amarelo claro. O rendimento foi de aproximadamente 60 %. (F.M.: $C_{23}H_{46}O_2Sn$; M.M.: 473,32 g/mol). As Figuras 7 e 9 mostram os espectros de Infravermelho e RMN 1H , respectivamente.

Figura 7 - Espectro no infravermelho médio do DMTDU e TBTU.



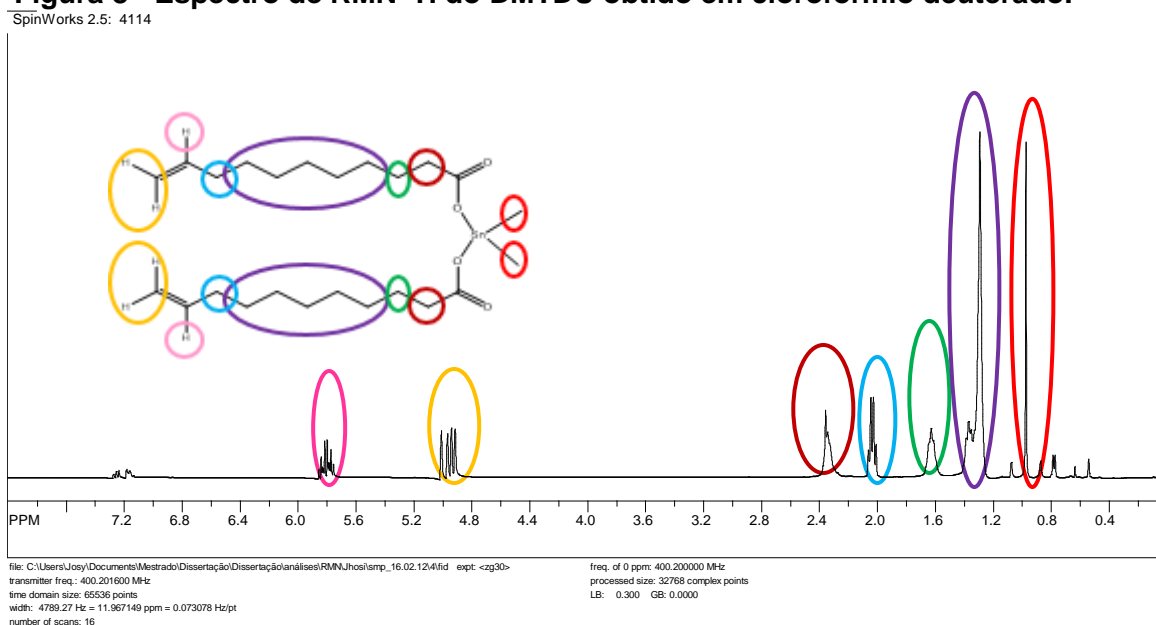
Fonte: Autora, 2016.

De acordo com a Figura 7, que mostra o espectro obtido na região do infravermelho médio do DMTDU, observa-se que as bandas de absorção relacionadas ao undecilenato permanecem (com pequenas mudanças nos valores de números de onda), entretanto se observam novas bandas derivadas do estiramento das ligações Sn-C e Sn-O, 640 e 573 cm^{-1} (ν as/s Sn-C) e 515 cm^{-1} (ν Sn-O).

Conforme apresentado na Figura 7, também se observam no espectro do infravermelho médio do complexo TBTU as bandas dos estiramentos do undecilenato, bem como as bandas de absorção dos estiramentos das ligações Sn-C e Sn-O.

No espectro de RMN ^1H do DMTDU (Figura 8), observa-se a presença de sinais típicos de olefinas terminais ($\delta = 5,81$ e $4,96\text{ ppm}$), os sinais dos hidrogênios metilênicos (com deslocamentos entre $\delta = 2,35$ e $1,31\text{ ppm}$) e o sinal das metilas ($\delta = 0,95\text{ ppm}$), este na proporção de 3:1 em relação ao hidrogênio ligado ao carbono CH sp^2 ($\delta = 5,81\text{ ppm}$), confirmando a formação deste complexo.

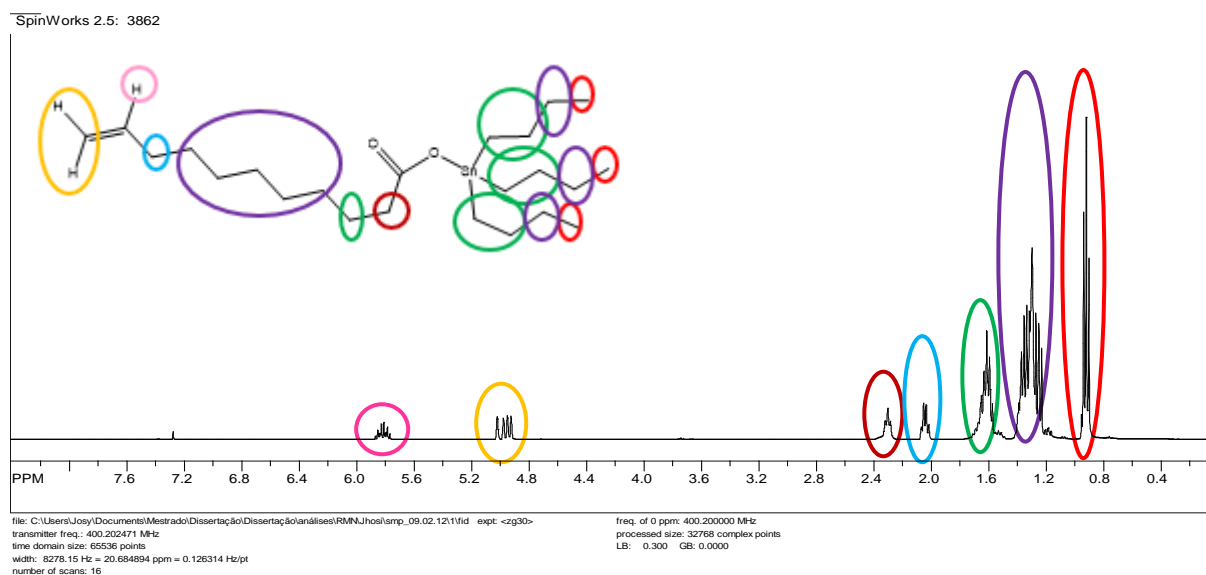
Figura 8 - Espectro de RMN ^1H do DMTDU obtido em clorofórmio deuterado.



Fonte: Autora, 2016.

No espectro do TBTU (Figura 9), verifica-se a presença de sinais típicos de olefinas terminais ($\delta = 5,78$ e $4,93$ ppm), os sinais dos hidrogênios metilênicos (com deslocamentos entre $\delta = 2,28$ e $1,28$ ppm) e o triplete das metilas do grupo butil ($\delta = 0,89$ ppm). A proporção é de 9:1 dos hidrogênios metílicos em relação ao hidrogênio ligado ao carbono CH sp^2 ($\delta = 5,78$ ppm), confirmando que houve a formação do complexo desejado.

Figura 9 - Espectro de RMN 1H do Tributilundec-10-enoato de estanho (TBTU) obtido em clorofórmio deuterado.



Fonte: Autora, 2016.

Os complexos tributil metóxido de Sn(IV) (TBTM) e dibutil dimetóxido de Sn(IV) (DBTDM), adquiridos comercialmente, foram utilizados como recebidos. O TBTM se apresenta como um líquido incolor e o DBTDM um líquido com coloração amarelo claro. Ambos foram manipulados em atmosfera de argônio.

5.2 Síntese e caracterização dos complexos de Sn(IV) suportados em Sílica

Sílica Gel 60 (Merck), com tamanho de partícula de 40-63 μm , foi utilizada como suporte para heterogeneização dos complexos moleculares a base de Sn(IV). Para tanto, duas técnicas foram empregadas para a ancoragem dos complexos de Sn(IV): uma que envolveu a modificação da sílica (Rota 1) e outra em que não houve necessidade dessa modificação (Rota 2). Os resultados de síntese e caracterização, para os catalisadores obtidos por essas duas rotas, serão apresentados a seguir.

Os sólidos $\text{Si}_f\text{-DMTDU}$ e $\text{Si}_f\text{-TBTU}$ obtidos pela Rota 1, apresentaram coloração amarelo claro e os sólidos Si-TBTM e Si-DBTDM obtidos pela Rota 2, apresentaram coloração branca, a mesma coloração observada para sílica in natura.

5.2.1 Determinação do teor de estanho

Os catalisadores heterogeneizados em sílica foram avaliados por ICP OES, a fim de determinar o teor de estanho presente. Na Tabela 6 são mostrados os resultados para os catalisadores $\text{Si}_f\text{-DMTDU}$, $\text{Si}_f\text{-TBTU}$, Si-TBTM e Si-DBTDM , confirmando a ancoragem dos complexos de estanho em sílica.

Tabela 6 - Teor de estanho, obtido por espectrometria de emissão óptica com plasma, dos catalisadores Si-DMTDU , Si-TBTU , Si-TBTM e Si-DBTDM .

<i>Catalisador</i>	<i>Teórico Sn (%)*</i>	<i>Experimental Sn (%)**</i>
<i>$\text{Si}_f\text{-DMTDU} - \text{Rota 1}$</i>	59,0	12,0
<i>$\text{Si}_f\text{-TBTU} - \text{Rota 1}$</i>	59,0	5,0
<i>$\text{Si-TBTM} - \text{Rota 2}$</i>	36,0	7,4
<i>$\text{Si-DBTDM} - \text{Rota 2}$</i>	36,0	17,3

Fonte: Autora, 2016.

Nota: * porcentagem em massa em função da quantidade utilizada de Sn em relação à massa da sílica na síntese; **porcentagem em massa de Sn obtida por ICP OES.

De acordo com os resultados obtidos por ICP OES apresentados na Tabela 6, pode-se perceber que todos os sólidos apresentaram uma alta cobertura de complexos de estanho(IV) na superfície da sílica, uma vez que foram detectados quantidades de Sn (%) consideráveis.

O Si-DBTDM apresentou maior quantidade de Sn comparado aos demais catalisadores heterogeneizados. Logo, pode-se sugerir que a metodologia de ancoragem do DBTDM na sílica, em que a funcionalização da sílica se faz por meio da ligação entre o oxigênio presente na sílica e o Sn do complexo DBTDM, foi quantitativamente mais efetiva que o processo de funcionalização da sílica via reação de hidrossililação da ligação dupla terminal do ligante undec-10-enoato presente no DMTDU e TBTU. Cabe salientar que se utilizou uma quantidade inferior de precursor homogêneo e, proporcionalmente, maiores teores de estanho ancorados, foram detectados.

Pode-se sugerir que tal comportamento esteja associado a maior reatividade dos grupos metóxi presentes no TBTM e DBTDM. No caso dos catalisadores Si_f-DMTDU e Si_f-TBTU que foram ancorados pela rota 1, vale ressaltar que sua ancoragem depende dos grupos SiH inseridos na superfície da sílica e da reação de hidrossililação. Logo, como tais reações não ocorrem em sua totalidade, um menor teor de Sn ancorado é obtido, em relação ao valor teórico.

Ao comparar o Si_f-DMTDU (Si_f-dimetildiundec-10-enoato de estanho) com o Si_f-TBTU (Si_f-tributilundec-10-enoato de estanho), percebe-se que o Si_f-DMTDU apresentou maior quantidade de Sn. Logo, pode-se sugerir que, no Si_f-DMTDU a presença de dois ligantes undec-10-enoato com duplas terminais aumenta a probabilidade de funcionalização da sílica com DMTDU, via reação de hidrossililação.

O mesmo efeito foi observado para o Si-DBTDM (Si-dibutildimetóxido de estanho) que apresentou maior quantidade de Sn comparado ao Si-TBTM, devido à presença de dois ligantes metóxidos.

5.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho médio

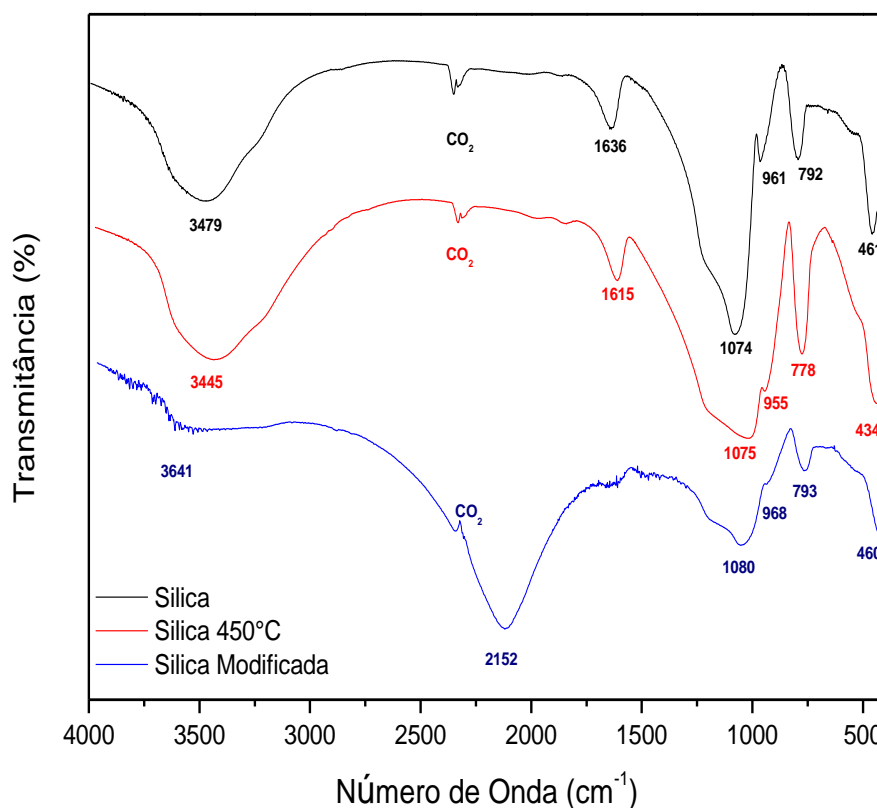
Os espectros obtidos na região do infravermelho médio da sílica, sílica tratada termicamente a 450 °C e da sílica modificada (Rota 1) estão apresentados na Figura 11.

Analisando o espectro da sílica (Figura 10), verifica-se a presença de bandas de absorção relacionadas às ligações entre silício-oxigênio-silício em 1074 cm^{-1} , silício-oxigênio em 792 cm^{-1} e oxigênio-silício-oxigênio em 461 cm^{-1} , uma banda larga atribuída à vibração de estiramento da ligação O-H em 3479 cm^{-1} , que indica a presença de grupos silanóis (Si-OH) e a banda de água superficial adsorvida em 1636 cm^{-1} atribuída ao modo de deformação da água, confirmando a presença dessas moléculas na superfície da sílica (RASSY, 2004).

Analisando o espectro da sílica tratada termicamente (Figura 10), observa-se a presença de bandas de absorção semelhantes às comentadas no espectro da sílica, em que as bandas de absorção relacionadas às ligações entre silício-oxigênio-silício, silício-oxigênio, oxigênio-silício-oxigênio e à vibração de estiramento da ligação O-H permanecem, porém com pequenos deslocamentos nos números de onda.

Comparando o espectro da sílica com o da sílica modificada com trimetoxissilano, observa-se que as bandas de absorção relacionadas à sílica permanecem (com pequenos deslocamentos nos números de onda), entretanto se observam a diminuição da intensidade da banda larga atribuída à vibração de estiramento da ligação O-H em 3641 cm^{-1} , que indica a presença de grupos silanóis (Si-OH) e o surgimento de uma banda intensa em 2152 cm^{-1} relacionada a ligações Si-H, evidenciando a modificação da sílica (RASSY, 2004).

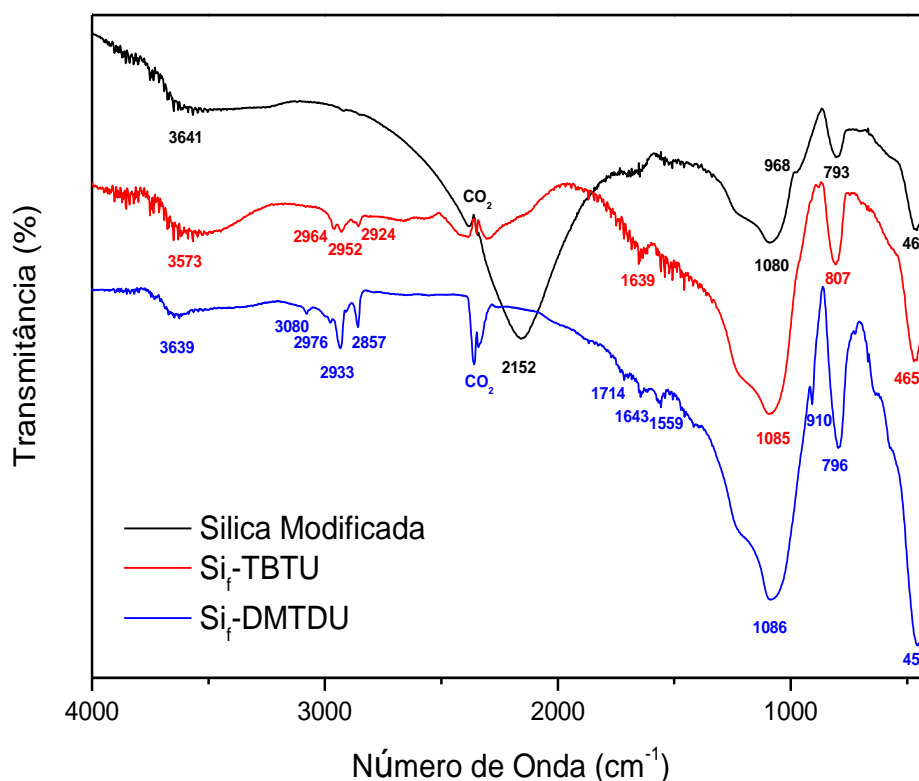
Figura 10 - Espectros no infravermelho médio da Sílica, da Sílica tratada termicamente a 450°C e da Sílica Modificada.



