



UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS CATALÍTICOS COM
BASE EM COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS(IV) ANCORADOS EM
SÍLICA E AVALIAÇÃO DE SUAS ATIVIDADES CATALÍTICAS
FRENTE A REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

Roberta Anjos de Jesus

Universidade Federal de Alagoas

**Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 - Maceió-AL**

ROBERTA ANJOS DE JESUS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS CATALÍTICOS COM
BASE EM COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS(IV) ANCORADOS EM
SÍLICA E AVALIAÇÃO DE SUAS ATIVIDADES CATALÍTICAS
FRENTE A REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

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.

Orientador: Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti

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

Maceió

2019

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale – CRB4 - 661

J58s Jesus, Roberta Anjos de.
Síntese e caracterização de sistemas catalíticos com base em compostos organoestânicos (IV) ancorados em sílica e avaliação de suas atividades catalíticas frente a reações de transesterificação / Roberta Anjos de Jesus. – 2019. 145 f.: il.

Orientador: Mario Roberto Meneghetti.
Co-orientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.
Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia, Maceió, 2019.

Bibliografia: f. 128-138.

Apêndices: f. 139-145.

1. Compostos organoestânicos (IV). 2. Catálise heterogênea. 3. Sílica.
4. Transesterificação. I. Título.

CDU: 544.47:546



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

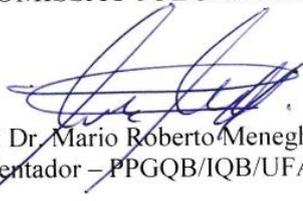


BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

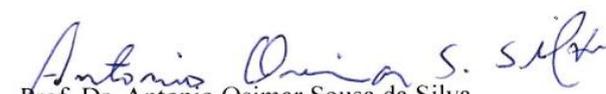
Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese da Doutoranda **ROBERTA ANJOS DE JESUS** intitulada: **“Síntese e caracterização de sistemas catalíticos com base em compostos organoestânicos (IV) ancorados em sílica e avaliação de suas atividades catalíticas frente a reações de transesterificação”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 27 de junho de 2019, às 9h, na sala de aulas do PPGQB.

COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti
(Orientador – PPGQB/IQB/UFAL)


Profa. Dra. Simoni Margaretti Plentz Meneghetti
(Coorientador - PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
(IQ/UnB)


Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva
(CTEC/UFAL)


Profa. Dra. Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa
(PPGQB/IQB/UFAL)

Dedico esta tese a:

Aos meus pais, José Roberto de Jesus e Maria Passos Anjos de Jesus, e a minha irmã Raniely Anjos de Jesus. Àquele que é o alfa e o ômega, o princípio e o fim: JESUS CRISTO.

AGRADECIMENTOS

Foram quatro anos vividos intensamente para chegar a este momento tão especial. Diante disto agradecerei as pessoas especiais que contribuíram direta ou indiretamente para este triunfo.

Agradeço primeiramente a **Deus**, pela vida, por estar sempre presente me dando força nos momentos mais difíceis, é a Ele que direciono minha maior gratidão.

Aos meus pais, **José Roberto de Jesus** e **Maria Passos Anjos de Jesus**, e a minha irmã **Raniely Anjos de Jesus**, por me ensinarem a ter caráter e que não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida incentivando e apoiando nos momentos mais difíceis com muito amor e conselhos.

Aos meus orientadores, **Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti** e **Profa. Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti**, pela paciência, dedicação, responsabilidade e pela orientação por todos esses anos.

À minha querida e eterna mãe científica **Profa. Dra. Maria Eliane de Mesquita**, pela confiança, incentivo e conselhos nos momentos mais difíceis. E aos meus amigos **Samuel e Gabriella**, pela amizade, incentivo e conselhos.

Aos professores e alunos membros do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR), em especial o **Artur, Abner, Mônica e Daniele** por todas as palavras de incentivo e pela amizade construída. Agradeço a **Poliana** por toda ajuda nos procedimentos experimentais.

Ao **Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araújo**, do Instituto de Química da UFBA e **Dra Michele Rocha**, da Central Analítica da USP, pelas análises de ICP OES.

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

À **MSc. Valcilaine Teixeira**, do Laboratório de Tecnologia de Nanossistemas Carreadores de Substâncias Ativas da UFAL, pelas análises de EDX.

Ao **Dr. José Arnaldo**, pela realização das análises de MEV-EDS e a **Dra. Elaine Cristina**, pela análise de Raman.

A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas. Aos professores, **Dr. Paulo Anselmo Ziani Suaréz**, **Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva** e **Dra. Cintya D'Angeles do Espirito Santo Barbosa** por terem aceitado o convite de participar da comissão julgadora e pela contribuição para melhoria deste trabalho.

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

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”.

(José de Alencar)

RESUMO

Neste trabalho foi investigado a ancoragem de complexos de Sn(IV) em sílica modificada com grupos tióis, a fim de obter catalisadores heterogêneos com potencial atividade na reação de transesterificação. A ancoragem de catalisadores organoestânicos(IV) em sílica já vem sendo objeto de estudo de nosso grupo de pesquisa como sistemas catalíticos heterogeneizados para a produção de ésteres metílicos. Entretanto, este trabalho tem como objetivo minimizar a lixiviação das espécies ativas à base de estanho do suporte e, consequentemente, melhorar a atividade catalítica em reações com o reuso do catalisador. Neste estudo, foi investigado a ancoragem dos seguintes compostos organoestânicos(IV): *n*-Me₂SnCl₂, *n*-Bu₂SnCl₂, *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ e *n*-Bu₃SnOMe que, em condições homogêneas, apresentam excelente atividade catalítica em reações de transesterificação. A ancoragem dos complexos citados foi realizada a partir da interação entre esses complexos e grupos tióis presentes na sílica previamente modificada. A ancoragem foi confirmada por diversas técnicas analíticas, dentre elas: espectroscopia na região do infravermelho médio, espectroscopia Raman, espectroscopia na região do UV-Vis, análise termogravimétrica, espectrometria ótica de emissão atômica, energia por dispersão de raios-X, microscopia eletrônica de varredura acoplada à energia por dispersão de raios-X, fisissorção de nitrogênio e determinação da área superficial pelo método de BET. O sistema SiO₂-S-SnBu₂OMe foi o que apresentou maior teor de estanho ancorado (9,8%) seguidos por SiO₂-S-SnMe₂Cl, SiO₂-S-SnBu₃ e SiO₂-S-SnBu₂Cl que apresentaram, respectivamente, 8,4, 7,6 e 6,0%. O desempenho catalítico dos sistemas organoestânicos, tanto os moleculares quanto os suportados, foi avaliado em reações de transesterificação do acetato de etila ou da tricaprilina, em presença de metanol. Os produtos foram caracterizados por cromatografia gasosa. Nas condições empregadas, todos os compostos de estanho apresentaram atividade catalítica com a seguinte ordem: *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ > *n*-Bu₂SnCl₂ > *n*-Me₂SnCl₂ > *n*-Bu₃SnOMe. Por outro lado, os sistemas heterogeneizados, a seguinte tendência foi observada: SiO₂-S-SnBu₂OMe > SiO₂-S-SnMe₂Cl > SiO₂-S-SnBu₂Cl > SiO₂-S-SnBu₃ mas em todos os casos com menor atividade. Foi observada a perda de Sn(IV) do suporte nos testes de reuso, porém os catalisadores se mantiveram ativos por até 6 ciclos de reuso para a reação com o acetato de etila e 8 ciclos para a tricaprilina. A ancoragem dos compostos organometálicos de Sn(IV) mostrou-se promissora na reação de transesterificação.

Palavras-chave: ancoragem de compostos organoestânicos(IV); catálise heterogênea; transesterificação; sílica.

ABSTRACT

In this work, the anchoring of Sn(IV) complexes on silica modified with thiols groups was investigated in order to obtain heterogeneous catalysts with potential activity in the transesterification reaction. The anchoring of organotin(IV) catalysts in silica has already been studied by our research group as heterogenized catalytic systems for the production of methyl esters. However, this work aims to minimize leaching of the active tin-based species of the support and, consequently, to improve the catalytic activity in reactions with the reuse of the catalyst. In this study, the anchoring of the following organotin compounds (IV): *n*-Me₂SnCl₂, *n*-Bu₂SnCl₂, *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ and *n*-Bu₃SnOMe were investigated, which under homogeneous conditions show excellent catalytic activity in transesterification reactions. The anchoring of the mentioned complexes was carried out from the interaction between these complexes and groups thiols present in the previously modified silica. The anchoring was confirmed by several analytical techniques, among them: medium infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, thermogravimetric analysis, atomic emission optical spectrometry, X-ray scattering energy, electron microscopy of scanning coupled to the energy by X-ray dispersion, nitrogen fisition and determination of the surface area by the BET method. The SiO₂-S-Bu₂SnOMe system presented the highest anchored tin content (9.8%) followed by by SiO₂-S-Me₂SnCl, SiO₂-S-SnBu₃ and SiO₂-S-Bu₂SnCl, which presented, respectively, 8.4, 7.6 and 6.0%. The catalytic performance of both the molecular and the supported organotin systems was evaluated in transesterification reactions of ethyl acetate or tricapriline in the presence of methanol. The products were characterized by gas chromatography. Under the conditions employed, all the tin compounds showed catalytic activity in the following order: *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ > *n*-Bu₂SnCl₂ > *n*-Me₂SnCl₂ > *n*- Bu₃SnOMe. On the other hand, heterogenized systems, the following trend was observed: SiO₂-S-SnBu₂OMe > SiO₂-S-SnMe₂Cl > SiO₂-S-SnBu₂Cl > SiO₂-S-SnBu₃ but in all cases with less activity. It was observed the loss of Sn(IV) from the support in the reuse tests, but the catalysts remained active for up to 6 cycles of reuse for ethyl acetate reaction and 8 cycles for tricaprilin. The anchoring of the organometallic compounds of Sn(IV) was shown to be promising in the transesterification reaction.

Keywords: anchoring of organotin(IV) compounds; heterogeneous catalysis; transesterification; silica.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Reação de transesterificação (A) e reação de esterificação (B).....	21
Figura 2.	Principais fontes de óleos vegetais e regiões de produção de biodiesel no Brasil.....	28
Figura 3.	Reações de esterificação (direta) e hidrólise (inversa) catalisadas por ácidos de Brønsted.....	30
Figura 4.	Reação de esterificação de ácidos graxos.....	31
Figura 5.	Mecanismo de esterificação com emprego de catalisador ácido de Brønsted.....	31
Figura 6.	Transesterificação de triacilglicerídeos.....	32
Figura 7.	Mecanismo da transesterificação sob catálise básica.....	34
Figura 8.	Mecanismo da transesterificação sob catálise ácida.....	35
Figura 9.	Reação de transesterificação do acetato de etila em metanol.....	35
Figura 10.	Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por organoestanho(IV) através do mecanismo ácido de Lewis.....	38
Figura 11.	Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por organoestanho(IV) via mecanismo troca/inserção.....	39
Figura 12.	Mecanismo da reação de transesterificação com catalisadores apresentando características de ácido de Lewis suportados.....	42
Figura 13.	Estrutura do 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.....	43
Figura 14.	Reação de modificação da sílica com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.....	49
Figura 15.	Esquema da ancoragem dos cloretos de alquilestanho em sílica modificada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.....	50
Figura 16.	Esquema da ancoragem dos metóxidos de alquilestanho em sílica modificada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.....	51
Figura 17.	Espectros no infravermelho médio da SiO_2 e da SiO_2 tratada termicamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$	62
Figura 18.	Espectros no infravermelho médio da SiO_2 tratada termicamente e da $\text{SiO}_2\text{-SH}$	63
Figura 19.	Espectros no infravermelho médio dos catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$	64
Figura 20.	Espectros no infravermelho médio dos catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ e $n\text{-}$	

	Bu ₂ SnCl ₂	65
Figura 21.	Espectros no infravermelho médio dos catalisadores SiO ₂ -S-SnBu ₂ OMe e SiO ₂ -S-SnBu ₃	66
Figura 22.	Espectros no Raman dos sólidos SiO ₂ e da SiO ₂ -SH.....	68
Figura 23.	Espectros no Raman dos catalisadores SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl e <i>n</i> -Me ₂ SnCl ₂	69
Figura 24.	Espectros no Raman dos catalisadores SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl e <i>n</i> -Bu ₂ SnCl ₂	70
Figura 25.	Espectros no Raman dos catalisadores SiO ₂ -S-SnBu ₂ OMe e SiO ₂ -S-SnBu ₃	71
Figura 26.	Espectros na região do UV-Vis por reflectância difusa dos sólidos SiO ₂ e SiO ₂ -SH.....	73
Figura 27.	Espectros na região do UV-Vis por reflectância difusa dos catalisadores SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl e SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl.....	74
Figura 28.	Espectros na região do UV-Vis por reflectância difusa dos catalisadores SiO ₂ -S-SnBu ₂ OMe e SiO ₂ -S-SnBu ₃	75
Figura 29.	Termogramas e as derivadas dos sólidos SiO ₂ , SiO ₂ tratada termicamente a 450 °C, SiO ₂ -SH.....	76
Figura 30.	Termogramas e as derivadas dos catalisadores SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl, SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl, SiO ₂ -S-SnBu ₂ OMe e SiO ₂ -S-SnBu ₃	79
Figura 31.	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos sólidos de SiO ₂ e SiO ₂ -SH e para os catalisadores SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl, SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl, SiO ₂ -S-SnBu ₂ OMe e SiO ₂ -S-SnBu ₃	81
Figura 32.	Distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH dos sólidos SiO ₂ , SiO ₂ -SH e dos catalisadores heterogeneizados.....	83
Figura 33.	Microscopia eletrônica de varredura dos sólidos SiO ₂ , SiO ₂ -SH, SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl, SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl, SiO ₂ -S-SnBu ₂ OMe e SiO ₂ -S-SnBu ₃	84
Figura 34.	Microscopia por espectroscopia de energia dispersiva, mapeamento de S, Sn e Cl dos catalisadores SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl e SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl.....	85
Figura 35.	Microscopia por espectroscopia de energia dispersiva, mapeamento de S e Sn dos catalisadores SiO ₂ -S-SnBu ₂ OMe e SiO ₂ -S-SnBu ₃	86
Figura 36.	Conversão do acetato de etila (%) para os catalisadores <i>n</i> -Me ₂ SnCl ₂ , <i>n</i> -Bu ₂ SnCl ₂ e NaOH em diferentes tempos reacionais a 80 e 120 °C.....	89
Figura 37.	Conversão do acetato de etila (%) para os catalisadores <i>n</i> -Bu ₂ Sn(OMe) ₂ e <i>n</i> -Bu ₃ SnOMe em diferentes tempos reacionais a 80 e 120 °C.....	90