Fonte: Autora, 2016.

De acordo com a Figura 11, que apresenta o espectro na região do infravermelho médio do Si_r-DMTDU, observa-se que as bandas de absorção das ligações Si-O-Si, Si-OH, Si-O e O-Si-O relacionadas à sílica modificada permanecem (com pequenos deslocamentos nos números de onda), entretanto se observa a ausência da banda de absorção relacionada a ligação Si-H, em 2152 cm^{-1} , devido a funcionalização da sílica via reação de hidrossililação entre o hidrogênio da ligação Si-H e a ligação dupla terminal do ligante undec-10-enoato presente no DMTDU, e o aparecimento de novas bandas derivadas do estiramento das ligações [ν =CH] 3080 cm^{-1} ; [ν_{as} CH₃] 2976 cm^{-1} ; [ν as/s CH e CH₂] 2933 e 2857 cm^{-1} ; [ν C=O] 1714 cm^{-1} ; [ν C=C] 1643 cm^{-1} ; [as/s COO] 1559 cm^{-1} , comprovando a ancoragem do DMTDU em sílica.

Figura 11 - Espectros no infravermelho médio da Sílica Modificada e dos catalisadores Si_f-TBTU e Si_f-DMTDU.

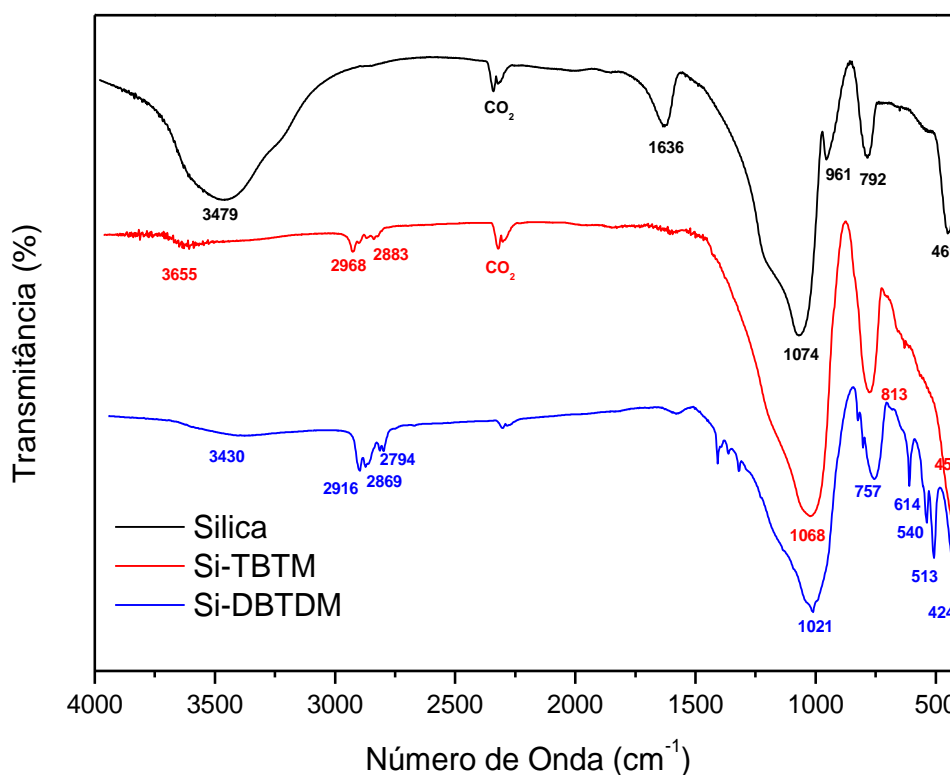


Fonte: Autora, 2016.

Analisando o espectro no infravermelho médio do Si_f-TBTU (Figura 11) observa-se a presença de bandas de vibrações semelhantes às observadas no espectro do Si_f-DMTDU, com pequenas mudanças nos valores de números de onda. Entretanto, pode-se sugerir que devido à baixa concentração de tributilundec-10-enoato de Sn na superfície da sílica, as bandas de menor intensidade observadas no Si_f-DMTDU, não foram absorvidas na região do infravermelho para o Si_f-TBTU.

Para os complexos obtidos pela Rota 2, a análise dos espectros no infravermelho são apresentados na Figura 12. No caso do Si-DBTDM, observa-se a presença de bandas de vibrações semelhantes às observadas no espectro da sílica, entretanto se observa a ausência da banda de absorção relacionada a ligação Si-H₂O, em 1636 cm⁻¹, e o aparecimento de novas bandas derivadas do estiramento das ligações; [ν_{as} CH₃] 2916 cm⁻¹; [ν_{as/s} CH e CH₂] 2869 e 2794cm⁻¹; [ν_{as/s} Sn-C] 614 e 540 cm⁻¹; [ν Sn-O] 513 cm⁻¹; comprovando a ancoragem do DBTDM em sílica.

Figura 12 - Espectros no infravermelho médio da Sílica, e dos catalisadores Si-TBTM e Si-DBTDM.



Fonte: Autora, 2016.

Analisando o espectro no infravermelho médio do Si-TBTM (Figura 12) observa-se bandas de vibrações semelhantes às observadas no espectro do Si-DBTDM, com pequenas mudanças nos valores de números de onda. Entretanto, pode-se sugerir que devido à baixa concentração do TBTM na superfície da sílica, as bandas de menor intensidade observadas no Si-DBTDM, não foram absorvidas na região do infravermelho para o Si-TBTM.

A Tabela 7 apresenta as principais bandas de vibrações observadas nos espectros dos quatro catalisadores (Figuras 11, 12 e 13) e atribuídas conforme indicações da literatura (NAKAMOTO, 1997; RASSY, 2004).

Tabela 7 - Principais bandas de vibrações observadas para a sílica, sílica tratada termicamente a 450 °C, sílica modificada e para os catalisadores Si_f-DMTDU, Si_f-TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM.

Atribuições	Bandas (cm ⁻¹)						
	Sílica	Sílica 450 °C	Sílica Modificada	Si _f -DMTDU	Si _f -TBTU	Si-TBTM	Si-DBTDM
Si-OH	3479 e 961	3445 e 955	3641 e 968	3639 e 910	3575	3655	3430
Si-O-Si	1074	1075	1080	1086	1085	1068	1021
Si-O	792	778	793	796	807	813	757
O-Si-O	461	434	460	456	465	456	424
Si-H	-	-	2152	-	-	-	-
Si-H ₂ O	1636	1615	-	-	-	-	-
v =CH	-	-	-	3080	-	-	-
v as CH ₃	-	-	-	2976	2964	2968	2916
v as/s CH e CH ₂	-	-	-	2933 e 2857	2924 e 2952	2883	2869 e 2794
v C=O	-	-	-	1714	-	-	-
v C=C	-	-	-	1643	1639	-	-
as/s COO	-	-	-	1559	-	-	-
v as/s Sn-C	-	-	-	-	-	-	614 e 540
v Sn-O	-	-	-	-	-	-	513

Fonte: Autora, 2016.

5.2.3 Termogravimetria

A sílica *in natura* e a sílica modificada com trimetoxissilano, foram estudadas através da termogravimetria, bem como os sólidos obtidos pelas Rotas 1 e 2. Os termogramas de perda de massa estão apresentados no Anexo 2.

De acordo com a Tabela 8 e os termogramas em anexo, verificou-se, para a sílica, perda de massa de aproximadamente 6 % em torno de 30 a 150°C, de aproximadamente 1 % no mesmo intervalo de temperatura para a sílica tratada

termicamente a 450 °C e de aproximadamente 5 % para a sílica modificada com trimetoxissilano no intervalo de temperatura em torno de 30 a 189 °C.

Esta perda de massa pode ser atribuída à água fisicamente adsorvida, o que sugere que o tratamento da sílica a 450 °C foi eficiente para remover a água fisicamente adsorvida, uma vez que apresentou perda de massa de apenas 1 %.

A partir de aproximadamente 200 °C, a perda de massa foi de 4 % para a sílica, 3 % para a sílica tratada termicamente e 3 % para a sílica modificada, e tal perda de massa pode ser atribuída à condensação de grupos silanol (QIU *et al*, 2007).

Logo, a perda de massa total para a sílica, sílica tratada termicamente a 450 °C e sílica modificada com trimetoxissilano foi de 10, 4 e 8 % respectivamente (Tabela 8).

Tabela 8 - Percentual de perda de massa total para a sílica, sílica tratada e sílica tratada termicamente.

	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Perda de Massa Total (%)
Sílica	30 a 154	6	10
	A partir de 154	4	
Sílica Tratada	30 a 136	1	4
	A partir de 136	3	
Sílica Modificada	30 a 189	5	8
	A partir de 189	3	

Fonte: Autora, 2016.

Segundo Ciola (2006), a sílica tem uma concentração da ordem de 100 hidroxilas por 100 angstroms quadrados e o tratamento térmico serve para alterar a sua atividade. Em temperaturas entre 200 e 400 °C ela perde água por desidratação dos grupos silanol a siloxana, porém o tratamento abaixo de 200 °C serve somente para secá-la, o que altera profundamente, também a sua capacidade de adsorção. A sílica gel convenientemente ativada a 200 °C adsorve rapidamente água quando exposta a atmosfera (CIOLA, 2006).

A Tabela 9 apresenta o percentual de perda de massa dos catalisadores heterogêneos Si_r-DMTDU, Si_r-TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM.

Tabela 9 - Percentual de perda de massa total para os catalisadores Si_r-DMTDU, Si_r-TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM.

Catalisadores Heterogêneos	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Perda de Massa Total (%)
Si_r-DMTDU – Rota 1 (12 % Sn)	30 a 150	2	12
	169 a 526	7	
	526 a 611	2	
	A partir de 611	1	
Si_r-TBTU – Rota 1 (5 % Sn)	30 a 132	2	14
	132 a 317	5	
	317 a 377	2	
	377 a 490	4	
	A partir de 490	1	
Si-TBTM – Rota 2 (7,4 % Sn)	30 a 132	1	11
	132 a 263	4	
	263 a 361	3	
	361 a 414	1	
	414 a 512	1	
	A partir de 512	1	
Si-DBTDM – Rota 2 (17,3 % Sn)	30 a 132	1	18
	132 a 274	5	
	274 a 371	7	
	371 a 517	4	
	A partir de 517	1	

Fonte: Autora, 2016.

De acordo com os termogramas (Anexo 2) e com a Tabela 9, pode-se observar uma perda de massa significativa após 150 °C para todos os catalisadores heterogêneos, pois apresentaram maior perda de massa comparados com a sílica que apresentou apenas 4 %, como já apresentado na Tabela 8. Tal perda de massa pode ser atribuída à condensação de grupos silanol e a compostos orgânicos presentes nos sólidos, confirmando a presença de complexos de estanho ancorados na sílica.

A maior perda de massa observada para o catalisador Si-DBTDM, pode estar relacionada a maior quantidade, de moléculas do referido complexo, ancorada na sílica. Os demais catalisadores apresentaram perdas de massa semelhantes, independente do teor de estanho. Vale ressaltar que para todos os catalisadores existem grupos silanol livres, logo pode-se sugerir que a presença dos grupos silanol pode ter contribuído com a perda de massa a partir de 250 °C.

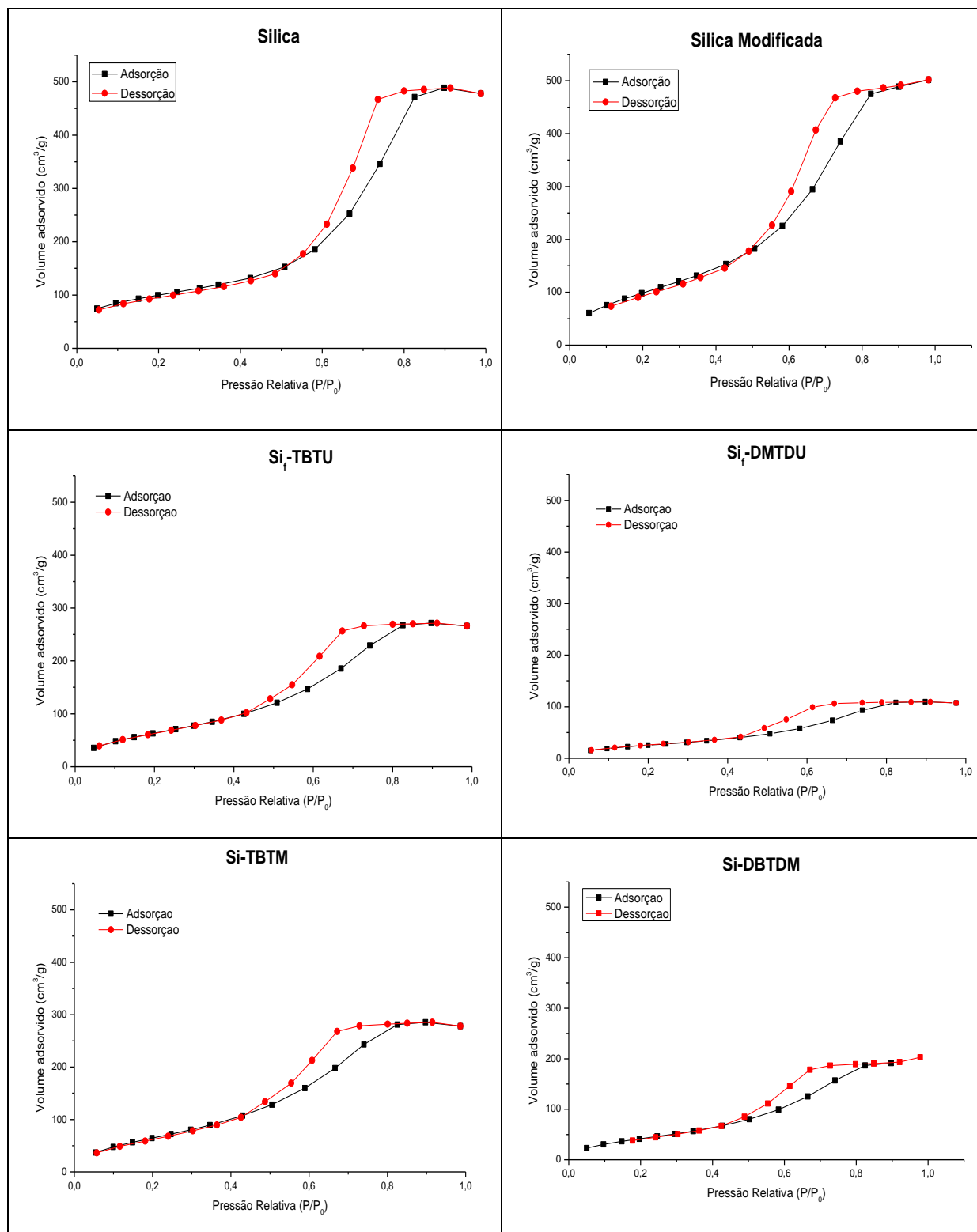
5.2.4 Fisissorção de nitrogênio, determinação da área superficial dos catalisadores pelo método de BET e determinação das distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH.

As isotermas completas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas pela análise da sílica, da sílica modificada e dos catalisadores Si_r-DMTDU, Si_r-TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM são apresentadas na Figura 13.

De acordo com a Figura 13, percebe-se que após a ancoragem dos complexos de estanho na sílica, houve uma diminuição no volume de nitrogênio gasoso adsorvido.

A sílica, a sílica modificada e todos os catalisadores heterogêneos estudados apresentaram isotermas do tipo IV, típicas de sólidos mesoporosos, com poros razoavelmente grandes com medidas que podem se situar entre 20 e 500 Å. A histerese H2 sugere a presença de poros cilíndricos e abertos e/ou fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa” (TEIXEIRA, 2001).

Figura 13 - Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 da sílica, da sílica modificada e dos catalisadores Si_f -DMTDU, Si_f -TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM.



.Fonte: Autora, 2016.

A Tabela 10 apresenta os valores de área superficial específica, calculados pela equação de BET, e do volume de poros totais, calculados pela equação de BJH, da sílica e dos catalisadores heterogeneizados.

Tabela 10 - Área superficial específica calculada pela equação BET.

<i>Material</i>	<i>Área Superficial Específica (m²/g)</i>	<i>Volume de Poros Totais (cc/g)</i>
<i>Sílica</i>	324	0,8
<i>Sílica Modificada</i>	280	0,6
<i>Si_f-DMTDU</i>	103	0,2
<i>Si_f-TBTU</i>	258	0,4
<i>Si-TBTM</i>	271	0,5
<i>Si-DBTDM</i>	173	0,3

Fonte: Autora, 2016.

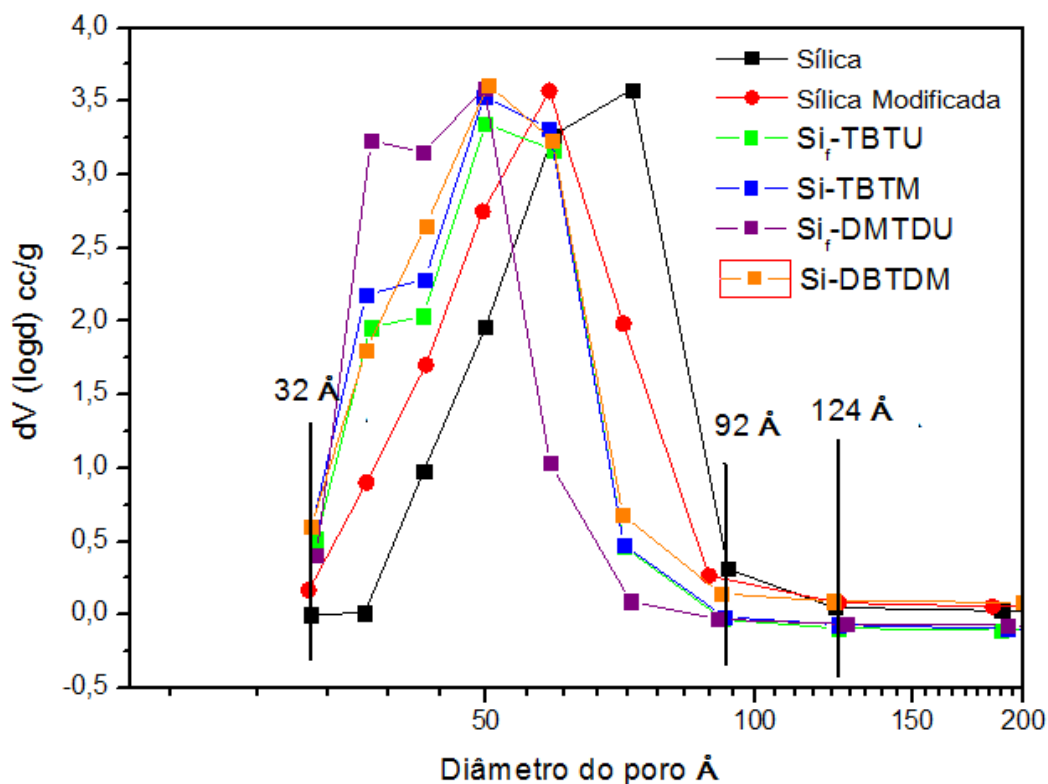
Analisando as áreas superficiais específicas e os volumes de poros da sílica, da sílica modificada e dos catalisadores heterogeneizados (Tabela 10), observa-se a diminuição tanto no valor da área superficial específica quanto no volume de poros totais, após a modificação da sílica com trimetoxissilano e após a ancoragem dos compostos de estanho na superfície da sílica.

Logo, pode-se sugerir que a diminuição nos valores da área superficial específica e do volume de poros deve-se ao recobrimento dos poros da superfície da sílica, com os grupos hidreto no caso da sílica modificada, e dos complexos de Sn(IV) no caso dos catalisadores heterogeneizados, impedindo dessa maneira a adsorção física, de moléculas de nitrogênio gasoso durante a medida da área (MOREIRA, 1992). Esses dados corroboram com a distribuição de diâmetros de poro (Figura 14), em que pode-se observar que a sílica e a sílica modificada apresentam distribuição de diâmetros de poros (entre 32 e 124 Å) maiores que os catalisadores ancorados (entre 32 e 92 Å).

Portanto, para os compostos Si_f-DMTDU (12 % de Sn) e Si_f-TBTU (5 % de Sn), o aumento do percentual de Sn na superfície da sílica ocasiona a diminuição da área superficial, indicando que uma quantidade maior de complexos de estanho encontra-se na superfície da sílica.

Ao comparar os catalisadores Si-TBTM (7,4 % de Sn) com o Si_r-TBTU (5 % de Sn), observa-se que mesmo com um maior percentual em Sn, o Si-TBTM apresenta uma área superficial superior. Esse aumento na área superficial deve-se ao tamanho da estrutura do complexo TBTM, que ao ser suportado em sílica, perde o seu ligante metóxido, restando apenas os três grupos butila ligados ao Sn, enquanto o TBTU, ao ser suportado em sílica, além dos três grupos butila, permanece com o ligante undec-10-enoato, dificultando assim, o acesso de moléculas de nitrogênio gasoso durante a medida da área, o que leva a diminuição da área superficial. O mesmo fato pode ser observado para o Si-DBTDM (17,3 % de Sn) que apresentou uma área superficial maior que o Si_r-DMTDU (12 % de Sn), mesmo apresentando uma maior quantidade (%) de estanho.

Figura 14 - Distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH da sílica, da sílica modificada e dos catalisadores Si_r-DMTDU, Si_r-TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM.



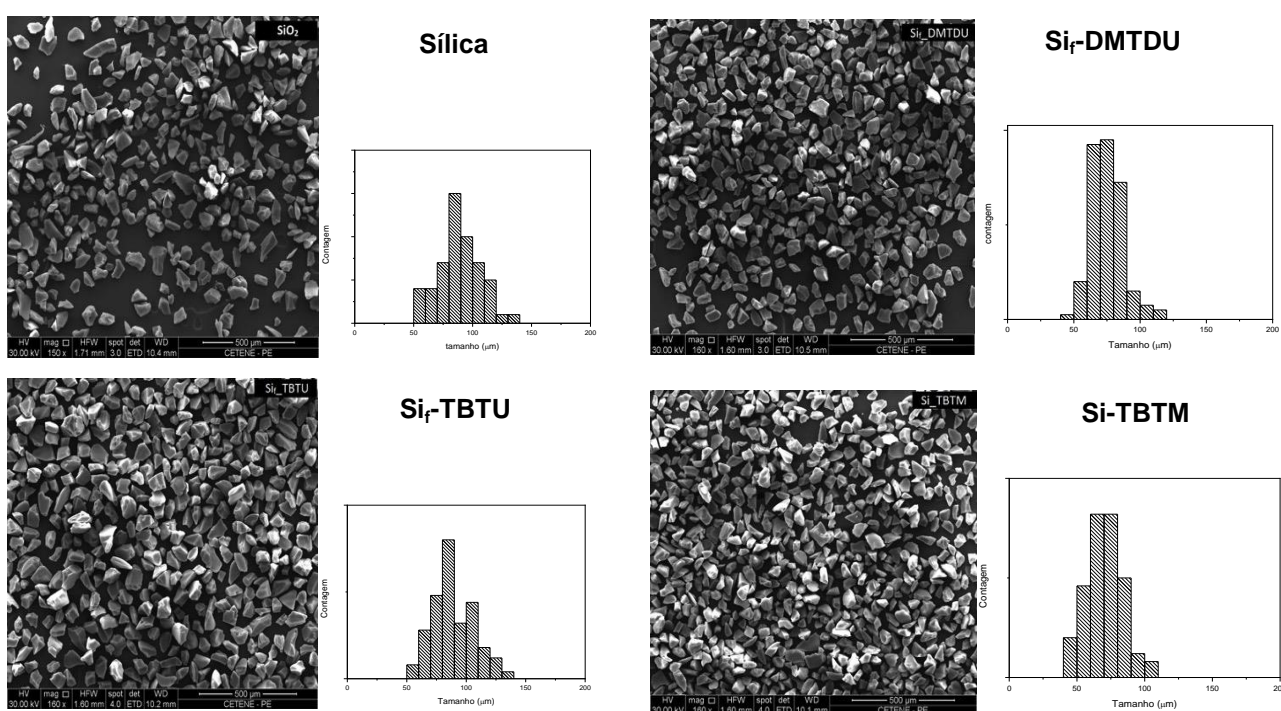
Fonte: Autora, 2016.

Nota: Resultados obtidos pelos dados da dessorção.

5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão

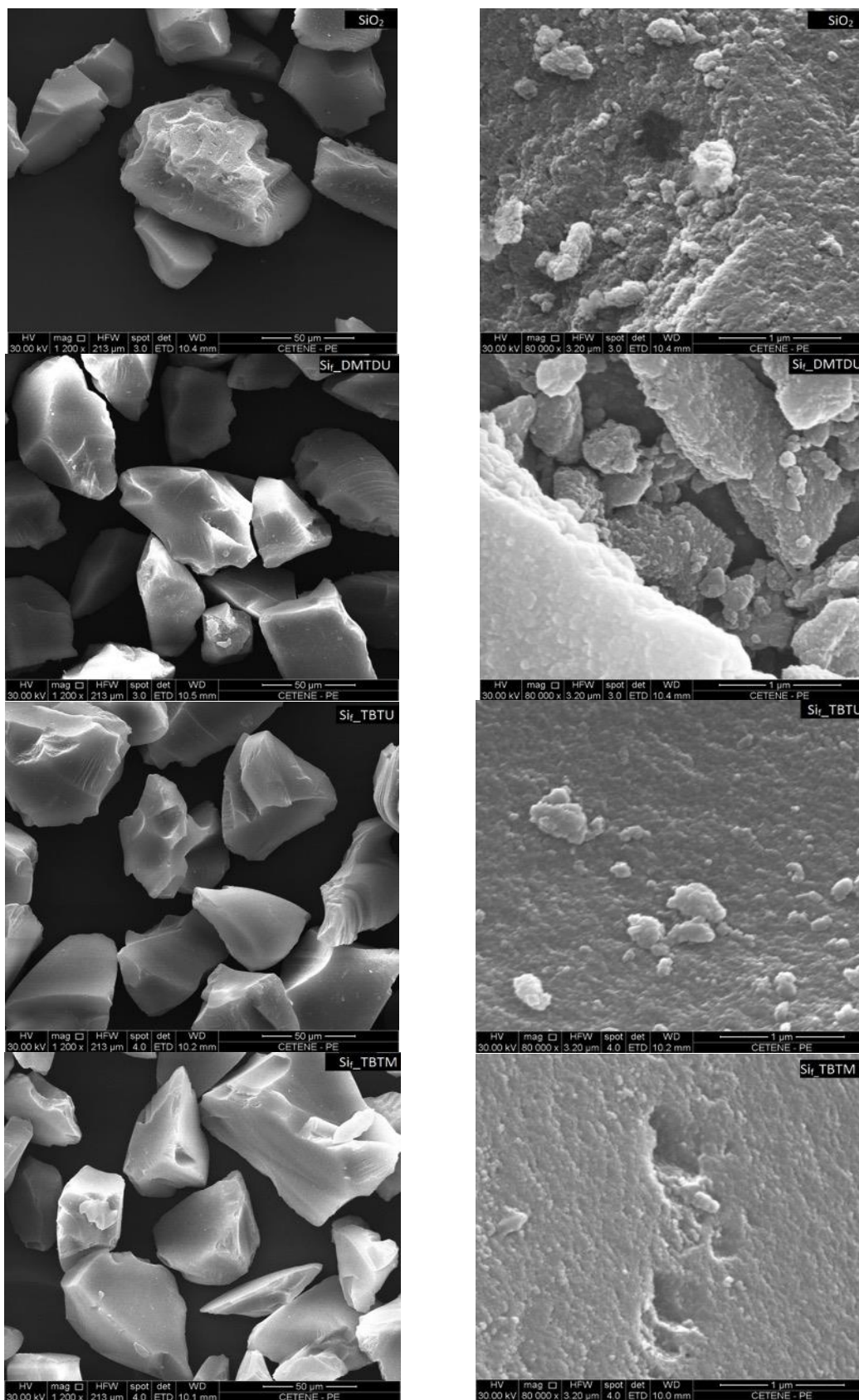
Os catalisadores heterogêneos Si_f-DMTDU, Si_f-TBTU e Si-TBTM e a sílica foram caracterizados por MEV e MET. Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, Figuras 15 e 16, observou-se que a metodologia utilizada para funcionalização da sílica e ancoragem dos complexos de Sn não provocaram mudanças significativas na forma e nem no tamanho dos grãos, os quais apresentaram formatos irregulares com tamanhos dos grãos entre 60-80 μm (histogramas).

Figura 15- Imagens de microscopia eletrônica de varredura e histograma do tamanho dos grãos da sílica e dos catalisadores Si_f-DMTDU, Si_f-TBTU e Si-TBTM.



Fonte: Autora, 2016.

Figura 16 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da sílica e dos catalisadores Si_r-DMTDU, Si_r-TBTU e Si-TBTM.

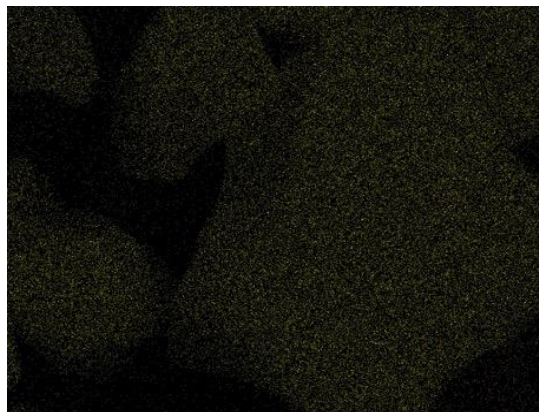
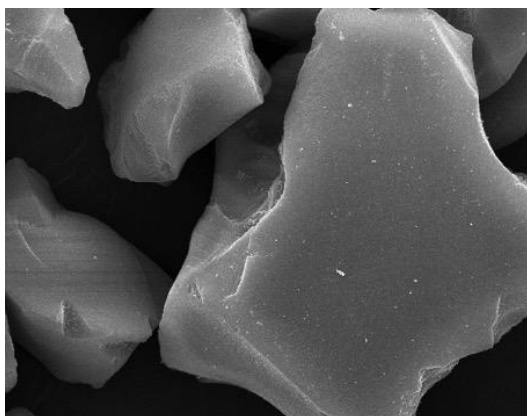


Fonte: Autora, 2016.

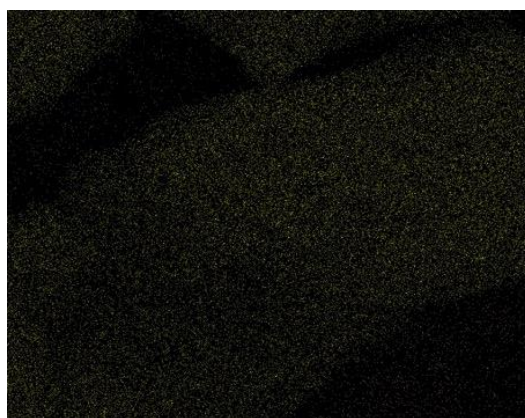
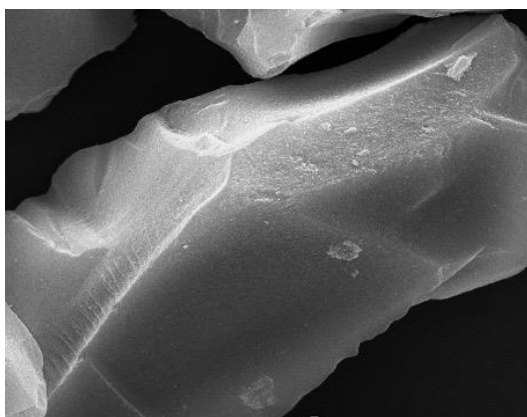
Na Figura 17, mapeamento, foi possível observar que os complexos de Sn encontram-se homogêneamente dispersos na superfície da sílica, uma vez que, o mapeamento mostrou Sn em toda a superfície dos grãos analisados.

Figura 17- Microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), mapeamento de Sn: Si_f-DMTDU, Si_f-TBTU e Si-TBTM.

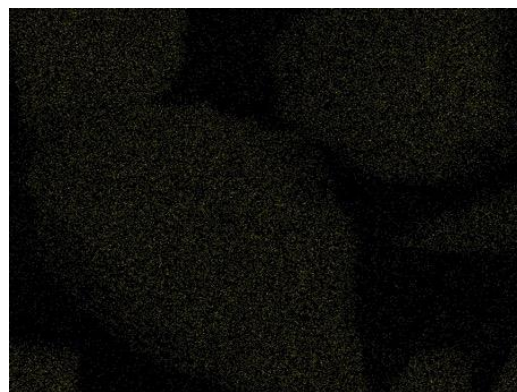
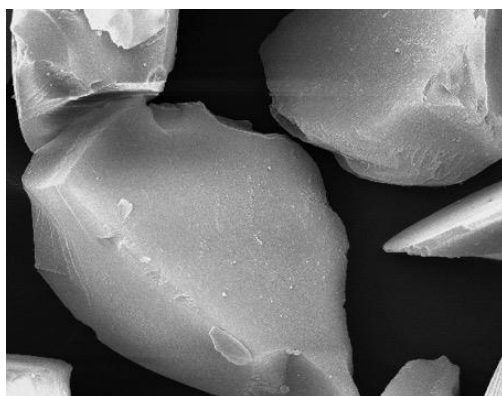
Si_f-DMTDU



Si_f-TBTU



Si-TBTM

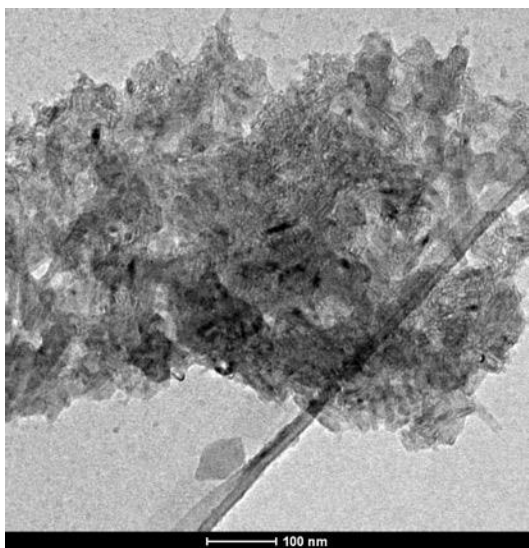


Fonte: Autora, 2016.