Figura 38.	Conversão do acetato de etila (%) na presença dos sólidos SiO ₂ , SiO ₂ -SH e dos catalisadores SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl, SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl, SiO ₂ -S-SnBu ₂ OMe e SiO ₂ -S-SnBu ₃ em diferentes tempos reacionais a 80 e 120 °C.....	93
Figura 39.	Conversão do acetato de etila (%) em função dos ciclos reacionais para os catalisadores SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl, SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl, SiO ₂ -S-SnBu ₂ OMe e SiO ₂ -S-SnBu ₃	98
Figura 40.	Conversão do benzoato de benzila (%) em função dos ciclos reacionais para o catalisador SiO ₂ -S-SnBu ₂ OMe.....	100
Figura 41.	Reação de transesterificação da tricaprilina em metanol.....	102
Figura 42.	Conversão da tricaprilina (%) para os catalisadores <i>n</i> -Me ₂ SnCl ₂ e <i>n</i> -Bu ₂ SnCl ₂ em diferentes tempos reacionais a 80 e 120 °C.....	103
Figura 43.	Seletividade dos produtos de transesterificação da tricaprilina dos catalisadores <i>n</i> -Me ₂ SnCl ₂ e <i>n</i> -Bu ₂ SnCl ₂ em diferentes tempos reacionais a 80 e 120 °C.....	105
Figura 44.	Conversão da tricaprilina (%) para os catalisadores SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl e SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl em diferentes tempos reacionais a 120 °C.....	107
Figura 45.	Seletividade dos produtos de transesterificação da tricaprilina dos catalisadores SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl e SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl em diferentes tempos reacionais a 120 °C.....	108
Figura 46.	Conversão da tricaprilina (%) no teste de reuso e lixiviação em ciclos para os catalisadores SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl e SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl.....	109
Figura 47.	Seletividade dos produtos de transesterificação dos reusos da tricaprilina dos catalisadores SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl e SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl em diferentes tempos reacionais a 120 °C.....	111
Figura 48.	Espectros no infravermelho médio dos catalisadores antes e após 6 reusos.	113
Figura 49.	Espectros Raman dos catalisadores após 6 reusos.....	115
Figura 50.	Termogramas dos catalisadores após 6 reusos.....	117
Figura 51.	Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ dos catalisadores após 6 reusos....	118
Figura 52.	Distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH dos catalisadores após 6 reusos.....	119
Figura 53.	Espectros no infravermelho médio dos catalisadores antes e após 8 reusos.	121
Figura 54.	Espectros Raman dos catalisadores após 8 reusos.....	122

Figura 55. Termogramas dos catalisadores após 8 reusos.....	123
Figura 56. Isotherma de adsorção e dessorção de N ₂ dos catalisadores após 8 reusos....	124
Figura 57. Distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH dos catalisadores após 8 reusos.....	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Principais exemplos de biocombustíveis.....	26
Tabela 2.	Vantagens e desvantagens das três gerações de biodiesel.....	27
Tabela 3.	Vantagens e desvantagens dos processos catalíticos: homogêneo e heterogêneo para a produção do biodiesel.....	41
Tabela 4.	Reagentes e solventes utilizados.....	47
Tabela 5.	Composição química, nomenclatura e estrutura molecular dos catalisadores a base de Sn(IV).....	48
Tabela 6.	Quantidade de catalisador heterogêneo em (% m/m) e massa (g) utilizado na reação de transesterificação.....	52
Tabela 7.	Parâmetros analíticos das análises de catalisadores por ICP OES.....	56
Tabela 8.	Teores de enxofre e estanho determinados por EDX.....	60
Tabela 9.	Teores de enxofre e estanho determinados por ICP OES.....	60
Tabela 10.	Principais bandas de vibrações observadas para os sólidos SiO ₂ , SiO ₂ tratada termicamente a 450 °C, SiO ₂ -SH e para os catalisadores SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl, <i>n</i> -Me ₂ SnCl ₂ , SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl, <i>n</i> -Bu ₂ SnCl ₂ , SiO ₂ -S-SnBu ₂ OMe e SiO ₂ -S-SnBu ₃	67
Tabela 11.	Principais sinais de vibrações observados para os sólidos SiO ₂ , SiO ₂ -SH e para os catalisadores SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl, <i>n</i> -Me ₂ SnCl ₂ , SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl, <i>n</i> -Bu ₂ SnCl ₂ , SiO ₂ -S-SnBu ₂ OMe e SiO ₂ -S-SnBu ₃	72
Tabela 12.	Porcentual de perda de massa total para os sólidos SiO ₂ , SiO ₂ tratada termicamente a 450 °C e SiO ₂ -SH.....	76
Tabela 13.	Porcentual de perda de massa total para os catalisadores SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl, SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl, SiO ₂ -S-SnBu ₂ OMe e SiO ₂ -S-SnBu ₃	78
Tabela 14.	Dados de área superficial e volumes de poros calculados pelo método BET e BJH, respectivamente.....	82
Tabela 15.	Conversão do acetato de etila (%) para os catalisadores <i>n</i> -Me ₂ SnCl ₂ e <i>n</i> -Bu ₂ SnCl ₂ e NaOH em diferentes tempos reacionais a 80 e 120 °C.....	88
Tabela 16.	Conversão do acetato de etila (%) para os catalisadores <i>n</i> -Bu ₂ Sn(OMe) ₂ e <i>n</i> -Bu ₃ SnOMe em diferentes tempos reacionais a 80 e 120 °C.....	90
Tabela 17.	Conversão do acetato de etila (%) para os sólidos SiO ₂ e SiO ₂ -SH e para os catalisadores SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl, SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl, SiO ₂ -S-SnBu ₂ OMe e SiO ₂ -S-SnBu ₃ em diferentes tempos reacionais a 80 e 120°C.....	92

Tabela 18. Resultados da conversão do acetato de etila (%) no teste de reuso e lixiviação em ciclos para os catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$	97
Tabela 19. Conversão da tricaprilina (%) para os catalisadores $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$ e $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ em diferentes tempos reacionais a 80 e 120 °C.....	103
Tabela 20. Conversão da tricaprilina (%) para os catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ em diferentes tempos reacionais a 120 °C.....	106
Tabela 21. Resultados da conversão da tricaprilina (%) no teste de reuso e lixiviação em ciclos para os catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$	109
Tabela 22. Teor de estanho após 6 ciclos reacionais.....	112
Tabela 23. Porcentagem de perda de massa total antes e após 6 reusos.....	116
Tabela 24. Área superficial específica e volume de poros dos catalisadores antes da reação e após 6 reusos.....	119
Tabela 25. Teor de estanho após 8 ciclos reacionais.....	120
Tabela 26. Porcentagem de perda de massa total antes e após 8 reusos.....	123
Tabela 27. Área superficial específica e volume de poros dos catalisadores antes da reação e após 8 reusos.....	124

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BET - Brunauer-Emmett-Teller

BJH - Barrett-Joyner Halenda

EDX - Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia

ICP OES - Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado

Bu₂SnCl₂ - Dicloreto de dibutilestanho

Bu₂Sn(OMe)₂ - Dimetóxido de dibutilestanho

Bu₃SnOMe - Metóxido de tributilestanho

Me₂SnCl₂ - Dicloreto de dimetilestanho

SiO₂ - Sílica gel 60

SiO₂-SH - Sílica modificada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano

SiO₂-S-Bu₂SnCl - Dicloreto de dibutilestanho ancorado em sílica modificada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano

SiO₂-S-Bu₂SnOMe - Dimetóxido de dibutilestanho ancorado em sílica modificada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano

SiO₂-S-SnBu₃ - Metóxido de tributilestanho ancorado em sílica modificada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano

SiO₂-S-Me₂SnCl - Dicloreto de dimetilestanho ancorado em sílica modificada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano

EtOH - Etanol

MeOH - Metanol

TEA - Trietilamina

NaHCO₃ – Bicarbonato de sódio

Na^o - Sódio metálico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 Considerações iniciais	21
2 OBJETIVOS	24
2.1 Objetivo geral	24
2.2 Objetivos específicos	24
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 Biocombustíveis	25
3.2 Biodiesel	26
3.2.1 Processos para obtenção do biodiesel.....	29
3.2.1.1 Reação de esterificação.....	30
3.2.1.2 Reação de transesterificação.....	32
3.3 Propostas de novos Catalisadores empregados na transesterificação	35
3.4 Catalise homogênea versus catálise heterogênea	39
3.4.1 Heterogeneização dos catalisadores em sílica.....	41
4 PARTE EXPERIMENTAL	47
4.1 Reagentes	47
4.2 Secagem do solvente	48
4.2.1 Tolueno.....	48
4.3 Heterogeneização dos catalisadores organoestânicos(IV) na superfície da sílica	48
4.3.1 Modificação da superfície da sílica com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.....	49
4.3.2 Ancoragem dos cloretos de alquilestanho em sílica modificada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.....	49
4.3.3 Ancoragem dos metóxidos de alquilestanho em sílica modificada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.....	50
4.4 Reações de transesterificação	51
4.4.1 Testes catalíticos.....	51
4.4.1.1 Reações com acetato de etila.....	52
4.4.1.2 Reações com tricaprilina.....	52
4.4.1.3 Reações com benzoato de benzila.....	53
4.4.2 Testes de reuso.....	53
4.4.3 Testes de lixiviação.....	54

4.5 Procedimentos analíticos.....	54
4.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho médio.....	54
4.5.2 Fisissorção de nitrogênio, determinação da área superficial dos sólidos catalíticos pelo método de BET e distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH.....	54
4.5.3 Análise termogravimétrica.....	54
4.5.4 Espectroscopia Raman.....	55
4.5.5 Espectroscopia na região do UV-Vis por reflectância difusa.....	55
4.5.6 Determinação do teor de estanho e enxofre total por espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.....	55
4.5.7 Espectroscopia fluorescência de raios-X por dispersão em energia.....	56
4.5.8 Microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectroscopia por energia dispersiva.....	56
4.5.9 Determinação da conversão do acetato de etila, benzoato de benzila e tricaprilina por cromatografia gasosa.....	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
5.1 Síntese e caracterização dos sistemas organoestânicos(IV) ancorados em SiO₂-SH.....	59
5.1.1 Determinação do teor de estanho e enxofre por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX) e por espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).....	59
5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho médio.....	61
5.1.3 Espectroscopia Raman.....	68
5.1.4 Espectroscopia na região do UV-Vis por reflectância difusa.....	73
5.1.5 Análise termogravimétrica.....	75
5.1.6 Fisissorção de nitrogênio, determinação da área superficial dos catalisadores pelo método de BET e distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH.....	80
5.1.7 Microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectroscopia por energia dispersiva.....	83
5.2 Estudo da atividade catalítica.....	87
5.2.1 Reação modelo de transesterificação do acetato de etila.....	87
5.2.1.1 Atividade catalítica dos compostos organoestânicos(IV) não ancorados.....	87
5.2.1.2 Atividade catalítica dos compostos organoestânicos(IV) ancorados em sílica modificada.....	91

5.2.1.3 Teste de reuso e lixiviação.....	96
5.2.2 Teste de reuso e lixiviação do benzoato de benzila.....	100
5.2.3 Reação de transesterificação da tricaprilina.....	101
5.2.3.1 Atividade catalítica dos compostos homogêneos organoestânicos(IV) <i>n</i> - Me ₂ SnCl ₂ e <i>n</i> -Bu ₂ SnCl ₂	101
5.2.3.2 Atividade catalítica dos compostos heterogêneos organoestânicos(IV) SiO ₂ -S- SnMe ₂ Cl e SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl.....	106
5.2.3.3 Teste de reuso e lixiviação.....	108
5.3 Caracterização dos compostos organoestânicos(IV) ancorados na sílica após uso nas reações de transesterificação.....	112
5.3.1 Reação modelo de transesterificação do acetato de etila.....	112
5.3.1.1 Determinação do teor de estanho após os 6 ciclos reacionais.....	112
5.3.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho médio.....	113
5.3.1.3 Espectroscopia Raman.....	115
5.3.1.4 Análise termogravimétrica.....	116
5.3.1.5 Fisissorção de nitrogênio, determinação da área superficial dos catalisadores pelo método de BET e distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH.	117
5.3.2 Reação modelo de transesterificação da tricaprilina.....	120
5.3.2.1 Determinação do teor de estanho após os 8 ciclos reacionais.....	120
5.3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho médio.....	121
5.3.2.3 Espectroscopia Raman.....	122
5.3.1.4 Análise termogravimétrica.....	122
5.3.1.5 Fisissorção de nitrogênio, determinação da área superficial dos catalisadores pelo método de BET e distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH.	124
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	126
7 PERSPECTIVAS.....	127
REFERÊNCIAS.....	128
APÊNDICES.....	139

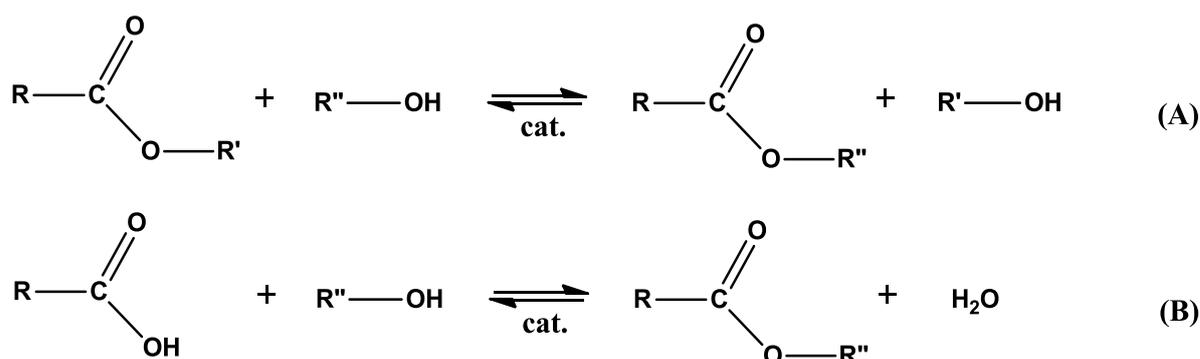
1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Sustentabilidade tornou-se uma palavra de ordem para a sociedade moderna, pois os países em desenvolvimento em pleno século XXI apresentam como uma das prioridades o combate à atual crise mundial energética em consequência dos problemas ambientais, dos altos preços do petróleo, da escassez do mesmo em alguns países e do crescimento acelerado dos países emergentes. Neste contexto, a busca por fontes renováveis de energia é uma ação global recorrente, sendo assim, a produção de biocombustíveis tem sido alvo de crescentes estudos, especialmente envolvendo a produção do biodiesel, uma vez que este combustível é obtido a partir de fontes renováveis, além de ser menos poluidor do que o petróleo (SOUZA et al., 2014).

A reação de transesterificação, esquematizada na Figura 1A, engloba uma classe importante de transformação na química orgânica, em que um éster reage com um álcool produzindo um novo éster e um novo álcool. Industrialmente, o biodiesel é obtido a partir de reações de transesterificação de triacilglicerídeos (componentes majoritários dos óleos e gorduras animais ou vegetais) e álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de um catalisador. Outra forma de obtenção de ésteres engloba as reações de esterificação (Figura 1B), em que um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água. Sendo assim, óleos e gorduras de origem animal ou vegetal, ou até mesmo resíduos industriais 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.

Figura 1. Reação de transesterificação (A) e reação de esterificação (B).



Fonte: Autora, 2019.