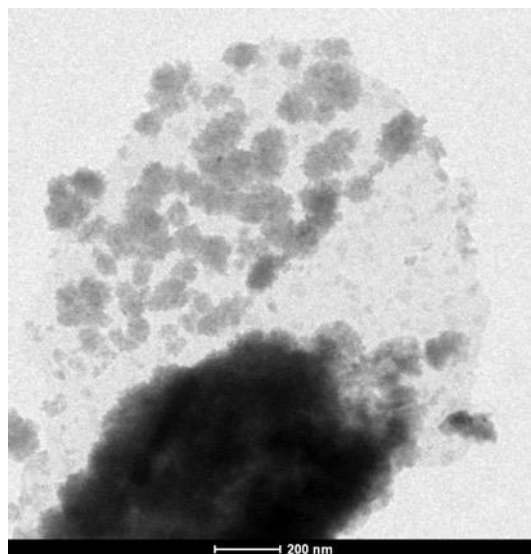
As imagens de microscopia eletrônica de transmissão, Figura 18, apresentaram aglomerados de sílica, os quais formam os grãos, observados nas imagens de MEV.

Figura 18 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da Sílica e dos catalisadores: Si_f-DMTDU, Si_f-TBTU e Si_f-TBTM.

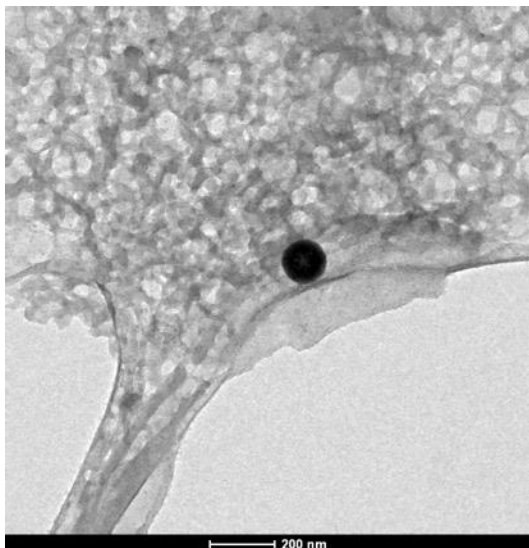
Sílica



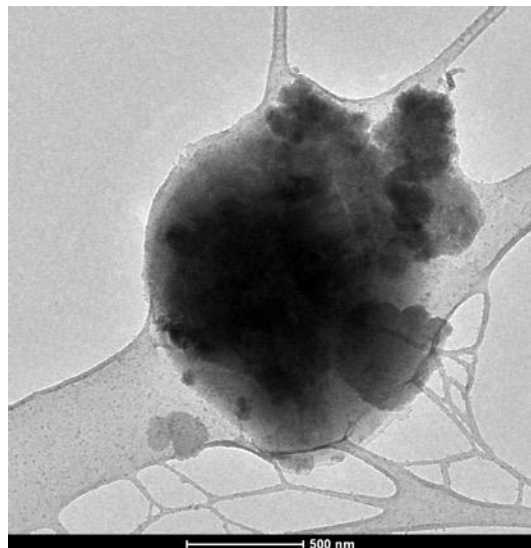
Si_f-DMTDU



Si_f-TBTU



Si - TBTM



Fonte: Autora, 2016.

5.3 Atividade catalítica dos compostos homogêneos a base de Sn(IV) na reação de transesterificação do acetato de etila

Os complexos a base de Sn(IV), estudados neste trabalho, foram avaliados em reações de metanólise do acetato de etila, para verificar a influência de sua natureza química nos rendimentos reacionais. Tal reação foi empregada, como já mencionado, porque é uma reação modelo para testar catalisadores, na qual se pode avaliar a atividade catalítica dos compostos em substrato mais simples (que os TAG) e utilizando menores quantidades de catalisador.

Inicialmente, os complexos DMTDU e TBTU, foram testados em duas condições reacionais: a primeira na razão molar de 1:1:0,005 (acetato de etila:metanol:catalisador) e a segunda de 1:5:0,005 (acetato de etila:metanol:catalisador), a fim de verificar a influência destes na transesterificação.

Como os melhores resultados foram obtidos na razão molar de 1:5:0,005 (acetato de etila:metanol:catalisador), os catalisadores TBTM e DBTDM foram testados nesta condição.

5.3.1 Avaliação da conversão do acetato de etila em função do tempo reacional.

Os catalisadores dimetildiundec-10-enoato de estanho (DMTDU), tributilundec-10-enoato de estanho (TBTU), tributil metóxido de Sn(IV) (TBTM) e dibutil dimetóxido de Sn(IV) (DBTDM) como também o hidróxido de sódio (NaOH), catalisador convencional utilizado em reação de transesterificação do óleo para produção de biodiesel, foram testados na transesterificação do acetato de etila, utilizando como razão molar 1:1:0,005 ou 1:5:0,005 (acetato de etila:metanol:catalisador), na temperatura de 120°C e em tempos reacionais que variaram de 15 minutos a 6 horas.

A Tabela 11 e o gráfico da Figura 19 apresentam a conversão do acetato de etila (%) obtidos com o emprego dos catalisadores DMTDU, TBTU, TBTM, DBTDM e NaOH. O objetivo nessa etapa foi de avaliar a influência dos ligantes presentes nos complexos de Sn sobre o rendimento reacional, bem como comparar a atividade dos catalisadores alternativos a base de estanho com o catalisador tradicional NaOH.

Além disso, avaliar a influência da razão molar (aumento do metanol na razão molar inicial) sobre a atividade catalítica na transesterificação do acetato de etila.

Tabela 11 – Conversão do acetato de etila (%) para os catalisadores DMTDU, TBTU, TBTM, DBTDM e NaOH em diferentes tempos reacionais.

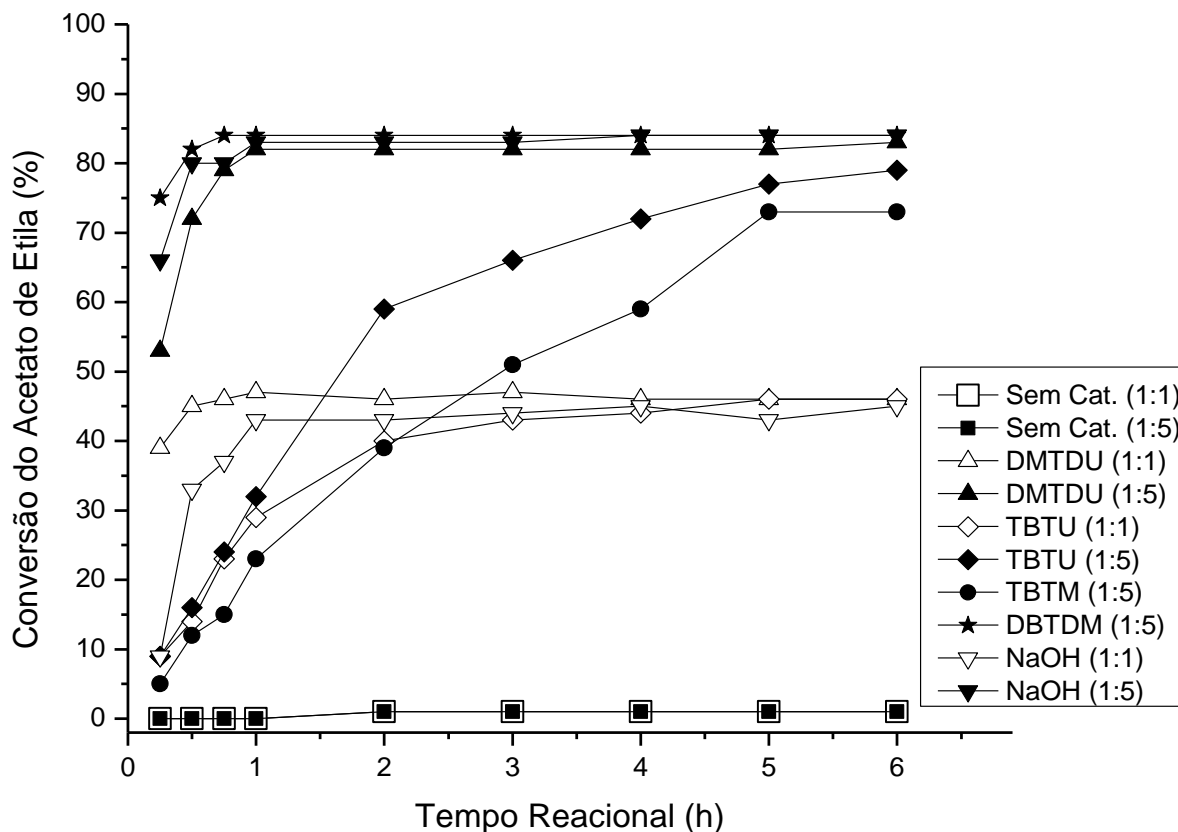
Conversão do Acetato de Etila (%)										
Tempo (h)	Sem Cat.		DMTDU		TBTU		TBTM	DBTDM	NaOH	
	Metanol:Acetato de Etila									
	1:1	1:5	1:1	1:5	1:1	1:5	1:5	1:5	1:1	1:5
0,25	0	0	39	53	9	9	5	75	9	66
0,50	0	0	45	72	14	16	12	82	33	80
0,75	0	0	46	79	23	24	15	84	37	80
1	0	0	47	82	29	32	23	84	43	83
2	1	1	46	82	40	59	39	84	43	83
3	1	1	47	82	43	66	51	84	44	83
4	1	1	46	82	44	72	59	84	45	84
5	1	1	46	82	46	77	73	84	43	84
6	1	1	46	83	46	79	73	84	45	84

Fonte: Autora, 2016.

Nota: Razão molar de Acetato de Etila:Metanol:Catalisador 1:1:0,005 (1:1) e 1:5:0,005 (1:5) e temperatura de 120 °C.

De acordo com a Tabela 11 e o gráfico da Figura 19, pode-se observar que nas condições reacionais empregadas, todos os complexos exibiram atividade catalítica e a conversão do acetato de etila (%) aumenta com o aumento do tempo reacional, nos primeiros 45 minutos de reação. Após 1 hora de reação, as reações atingiram o equilíbrio, havendo apenas pequenas variações na conversão. Porém o TBTU e o TBTM necessitaram de um tempo maior para atingir o equilíbrio reacional. Para as reações sem catalisador, a conversão foi irrelevante.

Figura 19 - Comparação da conversão do acetato de etila (%) em relação ao tempo reacional dos catalisadores DMTDU, TBTU, TBTM, DBTDM e NaOH empregando diferentes razões molares.



Fonte: Autora, 2016.

Nota: Razão molar de Acetato de Etila:Metanol:Catalisador 1:1:0,005 (1:1) e 1:5:0,005 (1:5) e temperatura de 120 °C.

Analisando as conversões obtidas na transesterificação do acetato de etila com metanol quando se empregou os catalisadores DMTDU e TBTU (Tabela 11, Figura 19), percebe-se que o complexo TBTU mostrou-se menos ativo frente ao complexo DMTDU, nas primeiras horas reacionais. Por exemplo, em 15 minutos de reação a conversão do acetato de etila foi de 9 % na razão molar (1:1), enquanto que, no mesmo tempo reacional e razão molar, o DMTDU levou a 39 % de conversão.

Logo, pode-se sugerir que, no TBTU a presença de três ligantes butila, que ocasionam um maior impedimento estérico de acesso ao centro metálico, faz com que esse complexo, necessite de um maior tempo reacional para exibir sua atividade

catalítica na reação de transesterificação, sendo o catalisador DMTDU mais vantajoso.

Nessas condições reacionais estudadas, pode-se perceber que, o comportamento catalítico exibido pelos complexos DMTDU, TBTU e pelo NaOH quando se aumentou a razão molar foi semelhante para aquelas reações com razão molar de 1:1:0,005 (acetato de etila:metanol:catalisador), porém em todos os catalisadores testados, as conversões do acetato de etila (%) sofrem influência positiva com o aumento do reagente metanol na razão molar inicial. Entretanto, a conversão, da reação de transesterificação sem catalisador, permaneceu constante nas diferentes razões molares.

Por exemplo, ao se empregar o catalisador DMTDU na transesterificação do acetato de etila, a maior conversão foi 83 % em 6 horas de reação na razão molar 1:5, enquanto que na razão molar 1:1, no mesmo tempo reacional, a conversão foi de 46 %. Cabe salientar que na razão molar 1:5, a menor conversão alcançada foi de 53 %, em apenas 15 minutos de reação, ou seja, um resultado superior ao obtido pela razão molar 1:1 em 6 horas de reação.

Ao se empregar o catalisador TBTU observa-se que conversões mais satisfatórias só foram alcançadas na razão molar mais elevada, como por exemplo, após 6 horas de reação, as conversões foram de 46 % e 79 %, nas razões molares de 1:1 e 1:5, respectivamente.

Vale ressaltar, que nas duas razões molares empregadas, após 1 h, as reações atingiram o equilíbrio, havendo pequenas oscilações na conversão, com exceção do TBTU que necessitou de um tempo maior para atingir o equilíbrio reacional, principalmente na razão molar 1:5.

De acordo com os resultados da Figura 19 pode-se observar que o efeito do aumento do metanol na razão molar é confirmado, ou seja, há um aumento significativo da conversão do acetato de etila. Segundo De Steene (2014), na transesterificação de acetato de etila um aumento do metanol na razão molar geralmente leva a uma maior conversão do acetato de etila em acetato de metila (DE STEENE, 2014), pois se sabe que o excesso de álcool desloca o equilíbrio reacional no sentido da formação dos produtos e conseqüentemente ocorre o aumento da produção de acetato de metila.

Analisando as conversões obtidas na transesterificação do acetato de etila com metanol quando se empregou os catalisadores TBTM e DBTDM (Tabela 11, Figura 19), percebe-se que o complexo TBTM mostrou-se menos ativo frente ao complexo DBTDM, em todos os tempos reacionais estudados. Por exemplo, em 15 minutos de reação a conversão do acetato de etila foi de 5 %, enquanto que, nas mesmas condições reacionais, o DBTDM levou a 75 % de conversão.

Logo, pode-se sugerir que a maior atividade catalítica exibida pelo DBTDM deve-se a presença de dois ligantes metóxidos, que ocasionam um menor impedimento estérico de acesso do substrato ao centro metálico, fazendo com que esse catalisador exiba maior atividade catalítica.

Ao comparar os catalisadores TBTU, que apresenta três ligantes butila e um undec-10-enoato, com o catalisador TBTM, que apresenta três butila e um metóxido, observa-se que o complexo TBTU exibiu maior atividade catalítica em todos os tempos reacionais, o que sugere, neste caso, uma forte influência do grupamento undec-10-enoato, levando a maiores conversões do acetato de etila.

Logo, a seguinte ordem de reatividade para os complexos de Sn pode ser estabelecida, independente da razão molar: DBTDM > DMTDU > TBTU > TBTM.

Comparando os catalisadores a base de estanho, DMTDU, TBTU, TBTM e DBTDM com o catalisador convencional, NaOH (Tabela 11, Figura 19), observa-se que para as reações realizadas em presença do catalisador DMTDU e DBTDM, após 2 h de reação, as conversões obtidas são comparáveis àquelas observadas na presença do NaOH. Tal observação demonstra o quanto os complexos a base de estanho são promissores frente aos catalisadores tradicionais, pois sua utilização, seja na forma homogênea ou heterogênea, minimiza as etapas de purificação dos produtos finais (MENDONÇA et al., 2009).

5.4 Atividade catalítica e estabilidade dos complexos de Sn(IV) ancorados em sílica na reação de transesterificação do acetato de etila

Os complexos a base de Sn(IV), DMTDU, TBTU, TBTM e DBTDM, foram heterogeneizados na superfície da sílica e avaliados em reações de transesterificação, a fim de verificar o comportamento e a atividade catalítica nas conversões reacionais.

5.4.1 Comparação entre o emprego de catalisadores homogêneos e heterogêneos

Os catalisadores heterogêneos, Si_f-DMTDU, Si_f-TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM, foram testados na transesterificação do acetato de etila, utilizando como razão molar 1:5:0,005 (acetato de etila:metanol:catalisador), em tempos reacionais que variaram de 15 minutos a 6 horas e temperatura de 120°C.

Os resultados estão apresentados na Tabela 12 e nos gráficos da Figura 20, em comparação àqueles obtidos para os seus análogos homogêneos, DMTDU, TBTU, TBTM e DBTDM, para quem os resultados já foram apresentados no item 5.3.1. O objetivo nessa etapa foi comparar os resultados das reações obtidos para os catalisadores heterogêneos com os catalisadores moleculares não suportados.

Os resultados da conversão do acetato de etila quando se empregou a sílica na reação de transesterificação, foram irrelevantes, confirmando que o suporte é inativo do ponto de vista catalítico.

De acordo com a Tabela 12 e os gráficos da Figura 20, pode-se observar que nas condições reacionais estudadas, todos os complexos exibiram atividade catalítica e a conversão do acetato de etila (%) aumenta com o aumento do tempo reacional, nos primeiros 45 minutos de reação. Após 2 h de reação, as reações atingiram o equilíbrio havendo pequenas variações na conversão. Porém o TBTU e os catalisadores heterogêneos necessitaram de um tempo maior para atingir o equilíbrio reacional.

Tabela 12 - Resultados da conversão do acetato de etila (%) em relação ao tempo reacional, para os catalisadores DMTDU, Si_r-DMTDU, TBTU, Si_r-TBTU, TBTM, Si-TBTM, DBTDM e Si-DBTDM e reação com sílica.

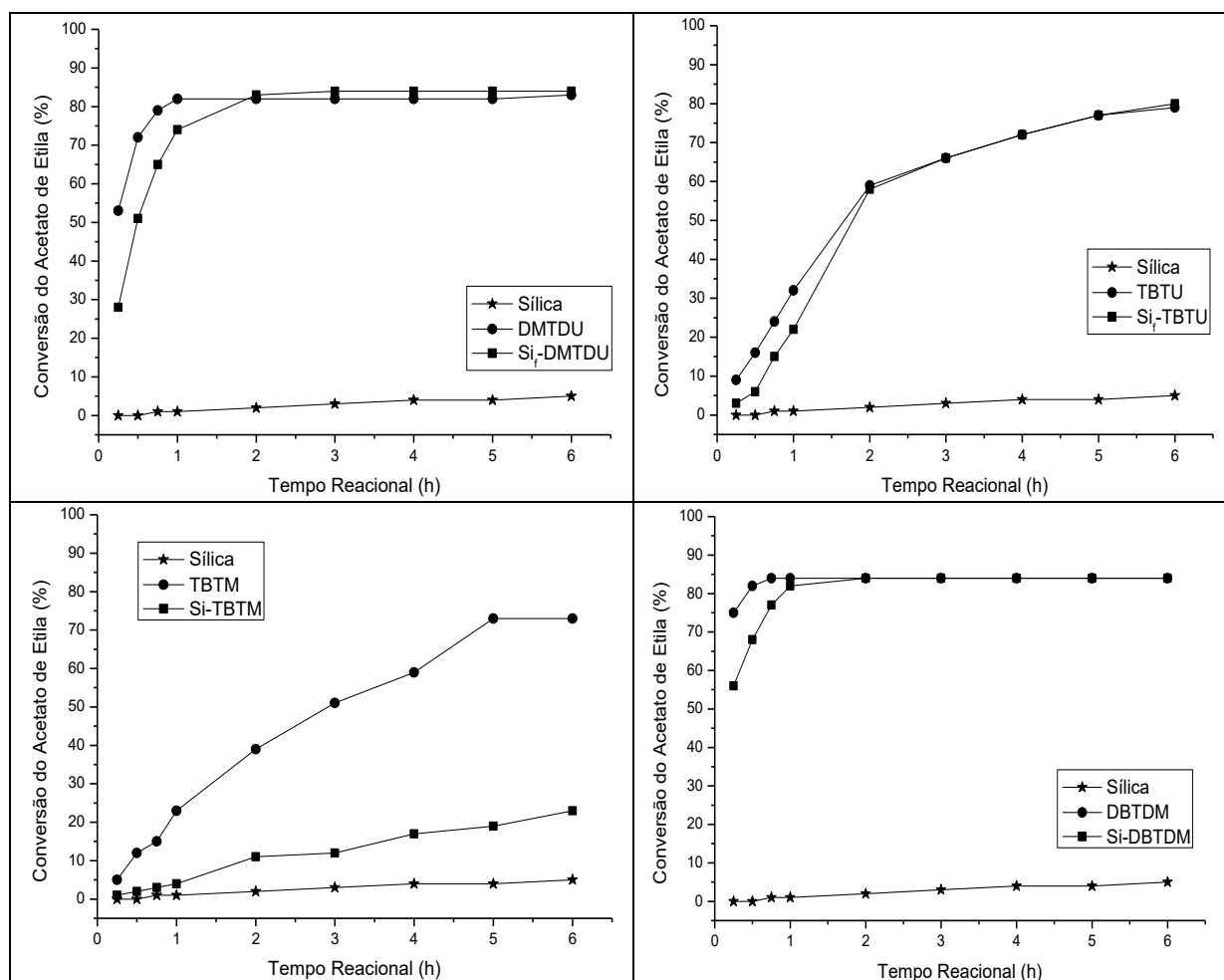
Conversão do Acetato de Etila (%)									
Tempo (h)	Sílica	DMTDU	Si _r -DMTDU	TBTU	Si _r -TBTU	TBTM	Si-TBTM	DBTDM	Si-DBTDM
0,25	0	53	28	9	3	5	1	75	56
0,50	0	72	51	16	6	12	2	82	68
0,75	1	79	65	24	15	15	3	84	77
1	1	82	74	32	22	23	4	84	82
2	2	82	83	59	58	39	11	84	84
3	3	82	84	66	66	51	12	84	84
4	4	82	84	72	72	59	17	84	84
5	4	82	84	77	77	73	19	84	84
6	5	83	84	79	80	73	23	84	84

Fonte: Autora, 2016.

Nota: Razão molar de Acetato de Etila:Metanol:Catalisador (1:5:0,005) e temperatura de 120 °C.

Analisando os gráficos da Figura 20, pode-se observar que nas condições reacionais estudadas, o catalisador DMTDU apresentou nos primeiros tempos reacionais uma maior conversão; em apenas 15 minutos de reação a conversão do acetato de etila em acetato de metila foi de 53 % enquanto que o Si_r-DMTDU, nas mesmas condições foi de 28 %. Em 1 hora de reação, a reação com o DMTDU atingiu o equilíbrio ocorrendo pequenas variações nas conversões. Já para o Si_r-DMTDU o equilíbrio só foi alcançado em 2 horas, ou seja, necessitou de um maior tempo reacional para atingir o mesmo. A partir de 2 horas de reação, o catalisador Si_r-DMTDU mostrou atividade catalítica semelhante ao DMTDU, o que sugere a possibilidade de lixiviação no meio reacional.

Figura 20 - Conversão do acetato de etila (%) em relação ao tempo reacional, para os catalisadores DMTDU, Si_f-DMTDU, TBTU, Si_f-TBTU, TBTM, Si-TBTM, DBTDM e Si-DBTDM e reação com sílica.



Fonte: Autora, 2016.

Nota: Razão molar de acetato de etila:metanol:catalisador (1:5:0,005) e temperatura de 120 °C.

Analisando o gráfico da Figura 20, percebe-se que o catalisador homogêneo TBTU mostrou-se mais ativo frente ao complexo Si_f-TBTU nas primeiras horas reacionais. Por exemplo, em 1 hora de reação a conversão em acetato de etila foi de 32 % enquanto que o Si_f-TBTU, nas mesmas condições reacionais foi de 22 %. A partir de 2 horas de reação, os compostos apresentam a mesma tendência na atividade catalítica, o que sugere a possibilidade de lixiviação no meio reacional.

Ao comparar os catalisadores TBTM e Si-TBTM percebe-se que o catalisador homogêneo TBTM apresentou uma maior atividade frente ao seu homólogo heterogêneo, em todos os tempos reacionais. Por exemplo, em 6 h de reação a conversão do acetato de etila foi de 73 % enquanto que o Si-TBTM, no mesmo tempo reacional foi de apenas 23 %. A menor atividade catalítica apresentada pelo catalisador Si-TBTM deve-se ao fato da sua menor interação com os reagentes no meio reacional, comportamento usualmente observado em sistemas heterogêneos.

Analisando as conversões obtidas na transesterificação do acetato de etila com metanol quando se empregou os catalisadores DBTDM e Si-DBTDM (Tabela 12, Figura 20), percebe-se que o complexo DBTDM mostrou-se mais ativo frente ao Si-DBTDM, nas condições reacionais estudadas. Por exemplo, em 15 minutos de reação a conversão do acetato de etila foi de 75 %, enquanto que, no mesmo tempo reacional, o Si-DBTDM levou a 56 % de conversão. A partir de 2 horas de reação, os compostos apresentam a mesma tendência na atividade catalítica, o que sugere a possibilidade de lixiviação no meio reacional.

Comparando os catalisadores homogêneos, DMTDU, TBTU, TBTM e DBTDM com os catalisadores heterogêneos, Si_f-DMTDU, Si_f-TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM (Tabela 12, Figura 20), observa-se que todos os catalisadores homogêneos foram mais ativos que os heterogêneos nas primeiras horas reacionais. No entanto, pode-se observar que os heterogêneos apresentaram a mesma ordem de reatividade que os homogêneos: DBTDM > DMTDU > TBTU > TBTM.

Pode-se sugerir que a maior atividade catalítica, nas primeiras horas reacionais, exibida pelos complexos DMTDU, TBTU, TBTM e DBTDM deve-se ao fato da maior interação dos catalisadores homogêneos no meio reacional. Entretanto, mesmo com a necessidade de um maior tempo reacional para que as reações realizadas com o emprego dos compostos heterogeneizados, atinjam conversões comparáveis àquelas observadas em presença de seus análogos homogêneos, sua utilização pode ser vantajosa, uma vez que possuem potencial de recuperação e reutilização (DE ALMEIDA et al., 2008; PRADO, 2003).

5.4.2 Teste de lixiviação e de reuso

Os testes de lixiviação e de reuso foram realizados com a finalidade de avaliar a estabilidade dos catalisadores sólidos no meio reacional. No caso dos testes de lixiviação, o objetivo foi examinar se a reação continuava mesmo na ausência dos catalisadores, o que seria um indicativo da presença, no meio reacional, de espécies homogêneas cataliticamente ativas. Os testes foram feitos com tempo reacional de 2 horas a 120 °C e razão molar de acetato:metanol:Sn de 1:5:0,005. A cada reuso o sólido era recuperado, lavado com metanol, seco e reutilizado em outro ciclo e o sobrenadante era filtrado e colocado para reagir novamente por mais 2 h. A Tabela 13 apresenta os dados obtidos para os catalisadores Si_r-DMTDU, Si_r-TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM.

Tabela 13 - Resultados da conversão do acetato de etila no teste de lixiviação e teste de reuso realizado em ciclos para os catalisadores Si_r-DMTDU, Si_r-TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM.

Cat.	Reação	Conversão Acetato de Etila (%)									
		Ciclos									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Si _r -DMTDU	Reuso	84	66	45	16	15	6	11	11	6	4
	Lixiviação	85	80	63	24	22	8	15	16	8	5
Si _r -TBTU	Reuso	58	40	23	26	30	25	23	12	16	15
	Lixiviação	78	64	31	36	46	34	34	20	27	22
Si-TBTM	Reuso	11	8	8	7	9	10	8	6	9	8
	Lixiviação	18	11	11	9	11	13	9	7	10	10
Si-DBTDM	Reuso	84	64	43	32	20	17	12	9	8	7
	Lixiviação	84	80	65	48	31	34	19	13	12	11

Fonte: Autora, 2016.

Nota: Razão molar de acetato de etila:metanol:Sn (1:5:0,005), tempo reacional de 2h e temperatura de 120 °C.

Analisando os resultados da Tabela 13, percebe-se que em todos os testes ocorreu conversão do acetato de etila superiores aos testes de reuso, mesmo com a retirada do catalisador, e que quanto maior a conversão no teste de reuso maior a conversão da lixiviação para todos os ciclos, o que indica que houve lixiviação dos complexos de estanho no meio reacional.

Avaliando o ciclo 1 dos catalisadores Si_r-DMTDU e Si-DBTDM, não é possível determinar se ocorreu a lixiviação do catalisador, pois não houve um aumento significativo na conversão do acetato de etila com relação ao reuso. Porém, a partir do 2º ciclo é possível constatar que na fase líquida obtida após mais 2 horas de reação, após retirada do catalisador sólido por filtração, em todos os ciclos houve um aumento na conversão do acetato de etila. Portanto, o aumento da conversão mesmo sem a presença do catalisador, é um indicativo de que uma quantidade de complexo de Sn se encontra solúvel no meio reacional.

Para o catalisador Si_r-TBTU, já no primeiro ciclo pode-se observar um aumento na conversão do acetato de etila para os testes de lixiviação. Em todos os ciclos reacionais estudados os valores da lixiviação foram superiores ao reuso, o que sugere que houve lixiviação do TBTU para o meio reacional, uma vez que a reação continuou mesmo na ausência do catalisador sólido, o que confirma que parte do complexo de estanho que estava ancorado, se encontra solúvel no meio reacional.

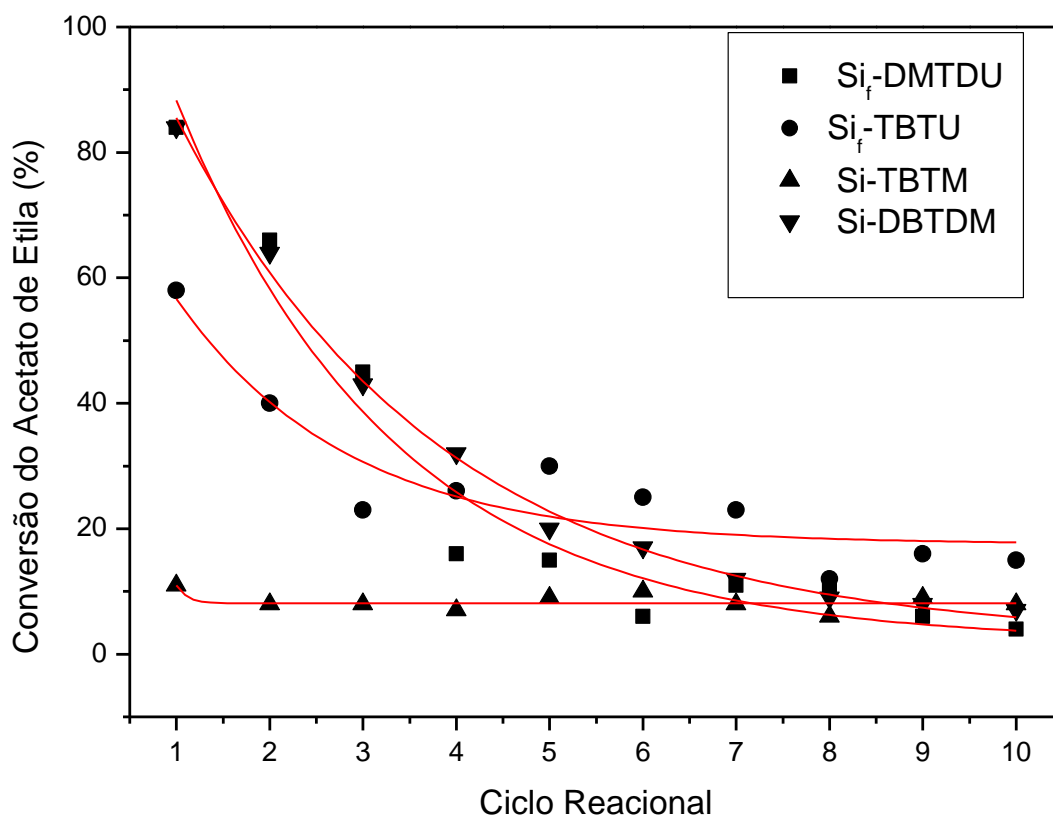
Vale ressaltar que a maior conversão observada no teste da lixiviação para o Si-TBTU, por exemplo, não significa necessariamente que ele lixiviou mais que os outros sólidos testados e sim que, como no ciclo 10 ele apresentou uma conversão superior aos demais, conseqüentemente obteve um valor na lixiviação maior, uma vez que se pode observar na Tabela 13 que quanto maior a conversão no teste de reuso maior a conversão da lixiviação para todos os catalisadores.

Analisando os resultados do catalisador Si-TBTM, percebe-se que já no primeiro ciclo ocorre um leve aumento na conversão do acetato de etila para os testes de lixiviação em comparação aos reuso; por exemplo, no ciclo 1 a conversão do acetato de etila foi de 11 % e ao retirar o catalisador do meio reacional a conversão aumentou para 18 %, o que sugere que houve lixiviação do TBTM para o meio reacional. Porém com o aumento do número de ciclos, percebe-se que as conversões do reuso e da lixiviação são muito semelhantes (variação em torno de 2 %, o que pode ser considerado dentro da faixa de erro das análises

cromatográficas). Tal comportamento sugere que, devido a menor atividade catalítica dos compostos TBTM e Si-TBTM (em comparação aos demais catalisadores testados), mesmo com sua lixiviação as conversões (nos testes de lixiviação) são próximas as do reuso.

O gráfico da Figura 21 ilustra a tendência da conversão do acetato de etila (%) em função dos ciclos reacionais para os catalisadores Si_f-DMTDU, Si_f-TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM. Observa-se uma diminuição acentuada na atividade catalítica de todos os compostos estudados. Estes resultados evidenciam a perda, pelo menos parcial, dos complexos de estanho do suporte para o meio reacional. Isso pode ser confirmado através dos resultados de caracterização após o uso desses catalisadores na reação de transesterificação. Estes resultados serão apresentados posteriormente.

Figura 21 - Gráfico da conversão do acetato de etila (%) em função dos ciclos reacionais para os catalisadores Si_f-DMTDU, Si_f-TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM.



Fonte: Autora, 2016.

Nota: Razão molar de acetato de etila:metanol:Sn (1:5:0,005), tempo reacional de 2h e temperatura de 120 °C.

Para o Si-TBTM percebe-se que a atividade catalítica se mantém praticamente constante nos dez ciclos reacionais. Pode-se sugerir que este comportamento deve-se a baixa atividade catalítica exibida pelo sólido e pelo seu homólogo homogêneo, como mostra a Figura 20 e a discussão pertinente.

Analisando os testes de reuso dos catalisadores Si_f-DMTDU, Si_f-TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM, percebe-se que mesmo o Si_f-TBTU apresentando uma menor conversão do acetato de etila (%), nos primeiros três ciclos, comparado com os demais catalisadores heterogêneos estudados, mostrou-se o catalisador heterogêneo mais vantajoso, uma vez que a partir do ciclo 4 ele apresentou as maiores atividades catalíticas, por exemplo, no ciclo 10 ele levou a uma conversão do acetato de etila de 15 % ,enquanto que, nas mesmas condições reacionais, a conversão para os catalisadores Si_f-DMTDU, Si-TBTM e Si-DBTDM foi de 4, 8 e 7 %, respectivamente.