Comumente, as reações de transesterificação ocorrem sob catálise homogênea alcalina de Brønsted, utilizando como catalisadores hidróxidos e alcóxidos de sódio ou de potássio, uma vez que estes são muito ativos, seletivos, requerem menores temperaturas e são menos corrosivos que os catalisadores ácidos em um curto tempo reacional (SILVA et al., 2015; LEE E WILSON, 2015). Todavia, o emprego da catálise homogênea remete a custos nos processos de purificação dos biocombustíveis devido à dificuldade de separação do catalisador do produto final da reação, contaminando o biodiesel com os catalisadores que podem corroer reatores e os *manifolds* do motor, comprometendo, assim, o emprego de catalisadores homogêneos (LEE E WILSON, 2015).

Uma linha de investigação tem buscado aliar as vantagens observadas no emprego de sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos, ancorando catalisadores homogêneos em suportes adequados. Essa estratégia pode gerar benefícios para o sistema de produção: pouca ou nenhuma corrosão, fácil manuseio e separação, reutilização do catalisador, redução da quantidade de resíduos tóxicos, dentre outros (ANTUNES et al., 2008). O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a transesterificação de óleos vegetais também tem interesse industrial, como pode ser visto pelo grande número de patentes publicadas (HONNICK et al., 2000; PUGIN et al., 2002; Ng et al., 2009; SINGH et al., 2011; YAN et al., 2012). Há diversos catalisadores inorgânicos heterogêneos reportados na literatura, entretanto, os compostos orgânicos heterogeneizados em estruturas inorgânicas beneficiam a separação e reuso (HILLION et al., 2003).

Compostos organoestânicos(IV) têm mostrado grande potencial como catalisadores em reações de policondensação, poliesterificação e transesterificação para a obtenção de biodiesel, polímeros e intermediários, em virtude do átomo de estanho formar ligações com elementos como O, S e N proveniente da interação ácido-base de Lewis (ABREU et al., 2003; ABREU et al., 2004; SUAREZ et al., 2007; FERREIRA et al., 2007; MENDONÇA et al., 2009; SERRA et al., 2011; SILVA et al., 2015; SILVA et al., 2016; NUNES et al., 2017). Dentre as reações citadas, a transesterificação que pode permitir o uso desses catalisadores organometálicos para a produção de biodiesel, sendo que a ancoragem desses compostos, por exemplo em sílica (SiO_2), constitui uma excelente alternativa (PUGIN et al., 2002; TOUPANCE et al., 2013, ZHANG et al., 2016; COSTA, 2016).

Apenas alguns compostos organoestânicos suportados em SiO_2 foram relatados e majoritariamente utilizados como catalisadores em reações de condensação de prins e de Baeyer-Villiger (TOUPANCE et al., 2013). É reportado apenas três publicações utilizando a SiO_2 como suporte para imobilização de complexos organoestânico(IV) e sua utilização como

catalisadores em reações de transesterificação (PUGIN et al., 2002; TOUPANCE et al., 2013; ZHANG et al., 2016).

Um dos aspectos mais importantes desse trabalho, no que diz respeito à esfera científica e tecnológica, está relacionado à heterogeneização em uma matriz de SiO₂ de compostos contendo organoestânico(IV) que apresentam comprovada atividade catalítica frente as reações de transesterificação para obtenção de biodiesel. Pugin e colaboradores (2002) avaliaram a atividade catalítica de uma variedade de compostos organoestânicos(IV) imobilizados na SiO₂ modificada com grupos tióis (-SH) em reações de transesterificação (PUGIN et al., 2002). No referido estudo, foram avaliados os complexos: metóxido de tributilestanho (*n*-Bu₃SnOMe), dimetóxido de dibutilestanho (*n*-Bu₂Sn(OMe)₂), dicloreto de dimetilestanho (*n*-Me₂SnCl₂) e dicloreto de dibutilestanho (*n*-Bu₂SnCl₂) ancorados na superfície da SiO₂ modificada com grupos -SH. É válido mencionar que não há estudos catalíticos na literatura sobre o uso destes complexos imobilizados na SiO₂ modificada com grupos -SH.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Preparar materiais à base de compostos organometálicos de estanho(IV) ancorados em sílica funcionalizada com grupos tióis e sua utilização como catalisadores em reações de transesterificação.

2.2 Objetivos específicos

- Preparar sílica funcionalizada com grupos tióis;
- Ancorar os compostos organoestânicos(IV) em sílica funcionalizada com grupos tióis;
- Caracterizar, por diversas técnicas, os materiais obtidos: espectroscopia na região do infravermelho médio, espectrometria de emissão óptica com plasma, espectroscopia Raman, espectroscopia na região do ultravioleta visível, fisissorção de nitrogênio, determinação da área superficial pelo método de BET e determinação de distribuição de poros pelo método BJH, análise termogravimétrica, energia por dispersão de raios-X e microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia por energia dispersiva;
- Estudar a atividade catalítica dos sistemas catalíticos obtidos em reações de transesterificação metílica, empregando acetato de etila ou tricaprilina como substrato;
- Avaliar a eficiência, em termos de estabilidade e reuso, dos sistemas catalítico suportados;
- Identificar e quantificar os produtos de reação dos processos catalíticos por cromatografia gasosa.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biocombustíveis

O aumento do consumo de energia e a acessibilidade dos meios de transportes aumentam o nível de gases de efeito estufa na atmosfera, juntamente com a perspectiva de esgotamento das reservas de fácil extração de recursos fósseis, têm promovido em todo o mundo o interesse científico na produção de combustíveis a partir de fontes renováveis como alternativa para compor a matriz energética mundial (TARIG et al., 2012). Além disso, os biocombustíveis também podem gerar mais empregos através da criação de novas fontes de rendimentos nas zonas rurais e melhorar a segurança energética dos países importadores de petróleo e gás (AZADIA et al., 2017).

De acordo com a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 (Art. 4º inciso XXIV), biocombustível é definido como: “combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”, e sua participação é incrementada em bases econômicas, sociais e ambientais (BRASIL, 2005). Na Tabela 1, são apresentados os principais exemplos de biocombustíveis, dentre os quais destacam-se o biodiesel e o bio-óleo que são obtidos a partir de óleos e gorduras.

É previsto que em 2050, mais de um quarto do combustível usado nos transportes no mundo serão à base de biocombustíveis (UCHOA, 2017). O emprego dos óleos vegetais como combustível é conhecido desde 1900, quando Rudolph Diesel criou o primeiro motor à combustão interna (motor de ciclo diesel) com petróleo cru e óleo de amendoim, porém devido ao baixo custo e alta disponibilidade do petróleo na época, este foi o combustível usado durante muito tempo (TREMILIOSI, 2009).

A utilização direta de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal nos motores de ciclo diesel é limitada devido as suas propriedades físico-químicas (como alta viscosidade, maior densidade, baixa volatilidade e caráter poli-insaturado) que podem causar vários danos aos motores como, por exemplo, combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo, emissão de acroleína (substância altamente tóxica e cancerígena) formada pela decomposição térmica do glicerol dentre outros. Sendo assim, a transformação destes óleos e gorduras, de origem vegetal ou animal, em monoésteres alquílicos (denominado de biodiesel)

resulta em características físico-químicas semelhantes ao óleo diesel mineral (SUAREZ et al., 2007; RINALDI et al., 2007).

Tabela 1. Principais exemplos de biocombustíveis.

Biocombustível	Matéria-Prima	Processos de Obtenção	Composição Química
Carvão Vegetal	Madeira	Pirólise	Carbono
Álcool	Açúcares (glicose, amido, celulose dentre outros.)	Fermentação anaeróbica	Etanol
Biogás	Todo o tipo de biomassa	Fermentação anaeróbica	Hidrocarbonetos leves
Biogás de síntese	Biomassa em geral	Gaseificação	Mistura de vários gases, essencialmente CO e H ₂
Biodiesel	Óleos e gorduras	Esterificação ou transesterificação	Monoésteres de ácidos graxos
Bio-óleo	Óleos e gorduras	Craqueamento ou hidrocrackeamento	Mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados

Fonte: OLIVEIRA et al., 2008.

3.2 Biodiesel

O primeiro relato do biodiesel se deu em 31 de agosto de 1937 ao pesquisador G. Chavanne através da patente belga 422.877, a qual descreve a utilização de ésteres etílicos de óleo de palma, obtidos na reação de transesterificação em meio ácido, como combustível análogo ao petrodiesel (CHAVANNE, 1937).

Quimicamente, o biodiesel é definido como ésteres alquílicos provenientes de ácidos graxos de cadeia longa derivado a partir da transesterificação de triacilglicerídeos ou da esterificação de ácidos graxos livres com alcoóis de cadeia curta, geralmente até cinco carbonos, preparados a partir de vários óleos comestíveis e não comestíveis (BARNWAL E SHARMA, 2005).

Existem três gerações de biodiesel, a primeira geração é produzida a partir de óleos comestíveis, tais como a soja, palma, girassol, dentre outros. Estima-se que mais de 95%

deste tipo de biodiesel tem sido usado em escala comercial nos Estados Unidos da América e na Europa. A segunda geração de biodiesel inclui o uso de óleos não comestíveis, tais como jatropa, nem, jojoba, dentre outros. Este tipo de geração tem sido extensivamente estudado devido o impacto positivo em substituição aos óleos comestíveis no mercado global e na segurança alimentar (BRENNAN E OWENDE, 2010). Matérias-primas de biodiesel de terceira geração são derivados de microalgas (TARIG et al., 2012). Na Tabela 2 estão apresentadas as vantagens e desvantagens das três gerações.

Tabela 2. Vantagens e desvantagens das três gerações de biodiesel.

Tipo de geração de biodiesel	Vantagens	Desvantagens
Primeira	Cultivo local Alta produção Biodiesel de qualidade	Requisição de terra arável Desequilíbrio ecológico e alimentar Desmatamento
Segunda	Eliminação da concorrência alimentar Ambientalmente amigável Exigência de pouca terra agrícola	Maior viscosidade Maior quantidade de álcool para a transesterificação Produção desigual conforme a demanda local
Terceira	Elevada produtividade Reprodução rápida Não afeta a cadeia alimentar humana e as terras agrícolas	Necessita de bastante luz solar Não disponível em escala global

Fonte: TARIG et al., 2012.

A produção de biocombustíveis líquidos vem crescendo mundialmente e entre os maiores produtores mundiais de bioetanol e biodiesel em 2011 destacam-se o Estados Unidos da América, Brasil, Argentina e Bélgica produzindo 12,0, 8,7, 6,8, e 6,6 MJ de biocombustível per capita por dia, respectivamente (AZADIA et al., 2017).

O Brasil apresenta uma diversidade de matérias-primas para a produção do biodiesel (tais como óleos de milho, girassol, soja, algodão, palma e pinhão manso, dentre outros), em virtude de ser um país com vasta área territorial, apresentando diferenças regionais no clima e

no solo (BERGMANN et al., 2013). A Figura 2 mostra as principais fontes de óleos vegetais e regiões de produção de biodiesel no Brasil.

Figura 2. Principais fontes de óleos vegetais e regiões de produção de biodiesel no Brasil.



Fonte: BiodieselBR, acessado em 01.07.2019.

O biodiesel tem sido usado como um substituto do diesel nas últimas décadas em virtude das enormes contribuições para o meio ambiente (tais como biodegradabilidade, sustentabilidade, não toxicidade, ser livre de enxofre e aromáticos, elevado número de cetano, teor médio de oxigênio em torno de 11%, dentre outros). Além dos fatores citados, às similaridades físico-químicas ao diesel derivado do petróleo (tais como elevada viscosidade, massa molecular, densidade, dentre outros) e por ser perfeitamente miscível, permite que o biodiesel possa ser misturado ao diesel mineral em quaisquer proporções ou possa ser usado

como combustível puro a 100% (B100) (FERRARI et al., 2005; ROCHA et al., 2008; ESCOBAR et al., 2009; ATADASHI et al., 2013; D'AGOSTO et al., 2015).

No Brasil, o biodiesel é comercializado misturado com o diesel mineral. Entre 2008 e 2010 o B2 que refere-se à mistura de 2% de biodiesel no óleo diesel de petróleo foi obrigatório em todo país. Diante disto, é evidenciando que o governo federal estabeleceu metas para o incremento deste biocombustível. A mistura de 5% de biodiesel no óleo diesel de petróleo (B5) tornou-se obrigatório a partir de 2010 (D'AGOSTO et al., 2015). Atualmente, foi sancionado pela Lei nº 13.263/16 a elevação de biodiesel ao diesel vendido ao consumidor de 8% (B8) para 10% (B10). Sendo assim, este novo percentual coloca o Brasil em destaque no mercado internacional do produto incentivando a produção de biodiesel, reduzindo as importações de óleo diesel e favorecendo a agricultura familiar e o agronegócio brasileiro.

3.2.1 Processos para obtenção do biodiesel

A obtenção do biodiesel pode ser feita por dois processos: transesterificação e esterificação, enquanto o bio-óleo pode ser obtido por craqueamento ou pirólise, uma vez que a utilização direta do óleo *in natura* nos motores do ciclo diesel ocasiona danos em virtude da ocorrência excessiva de depósitos de carbonos, obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores, diluição parcial do combustível no lubrificante e comprometimento da durabilidade do motor (QUINTELLA et al., 2009).

O processo de craqueamento térmico e/ou catalítico para a obtenção de bio-óleo consiste na quebra das moléculas do óleo vegetal ou da gordura, ocasionando à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e de compostos oxigenados semelhantes ao diesel. Todavia, por possuir propriedades físico-químicas próximas às do combustível fóssil, é possível seu uso direto em motores do ciclo diesel (OLIVEIRA et al., 2008). Já o processo de craqueamento térmico ou pirólise consiste na conversão de uma substância através do calor, ou seja, pelo aquecimento da substância na ausência de oxigênio a temperaturas superiores a 350 °C. Muitas das vezes este processo é auxiliado com o uso de catalisador com o objetivo de gerar moléculas menores devido a quebra das ligações químicas (WEISZ et al., 1979).

A esterificação consiste na reação entre os 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. Já a transesterificação consiste na reação de triacilglicerídeos com monoálcoois de cadeia curta em presença de um catalisador, dando

origem a monoésteres de ácidos graxos e glicerol. Esta reação será descrita com mais detalhes, pois está envolvida no presente estudo.

3.2.1.1 Reação de esterificação

Na Figura 3 está apresentado um esquema geral de uma reação de esterificação na qual um ácido carboxílico reage com um álcool formando um éster e havendo eliminação de água, esta reação é um dos métodos mais comuns e mais utilizados em processos industriais para a obtenção de ésteres, constituindo desta forma um exemplo clássico de reações reversíveis (BARCZA, acessado em 2017).

Figura 3. Reações de esterificação (direta) e hidrólise (inversa) catalisadas por ácidos de Brønsted.