Cabe salientar que um catalisador heterogêneo pode ser acondicionado num reator de leito fixo, por exemplo, e a mistura reacional pode passar várias vezes por esse leito até se atingir as conversões desejadas. Nesse sentido, o catalisador Si_f-TBTU é mais vantajoso frente aos demais catalisadores testados uma vez que apresentou atividade catalítica nos 10 reusos, podendo ser recuperado e reutilizado mais de 10 vezes e ainda apresentar atividade catalítica.

5.4.3 Investigação da influência das lavagens no preparo do catalisador Si-DBTDM

Para investigar a influência da etapa de lavagem do material obtido no processo de ancoragem do complexo DBTDM em sílica, foi selecionado o catalisador Si-DBTDM, para o qual foram realizadas análises de espectrometria ótica de emissão atômica, a fim de determinar o teor de estanho presente, após cada lavagem.

A escolha do catalisador Si-DBTDM foi aleatória e acredita-se que, como o teste visa avaliar a presença de possíveis espécies apenas adsorvidas, ou fracamente ancoradas, que possam ser eliminadas por lavagem, os resultados aqui obtidos podem ser extrapolados para os demais sistemas.

Na Tabela 14 são mostrados os resultados do teor de estanho (%) das diferentes lavagens do catalisador Si-DBTDM, e é possível observar uma leve tendência à diminuição dos teores de estanho (variações em torno de 0,2 %), o que sugere pouca influência das etapas de lavagem.

Tabela 14 - Teor de estanho, obtido por Espectrometria óptica de emissão atômica, das diferentes lavagens do catalisador Si-DBTDM.

<i>Catalisador</i>	<i>Lavagem</i>	<i>Experimental Sn (%)*</i>
Si-DBTDM	01	7,7
	02	7,7
	03	7,5
	04	7,4
	05	7,3
	06	7,3
	07	7,2
	08	7,5
	09	7,4
	10	7,3

Fonte: Autora, 2016.

Nota: *porcentagem em massa ou em partes por milhão, 1 % = 10.000 ppm (mg/kg). O valor teórico de estanho, de acordo com o teor de precursor empregado na síntese, foi de 36 %.

Com a finalidade de avaliar se o número de vezes que o catalisador passou pelo processo de lavagem influenciaria no comportamento catalítico, os catalisadores das lavagens 01 e 10 foram testados na reação de transesterificação a 120 °C, razão molar 1:5:0,005 de acetato de etila:metanol:Sn (percentual de Sn na reação foi de 0,24 %). A quantidade de massa (%m/m) utilizada na reação foi de 2,8 % para o catalisador da lavagem 01 e 3,2 % para a lavagem 10, em diferentes tempos reacionais. A Tabela 15 e o gráfico da Figura 22 apresentam a conversão do acetato de etila (%) em relação ao tempo reacional para os catalisadores Si-DBTDM lavagem 01 e Si-DBTDM lavagem 10.

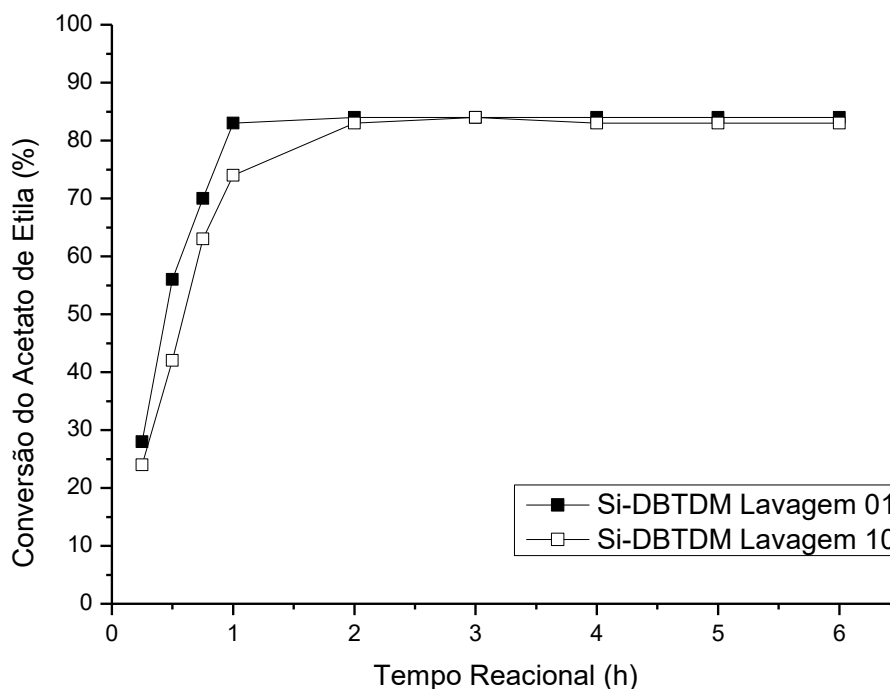
Tabela 15 - Resultados da conversão do acetato de etila (%) em relação ao tempo reacional, para os catalisadores Si-DBTDM Lavagem 01 e Lavagem 10.

Conversão do Acetato de Etila (%)									
Catalisador	15 min	30 min	45 min	1h	2h	3h	4h	5h	6h
Si-DBTDM lavagem 01	28	56	70	83	84	84	84	84	84
Si-DBTDM lavagem 10	24	42	63	74	83	84	83	83	83

Fonte: Autora, 2016.

Nota: Razão molar de Acetato de Etila:Metanol:Sn (1:5:0,005), 0,24 % de Sn e temperatura de 120°C.

Figura 22 – Gráfico da conversão do acetato de etila (%) em relação ao tempo reacional, para os catalisadores Si-DBTDM Lavagem 01 e Lavagem 10.



Fonte: Autora, 2016.

Nota: Razão molar de Acetato de Etila:Metanol:Sn (1:5:0,005), 0,24 % de Sn e temperatura de 120°C.

Analisando as conversões obtidas na transesterificação do acetato de etila com metanol quando se empregou os catalisadores Si-DBTDM lavagem 01 e lavagem 10 (Tabela 15, Figura 22), percebe-se que o complexo Si-DBTDM lavagem 01 mostrou atividade catalítica semelhante ao Si-DBTDM lavagem 10, nas

condições reacionais estudadas, com poucas variações nas primeiras horas reacionais. A partir de 2 horas de reação, os compostos atingiram o equilíbrio.

Pode-se sugerir que essa tendência a maior atividade catalítica apresentada pelo Si-DBTDM na lavagem 01 deve-se a presença de uma maior quantidade do complexo de estanho. Com a lavagem observa-se que um pequeno percentual que provavelmente não estava ancorado foi eliminado com as lavagens.

5.5 Caracterização dos complexos de Sn(IV) ancorados em sílica após uso na reação de transesterificação

Após o uso dos catalisadores heterogêneos, os mesmos foram avaliados em termos de suas características físicas e químicas, a fim de verificar se houve mudanças significativas. Para tanto, a determinação do teor de estanho foi realizada nos catalisadores após 10 ciclos reacionais. A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho médio, termogravimetria, fisissorção de nitrogênio, determinação da área superficial dos catalisadores pelo método de BET e distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH foi realizada nos catalisadores lavados 3 vezes com metanol e secos em estufa, após 6 h de reação.

5.5.1 Determinação do teor de estanho após os 10 ciclos reacionais

A Tabela 16 apresenta o teor de estanho, obtido por espectrometria ótica de emissão atômica, dos catalisadores Si_r-DMTDM, Si_r-TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM após 10 ciclos de reuso.

As análises de espectrometria ótica de emissão atômica comprovam a perda da estabilidade deste material após os 10 ciclos reacionais, pois todos os catalisadores estudados apresentaram diminuição no percentual de Sn. No entanto, de acordo com a Tabela 16, pode-se observar que todos os catalisadores apresentaram complexos de Sn ancorados na sílica mesmo após os 10 ciclos reacionais, e que a maior perda de Sn no caso do Si-DBTDM se deve ao maior teor de Sn presente antes da reação.

Tabela 16 - Teor de estanho, obtido por Espectrometria ótica de emissão atômica, dos catalisadores Si-DMTDU, Si-TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM, após 10 ciclos reacionais.

<i>Catalisador</i>	<i>Sn teórico (%)*</i>	<i>Antes dos reusos Sn (%)**</i>	<i>Após reusos Sn (%)***</i>	<i>Perda de Sn (%)****</i>
<i>Si_f-DMTDU</i>	59	12,0	4,5	7,5
<i>Si_f-TBTU</i>	59	5,0	3,8	1,2
<i>Si-TBTM</i>	36	7,4	1,3	6,1
<i>Si-DBTDM</i>	36	17,3	2,7	14,6

Fonte: Autora, 2016.

Razão molar de Acetato de Etila:Metanol:Sn (1:5:0,005), 0,24 % de Sn, temperatura de 120°C e tempo reacional de 2h para cada ciclo;

Nota: * porcentagem em massa da quantidade de Sn esperada em função das condições utilizadas na síntese; **porcentagem em massa de Sn obtida por ICP OES antes dos 10 reusos; ***porcentagem em massa de Sn obtida por ICP OES após os 10 ciclos reacionais, **** Diferença entre % Sn antes e após 10 reusos.

De todos os sólidos testados o Si_f-TBTU apresentou a menor perda em estanho, após ser reutilizado 10 vezes na transesterificação do acetato de etila. Esse comportamento corrobora com os testes de reuso e lixiviação discutidos anteriormente na seção 5.4.2, em que o Si_f-TBTU apresentou a maior atividade, entre todos os sólidos testados, após o 4^o ciclo.

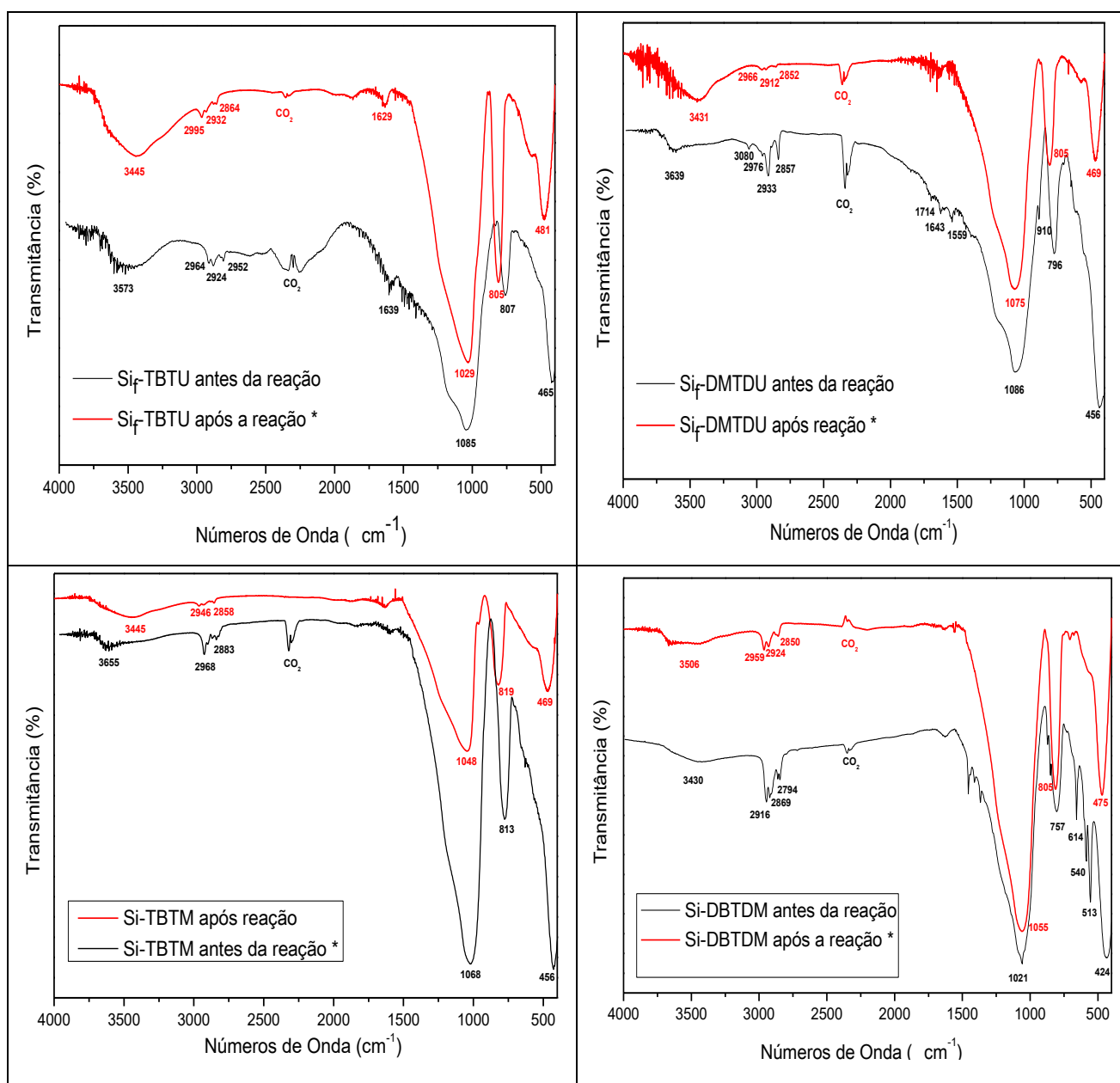
O Si_f-DMTDU apresentou o maior percentual de estanho após os reusos, mesmo apresentando um percentual em estanho antes da reação menor que o Si-DBTDM.

O catalisador Si-TBTM foi o que apresentou o menor percentual em estanho após a reação, confirmando que realmente houve lixiviação no meio reacional, mesmo ele apresentando uma estabilidade nos 10 ciclos reacionais e não havendo aumento considerado na conversão do teste de lixiviação ao comparar com seu respectivo ciclo de reuso, como já apresentado na seção 5.4.2.

5.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho médio

A Figura 23 apresenta os espectros obtidos na região do infravermelho médio dos catalisadores Si_f-DMTDU, Si_f-TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM antes da reação de transesterificação e após 6 h de reação.

Figura 23 - Espectros no infravermelho médio dos catalisadores antes e após a reação de transesterificação.



Fonte: Autora, 2016.

Nota: Razão molar de Acetato de Etila:Metanol:Sn (1:5:0,005), 0,24 % de Sn, temperatura de 120°C e tempo reacional de 6h.

Analisando os espectros dos catalisadores antes e após a reação de transesterificação (Figura 23), observa-se que os catalisadores após 6h de reação apresentam bandas de absorção semelhantes aos catalisadores antes de serem utilizados na reação, porém com pequenas mudanças nos valores de números de onda e com menores intensidades nas bandas relacionadas as ligações ν_{as} CH₃ e $\nu_{as/s}$ CH e CH₂.

Nos espectros de infravermelho médio do catalisador Si_r-DMTDU antes e após a reação, percebe-se que, após a reação há uma diminuição na intensidade das bandas relacionadas as ligações ν_{as} CH₃ (2966 cm⁻¹) e $\nu_{as/s}$ CH e CH₂ (2912 e 2852 cm⁻¹) e a ausência das bandas ν C=O, ν C=C e ν as/s COO.

Ao comparar o catalisador Si-DBTDM antes e após a reação percebe-se a ausência das bandas relacionadas as ligações ν as/s Sn-C (614 e 540 cm⁻¹) e ν Sn-O (513 cm⁻¹).

Logo, pode-se sugerir que a ausência ou a diminuição da intensidade de bandas de absorção observadas para os catalisadores após a reação de transesterificação deve-se a uma menor concentração dos complexos de Sn(IV) na superfície da sílica, comprovando que os catalisadores sofreram lixiviação no meio reacional.

5.5.3 Termogravimetria

A Tabela 17 apresenta o percentual de perda de massa dos catalisadores heterogêneos antes e após a reação de transesterificação.

De acordo com os termogramas, Anexo 3, e a Tabela 17, percebe-se que para todos os catalisadores heterogêneos estudados houve uma menor perda de massa total (%) após 6 h de reação, evidenciando que houve lixiviação dos complexos de estanho para o meio reacional como mostra os testes de reuso e lixiviação apresentados anteriormente.

Tabela 17 - Percentual de perda de massa total antes e após a reação de transesterificação.

Catalisadores Heterogêneos	Perda de Massa Total (%) Antes da Reação	Após Reação *		
		Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Perda de Massa Total (%)
Si_r-DMTDU – Rota 1 (12 % Sn)	12	30 a 150	2	7
		150 a 628	4	
		A partir de 628	1	
Si_r-TBTU – Rota 1 (5 % Sn)	14	30 a 120	2	12
		120 a 208	2	
		208 a 510	6	
		A partir de 510	2	
Si-TBTM – Rota 2 (7,4 % Sn)	11	30 a 132	1	10
		132 a 351	1	
		351 a 529	4	
		A partir de 529	4	
Si-DBTDM – Rota 2 (17,3 % Sn)	18	30 a 133	1	12
		133 a 522	8	
		A partir de 522	3	

Fonte: Autora, 2016.

Nota: *Razão molar de Acetato de Etila:Metanol:Sn (1:5:0,005), 0,24 % de Sn, temperatura de 120°C e tempo reacional de 6h.

Os catalisadores Si_r-DMTDU e Si-DBTDM apresentaram a menor perda de massa total (%) comparada com os seus homólogos antes da reação, enquanto que o Si_r-TBTU e Si-TBTM apresentaram perda de massa total (%) semelhante antes e após a reação.