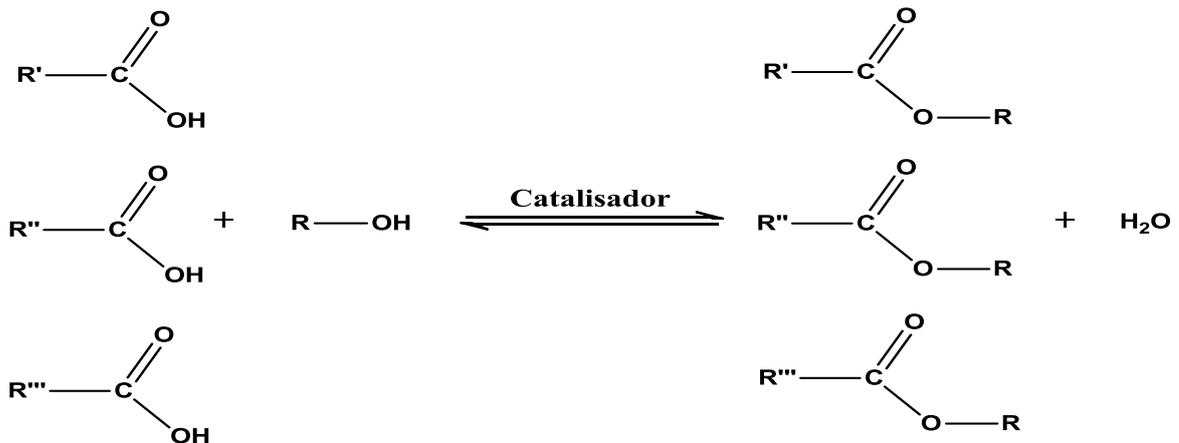


Fonte: BARCZA acessado em 2017.

De um modo geral, as reações de esterificações ocorrem com maior facilidade através do aumento da temperatura, presença de um catalisador (normalmente H_2SO_4 ou HCl) e excesso de um dos reagentes. Entretanto, a velocidade de formação do produto (éster) está diretamente relacionada ao tipo de ácido orgânico e álcool utilizado. A esterificação pode ocorrer sem a adição de catalisadores, mas devido à fraca acidez dos ácidos carboxílicos, a reação é extremamente lenta e requer diversos dias para alcançar o equilíbrio (LIU et al., 2006; BRITO et al., 2008). O uso dos catalisadores ácidos apresentam como desvantagens a desidratação dos álcoois e corrosão dos equipamentos (BARCZA, acessado em 2017).

Na Figura 4 está esquematizada a obtenção do biodiesel a partir da esterificação, em que uma mistura de ácidos graxos com um álcool de cadeia curta (geralmente o metanol ou etanol) na presença de um catalisador (ácido) forma o éster alquílico de ácidos graxos (biodiesel) e água.

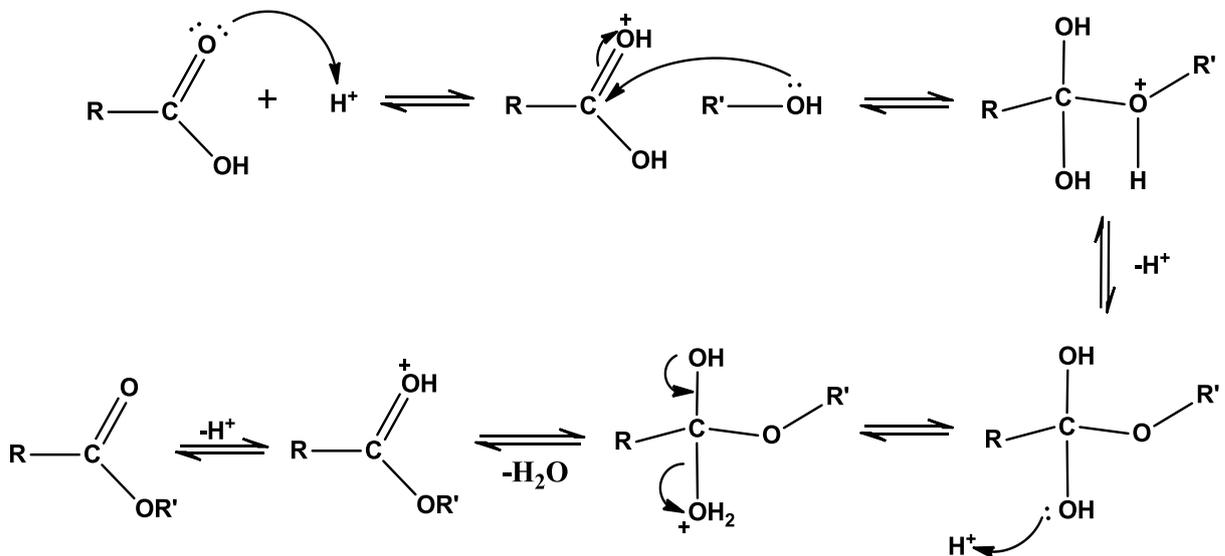
Figura 4. Reação de esterificação de ácidos graxos.



Fonte: Autora, 2019.

Na Figura 5 está descrito o mecanismo para a reação de esterificação sob catálise ácida. Inicialmente, ocorre a protonação do oxigênio da carbonila do grupo carboxílico, ativando desse modo o ataque nucleofílico pelo álcool formando um intermediário tetraédrico. Finalmente ocorre a desprotonação deste complexo intermediário resultando no éster (LIU et al., 2006; BRITO et al., 2008).

Figura 5. Mecanismo de esterificação com emprego de catalisador ácido de Brønsted.



Fonte: Autora, 2019.

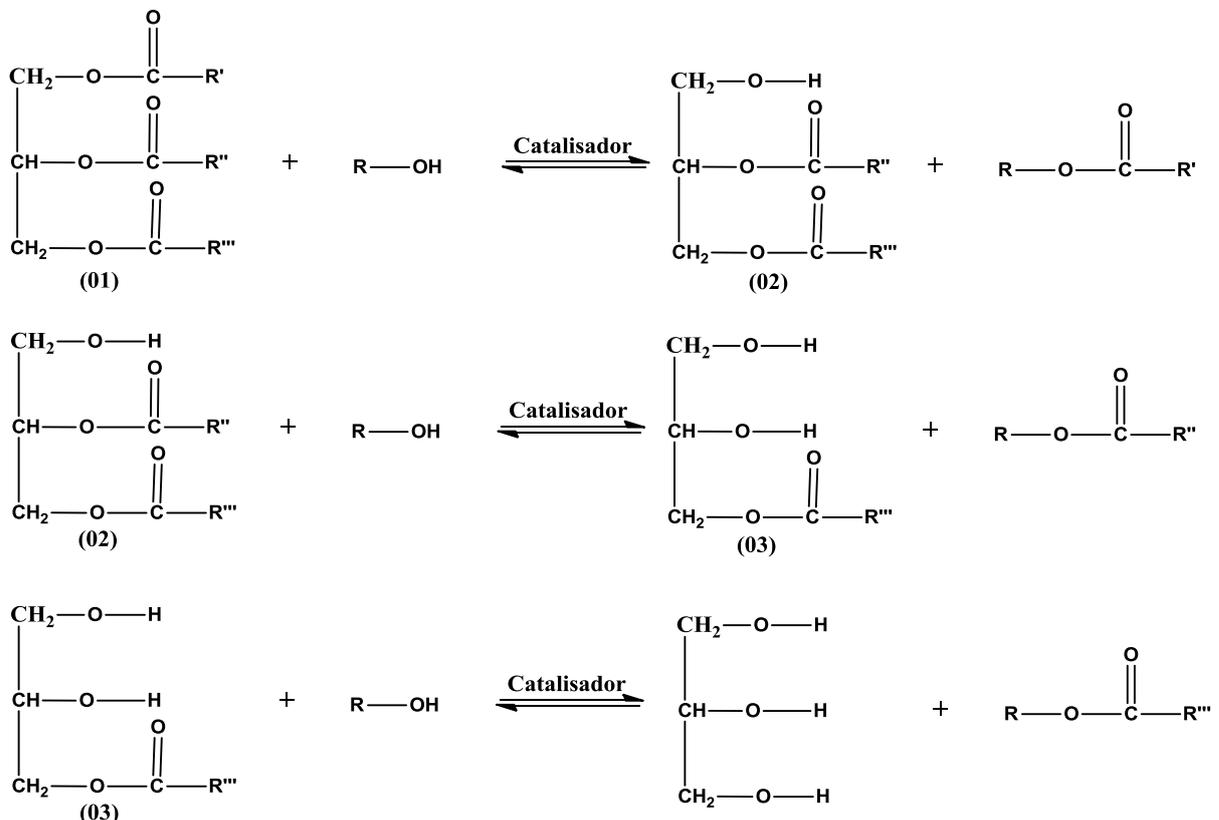
Um dos benefícios da esterificação para a produção do biodiesel consiste no emprego de matérias-primas de baixo custo com elevado teor de ácidos graxos livres (tais como borras

provenientes dos refinados de óleos vegetais), conseqüentemente é possível à obtenção de ésteres de ácidos graxos com um custo competitivo com o diesel proveniente do petróleo.

3.2.1.2 Reação de transesterificação

Globalmente, o principal processo químico que é utilizado para a produção do biodiesel é a reação de transesterificação (também conhecida como alcoólise), por apresentar fatores técnicos e econômicos viáveis. Este processo consiste em fazer reagir lipídeos (óleo vegetal ou gordura animal), que são essencialmente constituídos de triacilglicerídeos, com um álcool de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador (básico, ácido ou enzimático) conforme apresentado na Figura 6. Os produtos reacionais constituem uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) juntamente com glicerol (que é um coproduto reacional) (IZIDA et al., 2015). Vale ressaltar que o glicerol é um coproduto, que tem necessidade de ser recuperado devido o seu alto valor como produto químico, e suas principais aplicações são as indústrias de cosméticos, alimentícias, farmacêuticas e de explosivos.

Figura 6. Transesterificação de triacilglicerídeos.



Fonte: Autora, 2019.

De acordo com a Figura 6, 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). A estequiometria da reação é de 1:3 (triacilglicerol:álcool), mas na prática o agente transesterificante (álcool), devido à reversibilidade reacional e de acordo com o Princípio de Le Châtelier, geralmente é adicionado em excesso, contribuindo para o rendimento do biodiesel e permitindo a sua separação do glicerol, viabilizado por processo de decantação ou centrifugação (RINALDI et al., 2007).

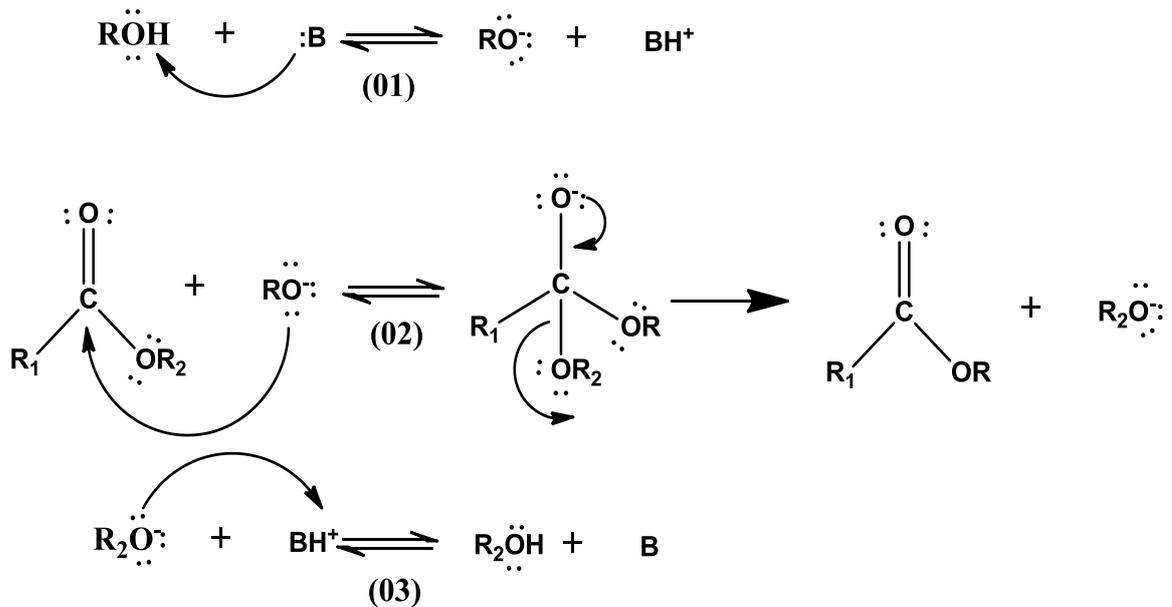
Diversos tipos de álcoois podem ser usados no processo de transesterificação incluindo metanol, etanol, propanol, butanol, dentre outros. Atualmente álcoois de baixa massa molar são as rotas mais utilizadas mundialmente (IZIDA et al., 2015), pois à medida que a cadeia carbônica do íon alcóxido aumenta, há correspondente decréscimo em sua nucleofilicidade, resultando em uma redução na reatividade (UCHOA, 2017). Nesta competição, o metanol leva vantagem em relação ao etanol, devido ao seu menor preço no mercado internacional e por apresentar maior reatividade (FUKUDA et al., 2001).

O uso de catalisadores é indispensável nas reações de transesterificação, eles podem ser ácidos, básicos ou enzimáticos, tanto na sua forma homogênea (mesma fase líquida da mistura reacional) quanto heterogênea (fase diferente da mistura reacional, geralmente sólido). Os catalisadores homogêneos básicos são mais utilizados por terem maior eficiência e menor corrosividade, taxa de reação relativamente alta mesmo a baixas temperaturas (~ 60 °C) e custo relativamente baixo (KNOTHE et al., 2006; QUINTELLA et al., 2009). Porém, a utilização deste tipo de catalisador frequentemente leva à formação de sabões, tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres, quanto pela saponificação dos glicerídeos e/ou dos ésteres monoalquílicos formados. Em contrapartida, os catalisadores ácidos apresentam conversões inferiores e podem danificar os equipamentos devido à corrosão. Segundo Suarez 2007, “como alternativa aos catalisadores básicos e ácidos tradicionais, diversas novas classes vêm sendo propostas nas últimas décadas, visando aperfeiçoar os processos industriais, facilitando a separação dos produtos no final da reação e possibilitando a recuperação e reutilização dos catalisadores” (SUAREZ et al., 2007).

Na Figura 7 está esquematizado o mecanismo de transesterificação sob catálise básica. Inicialmente, o álcool reage com a base formando a espécie ativa, o alcóxido, e protonando a base (01). Em seguida, o alcóxido realiza um ataque nucleofílico em uma carbonila de um triacilglicerídeo, formando um intermediário tetraédrico, cujo rearranjo gera um éster alquílico e o ânion correspondente ao diacilglicerídeo é formado (02). Por último, há a

desprotonação do catalisador, assim regenerando o catalisador (03), que pode agora reagir com uma segunda molécula do álcool, começando outro ciclo catalítico. Reações similares irão ocorrer com os diacilglicerídeos formados, produzindo monoacilglicerídeos, os quais, em processos similares, formarão finalmente a mistura de ésteres alquílicos e a glicerina (SUAREZ et al., 2007).

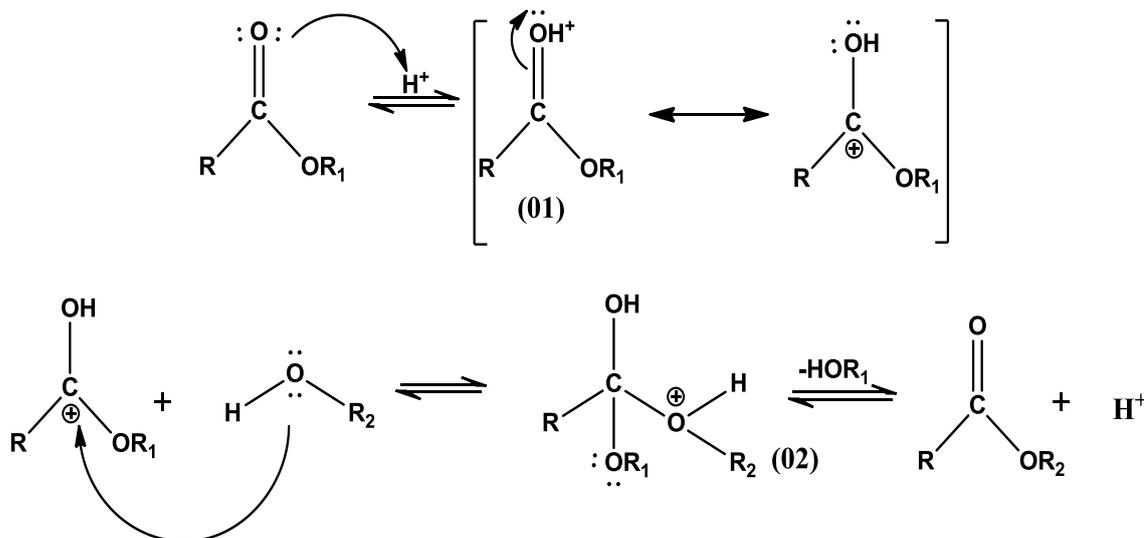
Figura 7. Mecanismo da transesterificação sob catálise básica.



Fonte: Adaptado de Suarez, 2007.

Na Figura 8 está esquematizado o mecanismo de transesterificação sob catálise ácida. Inicialmente, o H^+ gerado pelo ácido promove o ataque eletrofílico na carbonila de um tiacilglicerol (01) formando um carbocátion. Em seguida, o carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula de álcool, formando um intermediário tetraédrico (02). Ocorrendo desta forma a eliminação de um diacilglicerídeo e um éster alquílico graxo e a regeneração da espécie H^+ . Por processos semelhantes serão formados os monoacilglicerídeos e o glicerol (SUAREZ et al., 2007).

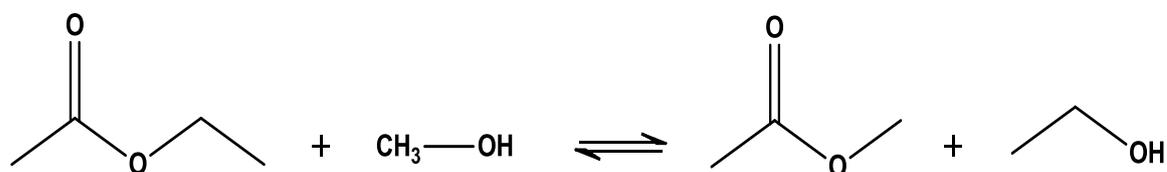
Figura 8. Mecanismo da transesterificação sob catalise ácida.



Fonte: Adaptado de Suarez, 2007.

Neste trabalho, foi escolhido como reação modelo para a transesterificação o acetato de etila e o metanol, conforme descrição na Figura 9 para a realização dos testes catalíticos, de reuso e de lixiviação com o intuito de avaliar a atividade e a estabilidade catalítica, uma vez que o acetato de etila é um substrato mais simples, em comparação a um triacilglicerídeo. Além disso, a reação pode ser conduzida com eficiência em menor escala apenas com pequenas quantidades de catalisadores empregados e os produtos da reação podem ser facilmente acompanhados por cromatografia gasosa.

Figura 9. Reação de transesterificação do acetato de etila em metanol.



Fonte: Autora, 2019.

3.3 Propostas de novos catalisadores empregados na transesterificação

O atual processo industrial, com base nos catalisadores básicos de Brønsted, utilizados na produção de biodiesel, tais como: NaOH e KOH, requerem matérias-primas de alta pureza e custos significativos de energia, principalmente devido às dificuldades de separação e

purificação do biodiesel produzido. Por isso, a busca por catalisadores alternativos é recorrente (MENDONÇA et al., 2009).

Pesquisas recentes de espécies contendo sítios ácidos de Lewis vêm mostrando resultados promissores em reações de transesterificação e esterificação (ABREU et al., 2003; ABREU et al., 2004; MENEGHETTI et al., 2007; BRITO et al., 2008; SILVA et al., 2015; NUNES et al., 2017). Neste contexto, o grupo GCaR (Grupo de Catálise e Reatividade Química) e de outros pesquisadores vêm mostrando que complexos com base de estanho(II) e estanho(IV) apresentam potencial catalítico em reações de transesterificação e esterificação (ABREU et al., 2003, ABREU et al., 2004; SUAREZ et al., 2007; FERREIRA et al., 2007; MENDONÇA et al., 2009; SERRA et al., 2011; SILVA et al., 2015; SILVA et al., 2016; NUNES et al., 2017).

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).

ABREU e colaboradores (2003 e 2004) apresentaram resultados da atividade catalítica de complexos contendo sítios 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 álcoois. 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 de reação, 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; ABREU et al., 2004).

LAM e colaboradores (2009) sintetizaram catalisadores superácidos sulfatados de óxido de estanho ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$) para a produção de biodiesel por meio da transesterificação. A fim de aumentar a atividade catalítica desse sistema, também foi avaliado a adição de SiO_2 ou Al_2O_3 . Observou-se que o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ apresentou conversão de 92% à temperatura de 150 °C com tempo de reação de 3 horas na reação de metanólise (LAM et al., 2009).

CASAS e colaboradores (2013) estudaram vários catalisadores à base de compostos de Sn (acetato de Sn(II), cloreto de Sn(II), 2-etil-hexanoato de Sn(II) e estearato de Sn(II)) que foram testados na transesterificação. Foi observado que todos os compostos apresentaram boa

atividade catalítica na transesterificação com um teor de ésteres metílicos superior a 96% em 24 horas de reação com exceção do estearato de Sn(II) cujo teor de ésteres metílicos foi < 8%. Isso pode ser justificado pelo fato dos quatro vértices do estereato de Sn(II) serem ocupados por átomos de oxigênio dos grupos estearato, com 18 átomos de carbono, o grande tamanho da molécula não permite que o catalisador alcance o triacilglicerídeo (CASAS et al., 2013).

SHAH e colaboradores (2014, 2014) estudaram a transesterificação de óleo de jojoba, óleo de girassol, óleo de nem e óleo de semente de linhaça com metanol na presença de vários catalisadores (NaOH, KOH, Sn em pó, $(C_4H_9)_2Sn(OOCCH_3)_2$, $(C_8H_{17})_2Sn(OOCCH_3)_2$, $(C_4H_9)_2SnO$, $(C_8H_{17})_2SnO$, $(C_6H_5)_2SnO$, $(C_4H_9)Sn(OH)_2Cl$ e $(C_4H_9)Sn(=O)OH \cdot xH_2O$). Dentre todos os complexos avaliados o $(C_4H_9)_2Sn(OOCCH_3)_2$ apresentou rendimento > 90%. As propriedades físicas do biodiesel foram comparáveis com as normas para motores a diesel e não houve formação de emulsão (SHAH et al., 2014, SHAH et al., 2014).

SIRAJUDDIN e colaboradores (2015) sintetizaram quatorze compostos organometálicos à base de carboxilatos de Sn(IV) e avaliaram à sua atividade catalítica na transesterificação para a produção de biodiesel a partir de óleo de milho e metanol. Foi observado uma conversão de 83% com 48 horas de reação (SIRAJUDDIN et al., 2015).

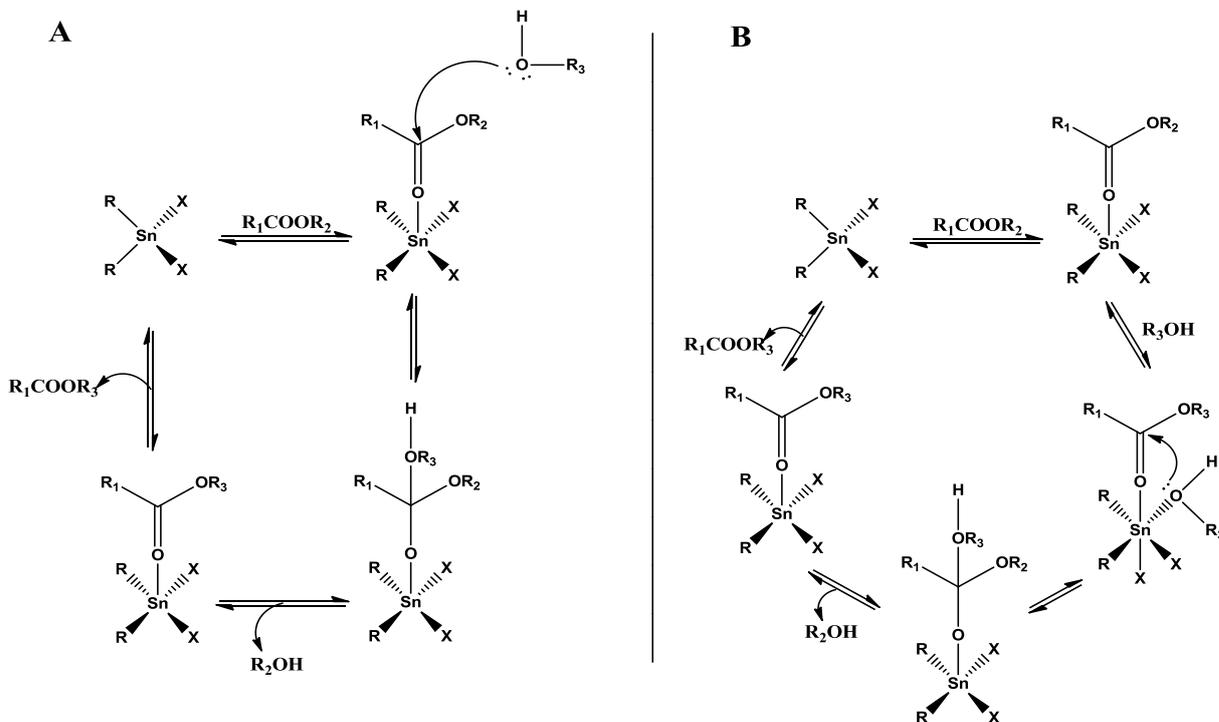
NUNES e colaboradores (2017) avaliaram os complexos de estanho ($n-BuSnCl_3$ e $n-Bu_2SnCl_2$) como catalisadores para a metanólise de óleo de soja e a esterificação de ácido oleico com metanol sob várias condições reacionais. A partir deste estudo, foi possível determinar que $n-BuSnCl_3$ foi o catalisador mais ativo para ambas as reações apresentando conversões 89 e 100% quando comparado ao $n-Bu_2SnCl_2$ com conversão de 6 e 82% para as reações de transesterificação e esterificação, respectivamente. Os resultados obtidos por RMN de ^{119}Sn mostraram que, durante a transesterificação ou a esterificação, não houve alteração significativa nos substituintes ligados ao Sn, pois nenhuma liberação de HCl ocorreu através da protonólise do substituinte cloro, conseqüentemente, ambos os catalisadores devem atuar como ácidos de Lewis em fase líquida (NUNES et al., 2017).

Neste contexto, MENEGHETTI e colaboradores publicaram em 2015 uma compilação de dois mecanismos distintos para reações de transesterificação catalisadas por complexos à base de estanho(IV): mecanismos por via ácido de Lewis e por via de troca/inserção.

Na Figura 10 está esquematizado o mecanismo por via ácido de Lewis, sendo considerado o mais comum para a transesterificação catalisada por estanho. Há dois possíveis caminhos deste mecanismo. Em ambos, o composto de estanho comporta-se como um ácido de Lewis, em que ocorre a coordenação do grupo éster ao centro metálico, através do oxigênio da carbonila, polarizando-a. Esta coordenação aumenta a eletrofilicidade do carbono da

carbonila para o ataque nucleofílico inter ou intramolecular pelo álcool (A e B, respectivamente) (MENEGETTI e MENEGETTI, 2015).

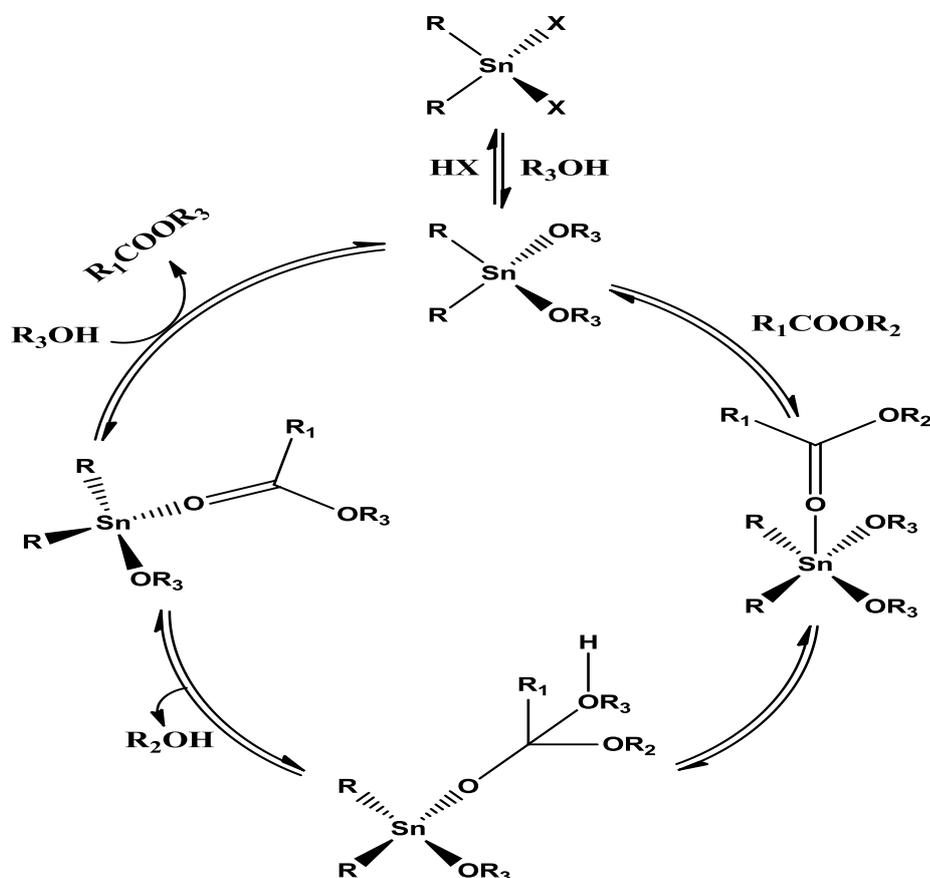
Figura 10. Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por organoestanho(IV) através do mecanismo ácido de Lewis.