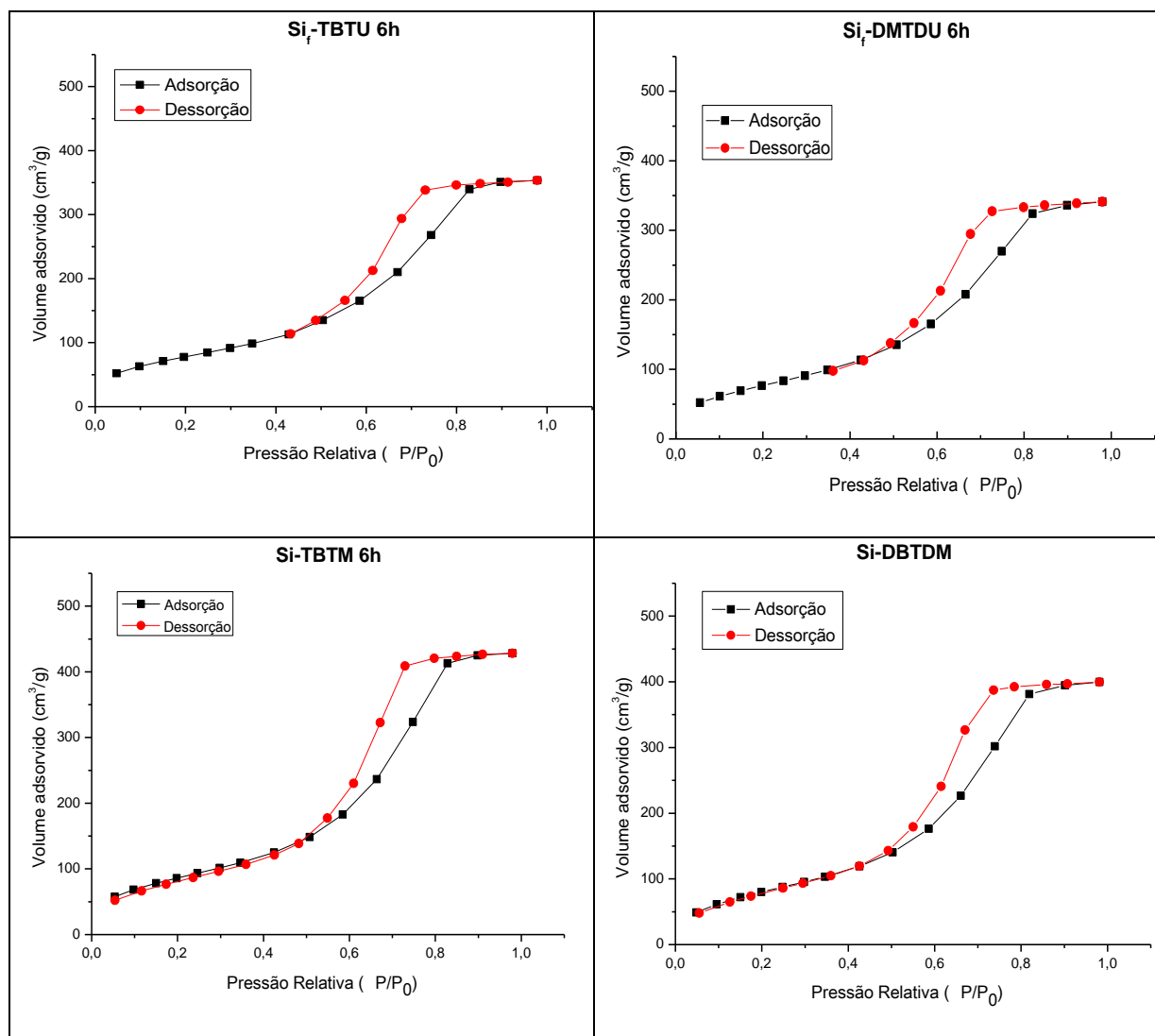
Logo, pode-se sugerir que em 6 h de reação ocorreu uma maior lixiviação dos catalisadores Si_r-DMTDU e Si-DBTDM no meio reacional. Vale ressaltar, que os testes de reuso e lixiviação, apresentados anteriormente na seção 5.4.2, mostram

que esses catalisadores apresentaram as menores conversões do acetato de etila após 10 ciclos de reuso.

5.5.4 Fisissorção de nitrogênio, determinação da área superficial dos catalisadores pelo método de BET e distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH

A Figura 24 apresenta as isotermas completas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos catalisadores Si_f-DMTDU, Si_f-TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM após 6 h de reação de transesterificação.

Figura 24 - Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ dos catalisadores Si_f-DMTDU, Si_f-TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM após 6 h de transesterificação.



Fonte: Autora, 2016.

Nota: Razão molar de acetato de etila:metanol:Sn (1:5:0,005), 0,24 % de Sn, temperatura de 120°C e tempo reacional de 6h.

De acordo com a Figura 24 pode-se perceber que todos os catalisadores heterogêneos após 6 h de reação apresentaram isotermas semelhantes às observadas para os catalisadores antes da reação, porém houve um aumento no volume de nitrogênio gasoso adsorvido.

A Tabela 18 apresenta as áreas superficiais específicas em m^2/g calculadas pela equação BET e os volumes de poros em cc/g calculados pela equação BJH, dos catalisadores Si_f -DMTDU, Si_f -TBTU, Si-TBTM e Si-DBTDM antes e após 6 h de reação.

Tabela 18 - Área superficial específica calculada pela equação BET.

<i>Material</i>	<i>Antes da reação</i>		<i>Após a reação*</i>	
	<i>Área Superficial Específica (m^2/g)</i>	<i>Volume de Poro (cc/g)</i>	<i>Área Superficial Específica (m^2/g)</i>	<i>Volume de Poro (cc/g)</i>
<i>Sílica</i>	324	0,8	-	-
<i>Si_f-DMTDU</i>	103	0,2	293	0,6
<i>Si_f-TBTU</i>	258	0,4	291	0,6
<i>Si-TBTM</i>	271	0,5	327	0,7
<i>Si-DBTDM</i>	173	0,3	312	0,7

Fonte: Autora, 2016.

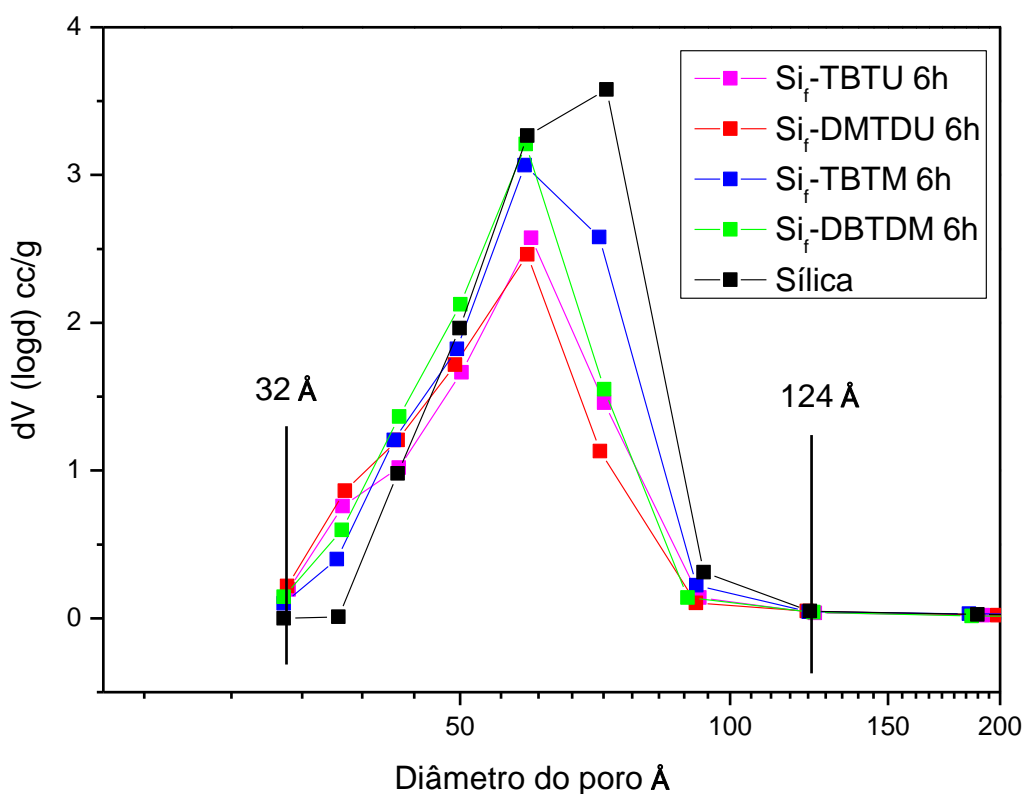
Nota: *Razão molar de acetato de etila:metanol:Sn (1:5:0,005), 0,24 % de Sn, temperatura de 120°C e tempo reacional de 6h.

De acordo com a Tabela 18 observa-se um aumento tanto na área superficial quanto no volume de poro para todos os catalisadores estudados após a reação de transesterificação ao comparar com seus respectivos homólogos antes da reação.

Em todos os casos se observa aumento de área superficial específica e do volume de poros dos catalisadores após 6 h de reação, fato que pode ser relacionado ao menor recobrimento dos poros da superfície da sílica ao compará-los com seus homólogos antes da reação, facilitando dessa maneira a adsorção física, de moléculas de nitrogênio gasoso durante a medida da área (MOREIRA, 1992).

Esses dados corroboram com o BJH (Figura 25), em que pode-se observar que após 6 h de reação os catalisadores apresentaram diâmetro dos poros entre 32 e 124 Å, semelhantes a sílica, e maiores que os observados para os catalisadores antes da reação, os quais apresentaram diâmetro entre 32 e 92 Å, como apresentado anteriormente. Tal comportamento evidencia que houve lixiviação dos compostos de estanho no meio reacional de acordo com os resultados de reuso e lixiviação discutidos na seção 5.4.2, onde se observou que todos os catalisadores lixivaram, uma vez que perderam atividade catalítica em cada reuso.

Figura 25 - Distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH dos catalisadores ancorados em sílica após 6h de reação.



Fonte: Autora, 2016.

Nota: Resultados obtidos pelos dados da dessorção; Razão molar de acetato de etila:metanol:Sn (1:5:0,005), 0,24 % de Sn, temperatura de 120°C e tempo reacional de 6h.

6 CONCLUSÕES

Foi possível ancorar complexos de estanho em sílica por duas diferentes rotas de síntese, sem mudanças significativas na morfologia da sílica. A funcionalização da sílica por meio da ligação entre o oxigênio presente na sílica e o Sn do complexo foi mais efetiva que o processo de funcionalização da sílica via reação de hidrossililação da ligação dupla terminal do ligante undec-10-enoato, uma vez que se utilizou uma quantidade inferior de precursor homogêneo e, proporcionalmente, maiores teores de estanho foram ancorados.

Não há relatos na literatura da ancoragem desses sistemas em sílica ou outro suporte, e nem de testes catalíticos em reação de transesterificação.

Todos os catalisadores investigados foram ativos, nas condições reacionais empregadas, principalmente quando se aumentou o teor de álcool no sistema (razão molar de 1 AcEt: 5 MeOH: 0,005 Cat). Nessas condições, a ordem de reatividade para os catalisadores homogêneos foi DBTDM > DMTDU > TBTU > TBTM. No caso dessas espécies, quando heterogeneizadas, a mesma ordem foi observada, porém houve necessidade de um maior tempo reacional para atingir a mesma atividade catalítica dos homogêneos.

Através dos testes de reuso, observou-se que a partir da primeira reação de reutilização houve uma diminuição nos resultados da conversão do acetato de etila e às caracterizações dos catalisadores heterogêneos após 6 h de reação confirmou a lixiviação dos complexos de estanho no meio reacional.

Porém, se mantiveram ativos com estanho ancorado, mesmo depois de 10 ciclos reacionais (o que representa 20 horas de reação), o que demonstra a vantagem de se heterogeneizar esses sistemas.

Tal observação demonstra o quanto os complexos a base de estanho são promissores frente aos catalisadores tradicionais, pois sua utilização, seja na forma homogênea ou heterogênea, minimiza as etapas de purificação dos produtos finais (MENDONÇA et al., 2009).

7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar os catalisadores homogêneos e heterogêneos em reações modelo de esterificação;
- Ancorar outros compostos a base de Sn(IV) em sílica;
- Ancorar o centro metálico ativo de Sn(IV) em outro suporte adequado;
- Testar os catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação do óleo de soja e de esterificação dos ácidos graxos.

REFERÊNCIAS

ABREU, F. R. et al. New metal catalysts for soybean oil transesterification. **JAOCs**, v. 80, n. 6, p. 601-604, 2003.

ABREU, F. R. et al. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 209, p. 29-33, 2004.

Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>> Acesso em: 4 maio 2015.

ANDRADE, E. B.; DUARTE FILHO, A.; MENEZES, R. S.; **Testes e ensaios para validação do uso da mistura biodiesel B5 em motores e veículos**. Brasília, DF, Ministério da Ciência e Tecnologia, 2009.

ARAÚJO, J. A.; CARDOSO, D. Hybrid silica with bimodal mesopore system: Synthesis and catalytic evaluation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. xxx, p. xxx-xxx, 2016.

AVHAD, M. J.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 696-718, 2015.

BAKIRCIOGLU, D.; KURTULUS, Y. B.; UCAR, G. Determination of some traces metal levels in cheese samples packaged in plastic and tin containers by ICP-OES after dry, wet and microwave digestion. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, p. 202–207, 2011.

BARBOSA, L. C. A.; **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa, MG: Editora UFV, 2007.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by Oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2839-2849, 2012.

BRASIL. Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Art. 4º inciso XXIV. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm > Acesso em: 10 jun. 2015.

BRASIL. Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. Art. 1º inciso II. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm > Acesso em: 17 jun. 2015.

BRITO, Y. C. et al. Fatty acid methyl esters preparation in the presence of maltolate and n-butoxide Ti(IV) and Zr(IV) complexes. **Applied Catalysis A: General**, v. 351, p. 24-28, 2008.

BRITO, Y. C. et al. Simultaneous conversion of triacylglycerides and fatty acids into fatty acid methyl esters using organometallic tin(IV) compounds as catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 443/444, p. 202-206, 2012.

CHAKRABARTI, A. et al. Tin(IV) sulfide: Novel nanocrystalline morphologies. **Inorganica Chimica Acta**, v. 374, p. 627-631, 2011.

CHAVANNE, G.; **Procedure for the transformation of vegetable oils for their use as fuels**. Patente Belga n. 422,877 (CA 1938, 32, 4313), 1937.

CIOLA, R. **Fundamentos da cromatografia a líquido de alto desempenho: HPLC**. São Paulo: E. Blucher, 2006.

CONCEIÇÃO, M. M. et al. Rheological behavior of castor oil biodiesel. **Energy & Fuels**, v.19, n. 5, p. 2185-2188, 2005.

CORDEIRO, C. S.; ARIZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 2140-2143, 2008.

D'AGOSTO, M. A. et al. Evaluating the potential of the use of biodiesel for power generation in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 807-817, 2015.

DA SILVA, J. P. V. et al. Influence of different alkyl and carboxylate substituents on Sn(IV) Organometallic catalysts during fatty acid methyl ester production. **Catalysis Communications**, v. 58, p. 204-208, 2015.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A.; Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 32, p.776-792, 2009.

DE ALMEIDA, R. M. et al. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO₂-base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, p. 100-105, 2008.

DE SOUZA, L. S.; DE MOURA, C. V. R.; DE OLIVEIRA, J. E.; DE MOURA, E. M. Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. **Fuel**, v. 134, p. 420-428, 2014.

DE STEENE, E. V.; DE CLERCQ, J.; THYBAUT, J. W. Ion-exchange resin catalyzed transesterification of ethyl acetate with metanol: Gel versus macroporous resins. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 170-179, 2014.

DOSSIN, T. F.; REYNIERS, M. MARIN, G. B.; Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 62, p. 35-45, 2006.

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

FERTIBOM. Disponível em:< <http://www.fertibom.com.br>> Acesso em: 4 maio 2015.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FILGUEIRAS, C. A. L. A nova química do estanho. **Química Nova**, v. 21, n. 2, p. 176-192, 1998.

FU, B.; GAO, L.; NIU, L.; WEI, R.; XIAO, G. Biodiesel from Waste Cooking Oil via Heterogeneous Superacid Catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. **American Chemical Society**, v. 23, p. 569-572, 2009.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n.5, p. 405-416, 2001.

GHAHREMANZADEH, R.; RASHID, Z.; ZARNANI, A. H.; NAEIMI, H. Inorganic–organic hybrid silica based tin complex as a novel, highly efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the one-pot preparation of spirooxindoles in water. **Dalton Transactions**, v. 43, p. 15791-15797, 2014.

GÜRSEL, I. V.; NOËL, T.; WANG, Q.; HESSEL, V. Separation/recycling methods for homogeneous transition metal catalysts in continuous flow. **Green Chemistry**, v. 17, p. 2012-2026, 2015.

IZIDA, T. et al. On-line in situ monitoring of the soybean oil and ethanol transesterification reaction by fluorescence spectroscopy. **Fuel**, v. 145, p. 109–115, 2015.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Blücher, 2006.

KUZMINSKA, M.; KOVALCHUK, T. V.; BACKOV, R.; GAIGNEAUX, E. M. Immobilizing heteropolyacids on zirconia-modified silica as catalysts for oleochemistry transesterification and esterification reactions. **Journal of Catalysis**, v. 320, p. 1-8, 2014.

LEE, E. J. et al. Characteristics of silica-supported tin(II) methoxide catalysts for ring-opening polymerization (ROP) of L-lactide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 385, p. 68-72, 2014.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, p. 1083-1095, 2010.