Fonte: MENEGETTI e MENEGETTI, 2015.

Na Figura 11 está esquematizado o mecanismo de troca/inserção que envolve três passos. No primeiro passo, ocorre a troca associativa de ligantes, formando alcóxido, devido a adição do álcool com a saída do grupo X na forma de HX. Em seguida ocorre a coordenação e inserção da carbonila do grupo carboxílico na ligação Sn-O do ligante alcóxido. E por fim, ocorre a permuta associativa do intermediário (MENEGETTI e MENEGETTI, 2015).

Figura 11. Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por organoestanho(IV) via mecanismo troca/inserção.



Fonte: MENEGHETTI e MENEGHETTI, 2015.

Os compostos de estanho(IV) são amplamente empregados industrialmente como precursores catalíticos em reações de poliesterificação e policondensação, para obtenção de polímeros e intermediários (FAZENDA, 1995; DWAN'ISA et al., 2004; SIDDARAMAIAH, 2004). O desenvolvimento de processos químicos inovadores, com base neste tipo de compostos, pode trazer novas perspectivas para a tecnologia de produção do biodiesel, uma vez que a grande vantagem destes sistemas catalíticos está relacionada com a possibilidade de superar as dificuldades, já relatadas anteriormente, associadas ao uso de catalisadores convencionais (ABREU et al, 2003; QUINTELLA et al., 2009, MENDONÇA et al., 2009).

3.4 Catálise homogênea *versus* catálise heterogênea

Apesar dos processos para a produção de biodiesel terem sido desenvolvidos na vertente da catálise homogênea, do ponto de vista tecnológico, o custo total da produção não é

viável economicamente, quando comparado à produção de diesel proveniente do petróleo. Soma-se a isso o fato dos problemas de contaminação causados pelo uso de catalisadores homogêneos, pois com eles, embora efetivos, é necessário eliminá-los ou recuperá-los, aumentando os custos de produção.

Uma das alternativas para aumentar a sustentabilidade do processo de produção de biodiesel é através do uso de catalisadores heterogêneos. Como resultado, um grande número de catalisadores heterogêneos tem sido reportado na literatura: óxidos, zeólitas, heteropoliácidos suportados, resinas ácidas, resinas sulfônicas de troca iônica, materiais mesoestruturados, dentre outros (UCHOA, 2017).

Cabe ressaltar que as principais vantagens da catálise heterogênea é a fácil separação, reutilização, baixa corrosão, não produção de sabão, rota mais ecológica e um produto final com menos impurezas, reduzindo deste modo, o custo final. Além disso, esses catalisadores têm se provado ativos, tanto em reações de esterificação como de transesterificação. As vantagens e desvantagens dos processos de catálise homogênea e heterogênea estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3. Vantagens e desvantagens dos processos catalíticos: homogêneo e heterogêneo para a produção do biodiesel.

Processo	Vantagens	Desvantagens
Catálise ácida homogênea	Boa atividade catalítica sob condições suaves. Não forma sabão e pode ser utilizada com matérias-primas contendo grandes quantidades de ácidos graxos livres.	Reação é mais lenta comparada à catálise básica homogênea. Problemas de corrosão. Separação e reutilização do catalisador não é usual.
Catálise básica homogênea	Elevada atividade catalítica. Ideal para óleos e gorduras com baixa quantidade de ácidos. Baixo custo, amplamente disponível e não corrosiva.	Possível formação de sabão e não é adequado para matérias-primas com altas quantidades de ácidos graxos livres. O catalisador não é reutilizado e o procedimento requer muitas etapas de lavagem.
Catálise ácida heterogênea	Fácil separação e reutilização do catalisador.	Altos custos para preparar o catalisador. Requer condições reacionais mais severas. Podem sofrer desativação.
Catálise básica heterogênea	Fácil purificação do produto. Minimiza a geração de efluentes. Catalisador pode ser reutilizado.	Pode apresentar lixiviação de sítios ativos. Altos custos de síntese do catalisador.

Fonte: UCHOA, 2017.

3.4.1 Heterogeneização dos catalisadores de estanho em sílica

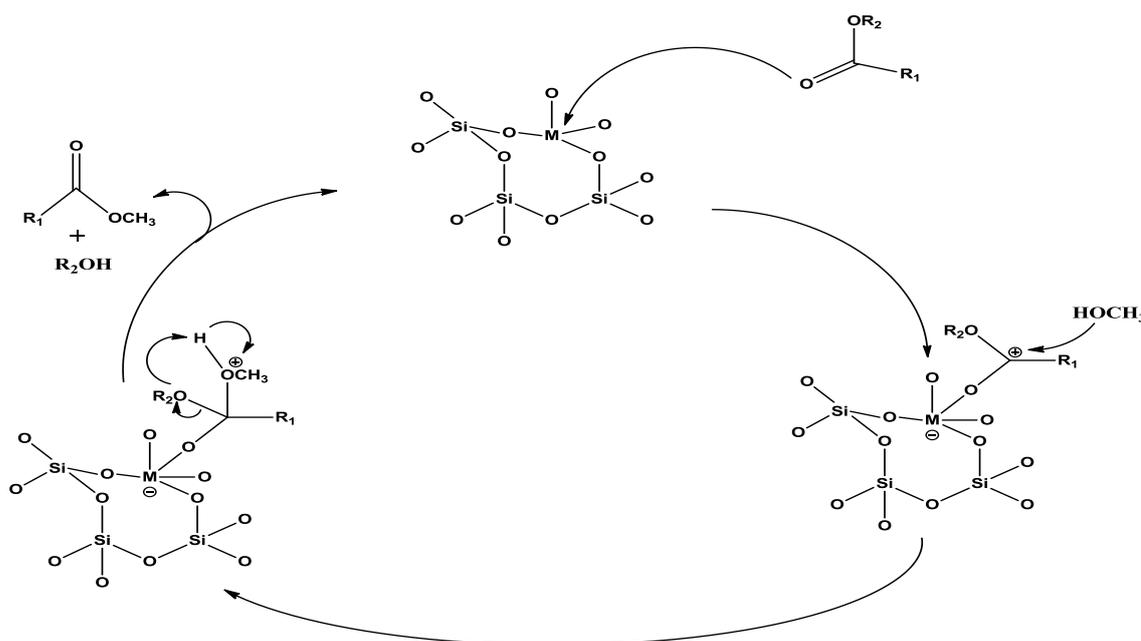
A catálise heterogênea contribui em 90% dos processos de fabricação de produtos químicos e em mais de 20% de todos os produtos industriais (UCHOA, 2017). A literatura reporta diversos trabalhos envolvendo processos de ancoragem de catalisadores homogêneos (ácidos, básicos e enzimáticos) (SHYLESH E SINGH, 2006; NEWMAN E JESEN, 2013).

Dentre os suportes comumente utilizados estão a SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorfas, zeólitos e carvão ativado. Entretanto, a SiO_2 é o suporte catalítico mais utilizado (WANNA et al., 2014).

A heterogeneização dos catalisadores pode ocorrer por imobilização covalente de compostos com potencial catalítico na superfície da SiO_2 , que geralmente ocorre através da reação entre os grupos silanóis de superfície (Si-OH) presentes na superfície da SiO_2 ou através de uma funcionalização com grupos orgânicos capazes de interagirem com os precursores catalíticos, ancorando-os. Uma desvantagem deste método consiste na fácil lixiviação da espécie cataliticamente ativa durante a reação, o que dificulta o reuso (GÜRSEL et al., 2015).

Uma ampla variedade de sólidos inorgânicos e orgânicos estão comercialmente disponíveis e que podem atuar como suportes de catalisadores. Por exemplo, óxidos (SiO_2 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_3O_4), materiais mesoporosos ordenados (MCM-41, MCM-48, SBA-15, zeólitas), orgânicos (poliestireno, carvão ativado, grafeno). Em particular, na ancoragem de complexos organoestânicos(IV), são reportados na literatura vários trabalhos utilizando o poliestireno (polímero) como suporte para o desenvolvimento de catalisadores para reações de transesterificação (MERCIER et al., 2001; ANGIOLINI et al., 2005; CAMACHO-CAMACHO et al., 2005; POELMANS et al., 2007; PINOIE et al., 2010). Na Figura 12 está esquematizado o mecanismo de reação sob catálise heterogênea ácida.

Figura 12. Mecanismo da reação de transesterificação com catalisadores apresentando características de ácido de Lewis suportados.



Fonte: CHOUHAN E SARMA, 2011.

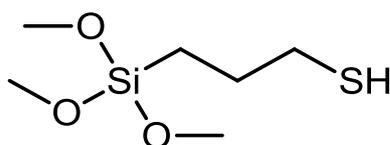
Em geral, um bom suporte deve apresentar as seguintes características: porosidade, resistência mecânica, ser termicamente e quimicamente estável durante o processo da reação, deve proporcionar uma boa acessibilidade e dispersão dos sítios ativos. Diante disto, neste trabalho foi utilizado como suporte a SiO_2 uma vez que ela apresenta excelente estabilidade mecânica, térmica e química (SHARMA et al., 2012).

Quimicamente, a sílica é considerada um polímero inorgânico sintético amorfo, classificado geralmente como um óxido de silício, constituído por grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e por grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície, podendo apresentar volumes de poro da ordem de $0,5$ a $0,6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, diâmetros de poro médio entre algumas dezenas e até alguns milhares de angstroms, área superficial que pode variar entre 1 e $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e é considerada como um material com uma acidez muito fraca (NASSAR, 2002; CIOLA, 2006; FIGUEIREDO, 2007).

Devido essas considerações, a SiO_2 é particularmente importante na área da catálise heterogênea, pois as propriedades catalíticas podem ser ajustadas pela modificação por funcionalização com grupos orgânicos, que podem ser introduzidos por reação direta de organossilanos com os grupos silanóis presentes na superfície da sílica.

Para a funcionalização da SiO_2 são, geralmente, utilizados os alcoxissilanos, sendo os trialcoxissilanos, contendo substituintes alquil (espaçador), com grupos funcionais terminais, tal como tiol (Figura 13), amino, vinila, carboxila, dentre outros os mais empregados. Grupos funcionais orgânicos do tipo tiol estão, certamente, entre os mais interessantes, uma vez que eles podem ser facilmente oxidados a grupos sulfônicos. Na literatura é reportado que SiO_2 modificada com grupos sulfônicos podem ser usados como catalisadores ácidos em reações de transesterificação e esterificação (YANG et al., 2005, UCHOA, 2017). Além disso, quimicamente, o estanho (ácido de Lewis) apresenta afinidade pelo enxofre (base de Lewis) cuja energia de dissociação da ligação S-Sn é de aproximadamente 464 kJ mol^{-1} (FILGUEIRAS, 1998).

Figura 13. Estrutura do 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.



Fonte: Autora, 2019.

PUGIN e colaboradores (2002) relataram o preparo de catalisadores heterogêneos para reação de transesterificação. Para tanto, eles ancoraram vários compostos organoestânicos(IV) (contendo grupos cloreto, hidróxido, óxido e acetato) em SiO₂ modificada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano. Os catalisadores sintetizados exibiram atividade catalítica satisfatória nas reações de transesterificação, sendo reciclados cinco vezes sem perda significativa da atividade (PUGIN et al., 2002).

NÉDEZ e colaboradores (1993) descreveram os resultados relativos a reatividade de complexos tetralquilestanho, SnR₄ (R = *n*-Me, *n*-Et, *i*-Pr, *n*-Bu) e *n*-Bu₃SnH ancorados na superfície da SiO₂ tratada termicamente a 200 e 500 °C. Foi observado que a ancoragem desses compostos organometálicos em SiO₂ desidroxilada a 500 °C, conduziu à formação de uma superfície complexa de SiO-SnR₃. Características semelhantes também foram observadas quando a superfície da SiO₂ foi tratada a 200 °C, porém foi menos estável, provavelmente devido à pouca disponibilidade de grupos silanóis na superfície. A interação entre os complexos e a superfície da SiO₂ foi confirmada por espectroscopia na região do infravermelho médio, bem como RMN de ¹³C e ¹¹⁹Sn (NÉDEZ et al., 1993).

FU e colaboradores (2001) ancoraram um hidreto de organoestânico(IV) em diversos suportes catalíticos (SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, carbono ativado, resina de polímero e poliestireno) empregando-os como catalisadores heterogêneos nas reações de hidrogenação e acoplamento intramolecular. Verificou-se que alguns óxidos utilizados como suporte, por exemplo SiO₂, quando comparados com suportes orgânicos, apresentam maior estabilidade mecânica e térmica. Também foi mostrado, pela primeira vez, que esses hidretos suportados nos óxidos podiam ser usados como catalisadores heterogêneos mais limpos e genuínos nestes tipos de reação (FU et al., 2001).

MINGALYOV e colaboradores (2001) demonstraram que a SiO₂ quimicamente modificada pode ser sintetizada com sucesso a partir dos cloretos de alquilestanho. A estabilidade hidrolítica dos materiais obtidos foi avaliada em diferentes pHs, foi possível observar que a camada externa da SiO₂ modificada com cloreto de trietilestanho (*n*-Et₃SnCl) e dicloreto de dietilestanho (*n*-Et₂SnCl₂) eram removidas quando pequenas quantidade de sílica modificada era tratada com H₂SO₄ em valores de pH < 4, enquanto a modificação da SiO₂ com tricloreto de etilestanho (*n*-EtSnCl₃) produziam camadas estáveis a valores de pH entre 0 e 7 quando tratada com H₂SO₄ e água destilada até a neutralização. Por espectroscopia Mössbauer foi observado que a estabilidade da ligação SiO-SnR_n aumentavam fortemente na seguinte ordem: Et₃Sn- < Et₂Sn- < EtSn- (MINGALYOV et al., 2001).

NIKNAM e colaboradores (2010), ancoraram estanho e titânio em SiO_2 , refluxando em tolueno tetracloreto de estanho e tetracloreto de titânio com SiO_2 ativada, lavando-a previamente com 1 mol/L de HCl, seguido por água deionizada, 30 % de H_2O_2 , novamente água deionizada e por fim seca sob vácuo. Estes sólidos ácidos foram utilizados como catalisadores para a síntese de *bis*-3,4-di-hidropirimidin-2(1H)-ona, um importante fármaco com ação anti-hipertensiva, a partir de dialdeídos aromáticos e ureia a 90 °C, em condições livres de solventes (NIKNAM et al., 2010).

TOUPANCE e colaboradores (2013) desenvolveram uma nova rota sintética de compostos tricloreto de organoestanho suportados em sílica para aplicação como catalisadores em reações de transesterificação. Essa rota envolveu a síntese do 11-(trietoxissilil)undeciltriciclohexilestanho, seguido por sua ancoragem, por processo sol-gel. A sílica híbrida resultante reage, por substituição eletrofílica dos substituintes triciclohexil por cloro, 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).