MARCINIUK, L. L. **Síntese de titanatos alcalinos e avaliação na transesterificação catalítica**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, 2012.

MARCINIUK, L. L.; HAMMER, P.; PASTORE, H. O.; SCHUCHARDT, U.; CARDOSO, D. Sodium titanate as basic catalyst in transesterification reactions. **Fuel**, v. 118, p. 48-54, 2014.

MENDONÇA, D. R. et al. Transesterification of soybean oil in the presence of diverse alcoholysis agents and Sn(IV) organometallic complexes as catalysts, employing two different types of reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 365, p. 105-109, 2009.

MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Sn(IV)-based organometallics as catalysts for the production of fatty acid alkyl esters. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, p. 765-771, 2015.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. **Câmara define GT para estudos de mistura de biodiesel ao diesel**, 2014. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/comunicacao/noticias/2014/11/camara-define-gt-para-estudos-de-mistura-de-biodiesel-ao-diesel>. Acesso em: 20 jul. 2016.

MOREIRA, W. C; GUSHIKEM, Y.; NASCIMENTO, O. R. Adsorption and Structure of MCl_2 ($M = Co^{2+}$, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Hg^{2+}) Complex Species on a Chemically Modified Silica Gel Surface with 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)Octane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 150, n. 1, p. 115-120, 1992.

MUHAMMAD, N. et al. Organotin(IV) 4-nitrophenylethanoates: synthesis, structural characteristics and intercalative mode of interaction with DNA. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 694, p. 3431-3437, 2009.

NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination Compounds**. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. 5. ed, 1997.

NASSAR, E. J. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 27-31, 2002.

NÉDEZ, C. et al. Mechanism of interconversion of the silica-supported tin alkyl complexes $(SiO)_3-nSn(n-C_4H_9)_{n+1}$, $n = 0, 1, 2$. Synthesis and characterization of the tin-containing polyhedral oligo-silsesquioxanes $[(c-C_5H_9)_7Si_8O_{12}(CH_3)_2Sn(n-C_4H_9)_3]$, $[(c-C_5H_9)_7Si_7O_{11}(OH)Sn(n-C_4H_9)_2]$ and $[(c-C_5H_9)_7Si_7O_{12}Sn(n-C_4H_9)]$ as possible models for the expected surface structures. **C. R. Chimie**, v. 7, p. 785-796, 2004.

NÉDEZ, C. et al. Surface Organometallic Chemistry of Tin: Reaction of Hydridotris(butyl)tin with the Surfaces of Partially Dehydroxylated Aluminas. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 116, p. 8638-8646, 1994.

NÉDEZ, C. et al. Surface Organometallic Chemistry of Tin: Reactivity of Tetraalkyltin Complexes and Tributyltin Hydride toward Silica. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 115, p. 722-729, 1993.

NÉDEZ, C.; CHOPLIN, A.; LEFEBVRE, F.; BASSET, J. M. Surface Organometallic Chemistry of Tin: Formation of the Grafted Organometallic Complex $(\rightarrow\text{Si-O})_2\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ by Reaction of $\text{H}_2\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ with the Surface of a Partially Dehydroxylated Silica. **Inorg. Chem.**, v. 33, p. 1099-1102, 1994.

NEWMAN, S. G.; JENSEN, K. F. The role of flow in green chemistry and engineering. **Green Chemistry**, v. 15, p. 1456 -1472, 2013.

NIKNAM, K.; HASANINEJAD, A.; ARMAN, M. Synthesis of some new bis-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones by using silica-supported tin chloride and titanium tetrachloride. **Chinese Chemical Letters**, v. 21, p. 399-402, 2010.

PAL, N.; PAUL, M.; BHAUMIK, A. Highly ordered Zn-doped mesoporous silica: An efficient catalyst for transesterification reaction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 1805–1812, 2011.

PLUMERÉ, N.; SPEISER, B. Redox-active sílica nanoparticles Part 2. Photochemical hydrosilylation on a hydride modified sílica particle surface for the covalente immobilization of ferrocene. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 1244-1251, 2007.

PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 738-744, 2003.

QIU, H. et al. Preparation and evaluation of a silica-based 1- alkyl-3-(propyl-3-sulfonate) imidazolium zwitterionic stationary phase for high-performance liquid chromatography. **Journal of Cromatography A**, v. 1163, p. 63-69, 2007.

RASSY, H.E.; PIERRE, A.C.; NMR and IR spectroscopy of sílica aerogels with diferente hydrophobic characteristics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 1603-1610, 2004.

SANDESH, S. et al. Synthesis of biodiesel and acetins by transesterification reactions using novel $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ heterogeneous base catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 523, p.1-11, 2016.

SERRA, T. M. **Desenvolvimento de catalisadores a base de estanho(IV), para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos, via transesterificação e esterificação**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, 2010.

SERRA, T. M. et al. Comparison of soybean oil and castor oil methanolysis in the presence of tin(IV) complexes. **Fuel**, v. 90, p. 2203-2206, 2011.

SHAH, M. et al. Transesterification of jojoba oil, sunflower oil, neem oil, rocket seed oil and linseed oil by tin catalysts. **Biomass and Bionergy**, v. 70, p. 225-229, 2014.

SHARMA, R. K.; RAWAT, D.; GABA, G. Inorganic–organic hybrid silica based tin(II) catalyst: Synthesis, characterization and application in one-pot three-component Mannich reaction. **Catalysis Communications**, v.19, p. 31-36, 2012.

SHYLESH, S.; SINGH, A. P. Heterogenized vanadyl cations over modified silica surfaces: A comprehensive understanding toward the structural property and catalytic activity difference over mesoporous and amorphous silica supports. **Journal of Catalysis**, v. 244, p. 52-64, 2006.

SOLIS, J. L.; ALEJO, L.; KIROS, Y. Calcium and tin oxides for heterogeneous transesterification of Babassu oil (*Attalea speciosa*). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. xxx, p. xxx-xxx, 2016.

STEENE, E. V.; DE CLERCQ, J.; THYBAUT, J. W. Adsorption and reaction in the transesterification of ethyl acetate with methanol on Lewatit K1221. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 359, p. 57-68, 2012.

STEENE, E. V.; DE CLERCQ, J.; THYBAUT, J. W. Ion-exchange resin catalyzed transesterification of ethyl acetate with methanol: Gel versus macroporous resins. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 170-179, 2014.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; Transformação de triglicérides em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

TAKASE, M. et al. An expatiated review of neem, jatropha, rubber and karanja as multipurpose non-edible biodiesel resources and comparison of their fuel, engine and emission properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 43, p. 495-520, 2015.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Quim. Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

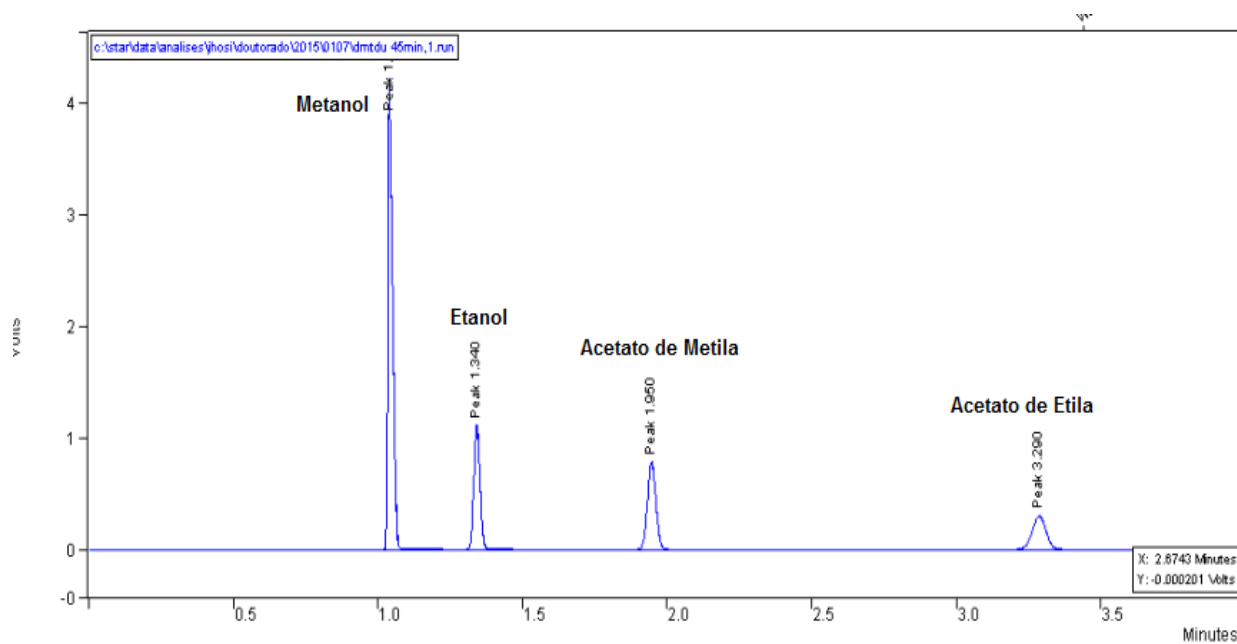
TOUPANCE, T. et al. Silica-anchored organotin trichloride: a recyclable and clean organotin catalyst for transesterification reactions. **Dalton Trans.**, v. 42, p. 9764-9770, 2013

WANNA, N. et al. Aluminum- and calcium-incorporated MCM-41-type silica as supports for the immobilization of titanium(IV) isopropoxide in ring-opening polymerization of L-lactide and ϵ -caprolactone. **Catalysis Communications**, v. 45, p. 118-123, 2014.

YAAKOB, Z. et al. Transesterification of ethylacetate over $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ solid catalyst. **Chemical Engineering Transactions**, v. 24, p. 103-108, 2011.

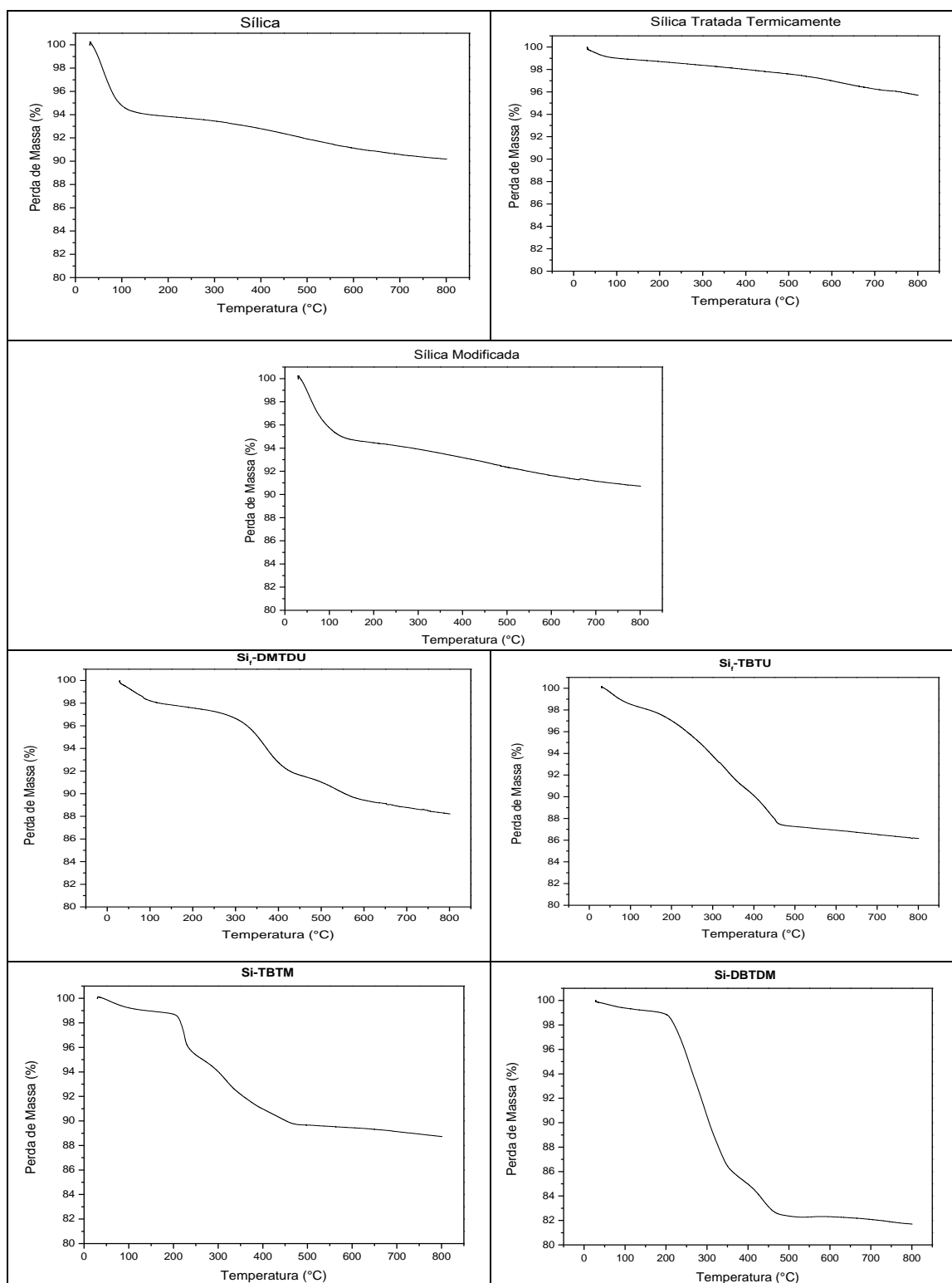
APÊNDICES

**APÊNDICE A - Cromatograma típico de reação de transesterificação modelo
obtido na análise de cromatografia gasosa**



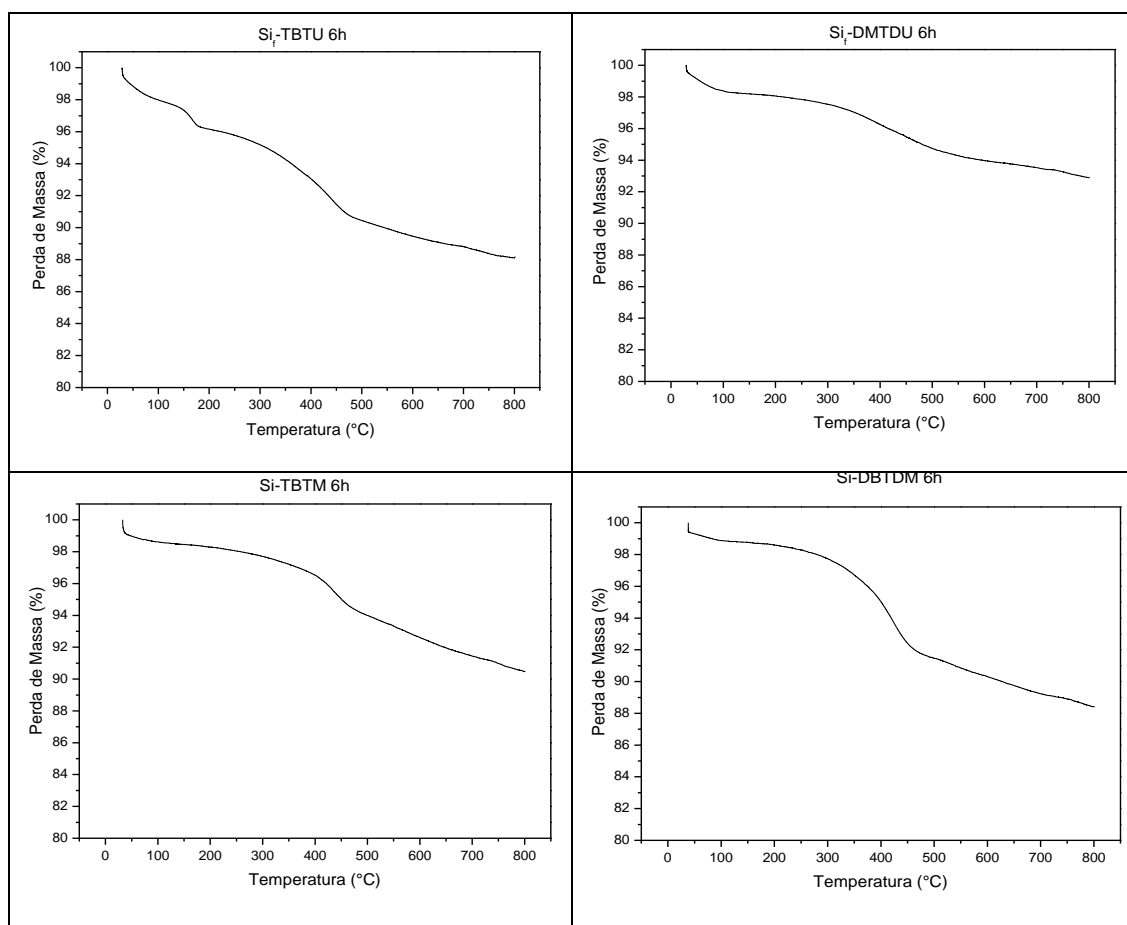
Fonte: Autora, 2016.

APÊNDICE B - Curvas TG, perda de massa versus temperatura, da sílica, sílica tratada termicamente, sílica modificada e dos catalisadores heterogêneos.



Fonte: Autora, 2016.

APÊNDICE C - Curvas TG, perda de massa versus temperatura, dos catalisadores heterogêneos após a reação de transesterificação.



Fonte: Autora, 2016.

Nota: Razão molar de acetato de etila:metanol:Sn (1:5:0,005), 0,24 % de Sn, temperatura de 120°C e tempo reacional de 6h.