ZHANG e colaboradores (2016) elaboraram um catalisador heterogêneo a partir de tricloro-organoestanho suportado em SiO_2 mesoporosa para reação de transesterificação de dimetil carbonato com fenol para produção de difenil carbonato. Essa rota envolveu a síntese do reagente de Grignard no 3-cloropropiltriétoxissilano, seguido por reação com o tetracloreto de estanho e, subsequentemente, ancoragem na SiO_2 mesoporosa. Técnicas físico-químicas evidenciaram a presença de uma espécie tetraédrica do composto organoestânico(IV) altamente dispersa nos mesoporos da SiO_2 . O catalisador apresentou excelente atividade mesmo após vários ciclos de reuso. Com uma quantidade de 1,0 g, uma temperatura de reação de 150-180 °C e um tempo de reação de 9 horas, a conversão e seletividade foram de 51 e 99%, respectivamente. A conversão de fenol diminuiu de 41 para 35% após cinco ciclos empregando 0,5 g de catalisador. A estabilidade otimizada foi atribuída as fortes ligações covalentes entre o organoestânico e a SiO_2 mesoporosa (ZHANG et al., 2016).

Com base nesse levantamento bibliográfico, para este trabalho empregou-se quatro complexos de organoestânicos(IV), a saber: *n*- Bu_3SnOMe , *n*- $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, *n*- Me_2SnCl_2 e *n*- Bu_2SnCl_2 , obtidos comercialmente, que foram ancorados na sílica modificada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano ($\text{SiO}_2\text{-SH}$). Os complexos heterogeneizados foram testados em reações de transesterificação, a fim de avaliar a atividade e eficiência catalítica, em termos de estabilidade e reuso. É importante salientar que não há relatos na literatura sobre a

heterogeneização desses compostos organometálicos de Sn(IV) a partir de sua ancoragem em SiO₂-SH.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

Os experimentos foram realizados com a utilização dos reagentes e solventes apresentados na Tabela 4. Todos os reagentes foram obtidos comercialmente.

Tabela 4. Reagentes e solventes utilizados.

Reagentes/Solventes	Pureza	Fornecedor
Acetato de etila	> 99,5	Dinâmica
Tolueno	99,7	Dinâmica
Etanol	>99,5	Dinâmica
Metanol	> 99,5	Dinâmica
Hexano	95	Aldrich
Éter dietílico	99	Aldrich
Benzoato de benzila	99,0	Aldrich
Tricaprilina	99,0	Aldrich
Trietilamina	99	Aldrich
3-mercaptopropiltrimetoxissilano	95	Aldrich
Bicarbonato de sódio	99,7	Aldrich
Sílica gel 60	-	Merck
Dicloreto de dimetil estanho	97,0	Aldrich
Dicloreto de dibutil estanho	96,0	Aldrich
Metóxi de tributil estanho	97,0	Aldrich
Dimetóxi de dibutil estanho	95,0	Gelest
Sódio metálico	99,8	Aldrich
Benzofenona	99,0	Aldrich

Fonte: Autora, 2019.

4.2 Secagem do solvente

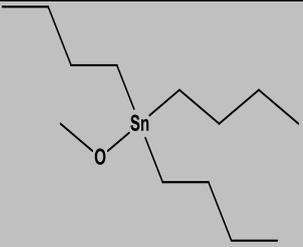
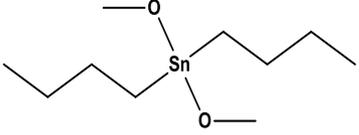
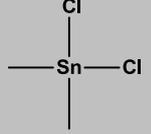
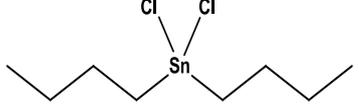
4.2.1 Tolueno

Foram adicionados 500 mL de tolueno e pedaços de sódio metálico (Na^0) num balão acoplado a um sistema de destilação e deixado em refluxo sob atmosfera de argônio por 48 horas. Em seguida, foi adicionado cerca de 0,5 g de benzofenona, o sistema ficou mantido sob refluxo até que a mistura reacional adquirisse coloração azul. Após, a mudança da coloração destilou-se o tolueno anidro que foi armazenado em um frasco de Schlenk sob atmosfera de argônio (ARMAREGO E CHAI, 2008).

4.3 Heterogeneização dos catalisadores organoestânicos(IV) na superfície da sílica

Os catalisadores organoestânicos(IV), apresentados na Tabela 5, foram heterogeneizados empregando método adaptado da literatura (PUGIN et al., 2002).

Tabela 5. Composição química, nomenclatura e estrutura molecular dos catalisadores a base de Sn(IV).

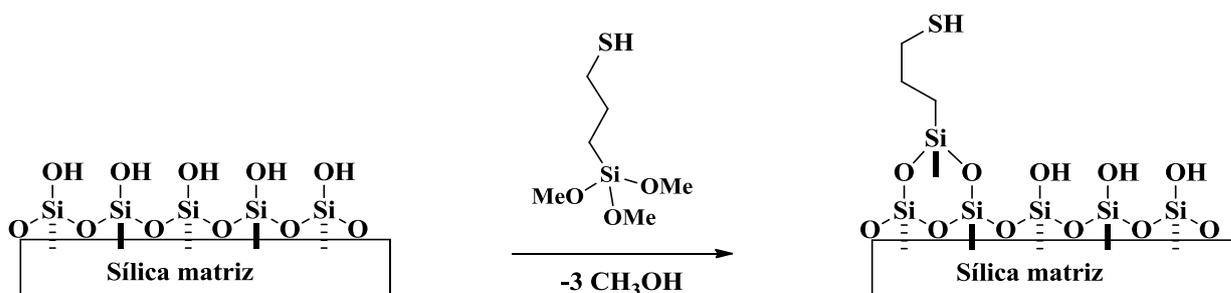
Catalisador	Nomenclatura	Fórmula Química	Estrutura Molecular
<i>n</i> -Bu ₃ SnOMe	Metóxi de tributil estanho(IV)	(C ₄ H ₉) ₃ Sn(CH ₃ O)	
<i>n</i> -Bu ₂ Sn(OMe) ₂	Dimetóxi de dibutil estanho(IV)	(C ₄ H ₉) ₂ Sn(CH ₃ O) ₂	
<i>n</i> -Me ₂ SnCl ₂	Dicloreto de dimetil estanho(IV)	(CH ₃) ₂ SnCl ₂	
<i>n</i> -Bu ₂ SnCl ₂	Dicloreto de dibutil estanho(IV)	(C ₄ H ₉) ₂ SnCl ₂	

Fonte: Autora, 2019.

4.3.1 Modificação da superfície da sílica com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano

Inicialmente, 2,0 g de SiO_2 gel foram tratados termicamente em um mufla devidamente adaptada (450 °C, sob vácuo por 4 horas) para remoção da água fisicamente adsorvida e remoção parcial de grupos silanóis. Após o tratamento, a SiO_2 foi suspensa em 20 mL de tolueno seco e em seguida foram adicionados 2 mL (10,2 mmol) de 3-mercaptopropiltrimetoxissilano. A suspensão ficou sob refluxo durante 24 horas em atmosfera de argônio. O material obtido foi filtrado e lavado com metanol (4 x 16 mL), em seguida foi seco a vácuo a 85 °C por 24 horas (PUGIN et al., 2002). Na Figura 14 está ilustrado o processo de obtenção da $\text{SiO}_2\text{-SH}$.

Figura 14. Reação de modificação da sílica com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.

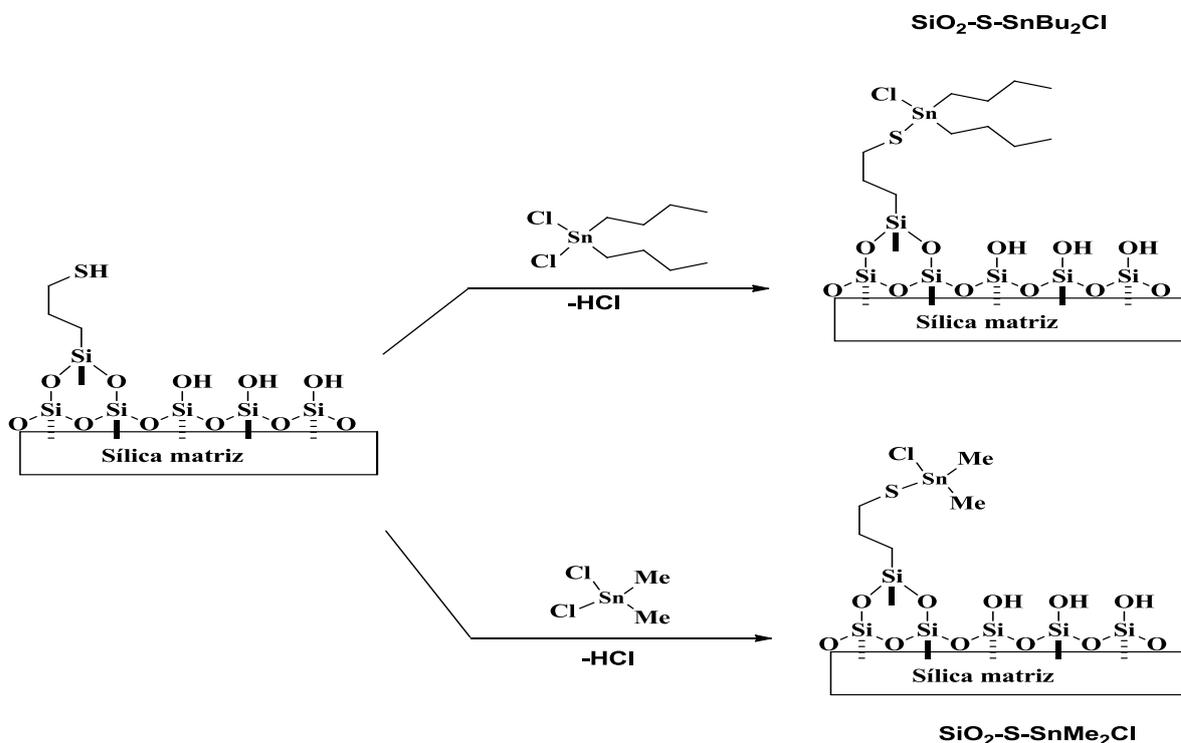


Fonte: Autora, 2019.

4.3.2 Ancoragem dos cloretos de alquilestanho em sílica modificada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano

O processo de ancoragem dos cloretos organoestânicos, independentes do tipo do substituinte alquil, foi sempre o mesmo. Para ilustrar, tomou-se 2,0 g de $\text{SiO}_2\text{-SH}$ foi colocado em agitação na temperatura ambiente sob atmosfera de argônio, juntamente com 10 mmol (2,20 g) de $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$ em 20 mL de tolueno seco. Após 25 minutos, 10 mmol (1,40 mL) de trietilamina (TEA) foi adicionada ao sistema reacional e refluxado por 5 horas. O material obtido foi filtrado e lavado (2 x 20 mL) com: tolueno, metanol, solução de bicarbonato de sódio (1 mol L^{-1}), água destilada, metanol, acetato de etila e tolueno. Por fim, o sólido foi seco sob vácuo a 50 °C por 15 horas e denominado de $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ (PUGIN et al., 2002). A Figura 15 mostra exatamente os reagentes envolvidos no processo.

Figura 15. Esquema da ancoragem dos cloretos de alquilestanho em sílica modificada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.

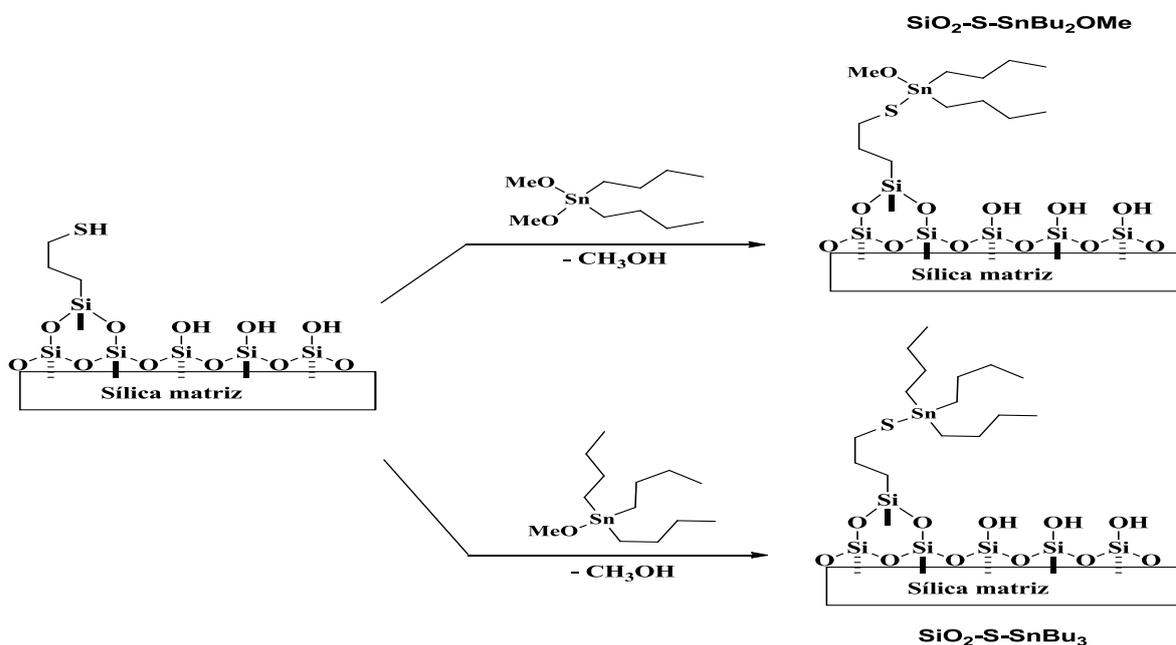


Fonte: Autora, 2019.

4.3.3 Ancoragem dos metóxidos de alquilestanho em sílica modificada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano

O processo de ancoragem dos metóxidos organoestânicos, independente do tipo do substituinte alquil, foi sempre o mesmo. Para ilustrar, tomou-se 2,0 g de $\text{SiO}_2\text{-SH}$ foi colocado sob refluxo em atmosfera de argônio, juntamente com 10 mmol (2,9 mL) de $n\text{-Bu}_3\text{SnOMe}$ em 20 mL de tolueno seco por 24 horas sob refluxo. O material obtido foi filtrado e lavado (2 x 20 mL) com: água, metanol, acetato de etila e hexano. Por fim, o sólido foi seco sob vácuo a 60 °C por 15 horas e denominado de $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$ (PUGIN et al., 2002). A Figura 16 mostra exatamente os reagentes envolvidos no processo.

Figura 16. Esquema da ancoragem dos metóxidos de alquilestanho em sílica modificada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.



Fonte: Autora, 2019.

4.4 Reações de transesterificação

4.4.1 Testes catalíticos

Os complexos de Sn(IV) foram empregados na reação de transesterificação do acetato de etila com metanol, da tricaprilina com metanol e do benzoato de benzila com etanol, tanto na sua forma homogênea, quanto na forma heterogênea, a fim de avaliar a atividade catalítica.

Para os catalisadores não ancorados, isto é os complexos de estanho(IV) e NaOH, os testes catalíticos da reação entre acetato de etila e metanol foram realizados com a seguinte razão molar 1:5:0,005 (acetato de etila:metanol:catalisador, respectivamente). Particularmente, empregando complexos halogenados de Sn(IV) não ancorados, foram realizados testes catalíticos para a reação entre tricaprilina e metanol, com razão molar de 1:10:0,005 (tricaprilina:metanol:catalisador, respectivamente).

Para os complexos de Sn(IV) heterogeneizados em SiO₂-SH, a razão molar dos testes catalíticos foi realizada com base no teor de Sn obtido por ICP OES do material isolado após o processo de ancoragem. A razão molar empregada nos testes foi a mesma utilizada nos testes com os catalisadores não ancorados para fins de comparação, isto é acetato de

etila:metanol:Sn 1:5:0,005, benzoato de benzila:etanol:Sn 1:5:0,005 e tricaprilina:metanol:Sn 1:10:0,005, o que equivale a 0,24 % em massa de Sn no meio reacional.

A Tabela 6 apresenta a quantidade de catalisador heterogeneizado (% m/m) e massa (g) utilizada na reação de transesterificação.

Tabela 6. Quantidade de catalisador heterogêneo em (% m/m) e massa (g) utilizado nas reações de transesterificação.

Catalisador	% m/m ^a	m (g) ^b
SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl	2,7	0,0869
SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl	3,8	0,1217
SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl ^c	1,1	0,0204
SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl ^c	1,3	0,0248
SiO ₂ -S-SnBu ₂ OMe	2,3	0,0745
SiO ₂ -S-SnBu ₂ OMe ^d	1,3	0,0519
SiO ₂ -S-SnBu ₃	3,0	0,0961

Nota: ^aporcentagem em massa da quantidade de catalisador em relação à massa total do reagente; ^bquantidade da massa em gramas do catalisador; ^creação com a tricaprilina:metanol:catalisador e ^dreação com o benzoato de benzila:etanol:catalisador.

Fonte: Autora, 2019.

4.4.1.1 Reações com acetato de etila

Em frascos tipo *vials* com capacidade de 4 mL, foram adicionados acetato de etila (1,20 mL), metanol (2,50 mL) e a quantidade específica de catalisador (0,005 mol% de Sn em relação a quantidade de acetato de etila). Os frascos foram lacrados e, sob agitação magnética, os mesmos foram mergulhados em banho de óleo a temperaturas que variaram de 80 e 120 °C e os tempos de reação variaram de 15 em 15 minutos na primeira hora de reação e em seguida de 1 em 1 hora até completar 6 horas. Os produtos obtidos na reação foram analisados por cromatografia gasosa através da conversão do acetato de etila em acetato de metila.

4.4.1.2 Reações com tricaprilina

Em frascos tipo *vials* com capacidade de 4 mL, foram adicionados tricaprilina (1,14 mL), metanol (0,94 mL) e a quantidade específica de catalisador (0,005 mol% de Sn em

relação a quantidade de tricaprilina). Os frascos foram lacrados e, sob agitação magnética, os mesmos foram mergulhados em banho de óleo a temperatura de 80 e 120 °C e os tempos de reação variaram de 15 em 15 minutos na primeira hora de reação e em seguida de 1 em 1 hora até completar 6 horas para os catalisadores não ancorados e 30 minutos na primeira hora de reação e em seguida de 1 em 1 hora até completar 4 horas para os catalisadores ancorados. Os produtos obtidos na reação foram analisados por cromatografia gasosa através da conversão da tricaprilina em monoésteres, diacilglicerídeo e monoacilglicerídeo no término de cada reação.

4.4.1.3 Reações com benzoato de benzila

Em frascos tipo *vials* com capacidade de 4 mL, foram adicionados benzoato de benzila (1,6 mL), etanol (2,5 mL) e a quantidade específica do catalisador SiO₂-S-SnBu₂OMe (0,005 mol% de Sn em relação a quantidade do benzoato de benzila). O frasco foi lacrado e, sob agitação magnética, o mesmo foi mergulhado em banho de óleo a temperatura de 120 °C durante 2 horas, em seguida o sólido foi separado do sobrenadante. O sobrenadante era colocado novamente no frasco tipo *vial* nas mesmas condições reacionais durante 2 horas. Os produtos obtidos na reação foram analisados por cromatografia gasosa através da conversão do benzoato de benzila em benzoato de etila no término de cada reação.

4.4.2 Testes de reuso

Para avaliar a estabilidade catalítica dos compostos ancorados, utilizou-se as mesmas condições reacionais usadas no teste catalítico, porém, após 2 horas de reação para os sistemas contendo acetato de etila:metanol e benzoato de benzila:etanol e 3 horas de reação para os sistemas contendo tricaprilina:metanol.

No total foram feitos 6 ciclos reacionais para a reação de acetato de etila:metanol:Sn, 2 ciclos reacionais para a reação de benzoato de benzila:etanol:Sn e 8 ciclos reacionais para a reação de tricaprilina:metanol:Sn.

4.4.3 Testes de lixiviação

Após decantação do sólido, o sobrenadante obtido em cada ciclo reacional foi filtrado com ajuda de um filtro Millipore Millex – HV hydrophilic 0,45 μm , colocado novamente no frasco tipo *vial* nas mesmas condições reacionais utilizadas anteriormente nos testes de reuso.

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 400 a 4000 cm^{-1} , num espectrofotômetro da marca Thermo Scientific modelo Nicolet IR200, utilizando o método de transmissão e janela de KBr, resultando da média de 64 varreduras numa resolução de 4 cm^{-1} .

4.5.2 Fisissorção de nitrogênio, determinação da área superficial específica dos sólidos catalíticos pelo método de BET e distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH

Para as medidas, os sólidos avaliados foram desgaseificados a 100 °C sob vácuo por 4 horas. Em seguida, foram caracterizados através de isotermas de adsorção/dessorção 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 dos diâmetros médios dos poros foram obtidas conforme o método de Barrett-Joyner Halenda (BJH).

4.5.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada no Laboratório de Síntese de Catalisadores 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 25-900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

4.5.4 Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman foi realizada no Laboratório de Grupo de Óptica e Nanoscopia na Ufal em um aparelho Horiba Scientific, modelo Jobin Yvon Xplora, laser 532 nm e objetiva de 50x. Os espectros foram obtidos com 10 aquisições em 60 segundos, grade do espectrômetro em 600 centrado em 2000 cm^{-1} .

4.5.5 Espectroscopia na região do UV-Vis por reflectância difusa

A análise de espectroscopia na região do UV-Vis por reflectância difusa foi realizada em um aparelho espectrométrico UV-2600 da Shimadzu equipado com uma esfera integradora na faixa de 200-1100 nm.

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

As análises para determinação do teor de estanho foram realizadas no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro Óptico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos. As digestões das amostras foram realizadas utilizando uma mistura de $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2$ 30 % na proporção 1:2:0,5, no tempo de 1 hora e aquecimento a $100\text{ }^\circ\text{C}$ em frascos fechados, em bloco digestor. Os valores do teor de estanho total foram expressos em partes por milhão (ppm (mg/kg)) (BAKIRCIOGLU et al., 2011).

As análises para determinação do teor de enxofre foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia. Para a quantificação do teor de enxofre, 0,05g dos catalisadores heterogêneos foram transferidos para frascos de politetrafluoretileno. Em seguida, foram adicionados 1,00 mL de HNO_3 , 0,50 mL de H_2O_2 e 2,00 mL de HF. Estes foram fechados e submetidos a aquecimento em um bloco digestor com sistema fechado (modelo TE-015-1, TECNAL, São Paulo, Brasil) utilizando uma temperatura de $140\text{ }^\circ\text{C}$, durante 1 hora. Foram realizadas as análises em triplicadas das amostras. Após o processo de digestão das amostras a concentração de enxofre foi determinada usando ICP OES. Os parâmetros analíticos para quantificação do enxofre estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros analíticos das análises de catalisadores por ICP OES.

Parâmetros	Enxofre
Linha de emissão (nm)	181,972
Limite de detecção (%)	0,01
Limite de quantificação (%)	0,04

Fonte: Autora, 2019.

4.5.7 Espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão em energia

A análise dispersão em energia por raios-X foi realizada no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas na Ufal em um aparelho da Shimadzu, modelo EDX-7000 em atmosfera de ar sob vácuo com colimador de 10 mm.

4.5.8 Microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectroscopia por energia dispersiva

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) foram realizadas utilizando um aparelho Philips FEG-XL30 (Eindhoven, Holanda) com uma análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acessório operando a 3 kV usando elétrons secundários (SE) atingindo uma resolução de 3 nm.

4.5.9 Determinação da conversão do acetato de etila, benzoato de benzila e tricaprilina por cromatografia gasosa

Os produtos obtidos a partir das reações de transesterificação do acetato de etila foram analisados por cromatografia gasosa 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 Apêndice A apresenta o cromatograma típico da reação de transesterificação do acetato de etila com metanol. A

conversão do acetato de etila em acetato de metila (X_{AE}) foi calculada de acordo com a Equação 1.

$$X_{AE} = \frac{\frac{A_{AM}}{MM_{AM}}}{\left[\left(\frac{A_{AE}}{MM_{AE}}\right) + \left(\frac{A_{AM}}{MM_{AM}}\right)\right]} \quad (1)$$

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;

Os produtos obtidos a partir das reações de transesterificação do benzoato de benzila com etanol foram analisados por cromatografia gasosa em um equipamento Varian CP 3800 GC, com injetor capilar operando a 200 °C, razão de split 200:1. O volume de amostra injetado foi de 1 µL. Foi empregada uma coluna capilar Rtx-5MS (5% de difenil e 95% de dimetilpolisiloxano), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme com 0,1 µm de espessura. A programação de temperatura da coluna foi: inicialmente de 60 °C por 1 minuto; aquecimento de 60 para 250 °C com razão de aquecimento 90 °C min⁻¹ e ficando em 250 °C por 1 minuto e meio. O equipamento estava equipado com um detector de ionização de chama (FID) operando a 250 °C. O gás de arraste empregado foi H₂ de alta pureza (99,95 %). O Apêndice B apresenta o cromatograma típico da reação de transesterificação do benzoato de benzila com etanol. A conversão do benzoato de benzila em benzoato de etila (X_{BB}) foi calculada de acordo com a Equação 2.

$$X_{BB} = \frac{\frac{A_{BE}}{MM_{BE}}}{\left[\left(\frac{A_{BB}}{MM_{BB}}\right) + \left(\frac{A_{BE}}{MM_{BE}}\right)\right]} \quad (2)$$

Onde:

A_{BE} = Área do pico referente ao benzoato de etila;

A_{BB} = Área do pico referente ao benzoato benzílico;

MM_{BE} = Massa molar referente ao benzoato de etila;

MM_{BB} = Massa molar referente ao benzoato benzílico;

Os produtos obtidos a partir das reações de transesterificação da tricaprilina foram analisados por cromatografia gasosa em um equipamento Varian CP 3800 GC, com injetor capilar operando a 240 °C, razão de split 80:1. O volume de amostra injetado foi de 1 µL. Foi empregada uma coluna capilar VF-1ms com 2,2 m de comprimento, 0,25 µm de diâmetro

interno e filme com 0,25 μm de espessura. A programação de temperatura da coluna foi: inicialmente de 50 $^{\circ}\text{C}$ por 1 minuto; aquecimento de 50 para 180 $^{\circ}\text{C}$ com razão de aquecimento 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$; de 180 para 230 $^{\circ}\text{C}$ com razão de aquecimento 7 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e de 230 para 340 $^{\circ}\text{C}$ com razão de aquecimento 30 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O equipamento estava equipado com um detector de ionização de chama (FID) operando a 250 $^{\circ}\text{C}$. O gás de arraste empregado foi H_2 de alta pureza (99,95 %). O Apêndice C apresenta o cromatograma típico da reação de transesterificação da tricaprilina com metanol. A conversão da tricaprilina (X_T) em ésteres, diacilglicerídeos e monacilglicerídeos foi calculada de acordo com a Equação 3.

$$X_T = \frac{A_T \times 100\%}{\Sigma(A_E + A_{MG} + A_{DG} + A_T)} \quad (3)$$

Onde:

A_E = Área do pico referente aos ésteres;

A_{MG} = Área do pico referente aos monoacilglicerídeos;

A_{DG} = Área do pico referente aos diacilglicerídeos;

A_T = Área do pico referente a tricaprilina;

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente serão discutidas as caracterizações dos complexos catalíticos e de seus correspondentes sistemas ancorados e, por fim, suas atividades catalíticas nas reações de transesterificação do acetato de etila, benzoato de benzila e tricaprilina com álcoois de cadeia curta (metanol e etanol).

5.1 Síntese e caracterização dos sistemas organoestânicos(IV) ancorados em SiO₂-SH

Sílica gel 60 (Merck) foi utilizada como suporte para os complexos organoestânicos(IV). Para tanto, três etapas foram empregadas: i) tratamento térmico da SiO₂; ii) modificação da superfície da SiO₂ com grupos propiltiol (-CH₂-CH₂-CH₂-SH); e iii) ancoragem dos complexos.

Os sólidos obtidos após ancoragem dos compostos de estanho na sílica modificada com grupos tióis, SiO₂-S-SnMe₂Cl, SiO₂-S-SnBu₂Cl, SiO₂-S-SnBu₂OMe e SiO₂-S-SnBu₃, apresentaram coloração branca, a mesma coloração observada para SiO₂ *in natura*.

5.1.1 Determinação do teor de estanho e enxofre por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX) e por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

Os teores de enxofre e estanho dos sólidos catalíticos foram avaliados por EDX (Tabela 8) e ICP OES (Tabela 9). Contudo, vale resaltar que a técnica por ICP-OES é mais confiável, dando valores mais precisos (BAKIRCIOGLU et al., 2011). Por isso, todos os cálculos necessários relacionados com atividade catalítica foram realizados a partir dos resultados obtidos por ICP OES.

Analisando-se as Tabelas 8 e 9, observa-se que a modificação da SiO₂ com o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano e de todos os sólidos catalíticos indicam a presença de grupos tióis e de compostos organoestânicos(IV) no material, uma vez que foram detectados quantidades (%) de S e Sn consideráveis.

O SiO₂-S-SnBu₂OMe apresentou maior quantidade de Sn quando comparado aos demais sólidos catalíticos. Logo, pode-se sugerir que tal comportamento esteja associado a maior reatividade dos grupos metóxi em relação aos grupos halogenados no processo de ancoragem. Isso pode estar relacionado a maior eletronegatividade do O que confere maior

acidez de Lewis ao átomo de Sn, aumentando a interação com o átomo de enxofre. Além disso, os grupos metóxi são reconhecidamente mais lábeis (SHRIVER & ATKINS, 2008). Vale destacar que o composto com o maior índice de ancoragem é aquele contendo dois ligantes metóxi. As reações envolvidas nesses processos de ancoragem já foram apresentadas nas Figuras 15 e 16.

Tabela 8. Teores de enxofre e estanho determinados por EDX.^a

Catalisador	S (%)		Sn (%)	
	Percentual adicionado	Obtido experimento	Percentual adicionado	Obtido experimento
SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl	16	7,5	59	6,5
SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl	16	6,8	59	7,3
SiO ₂ -S-SnBu ₂ OMe	16	4,2	59	24
SiO ₂ -S-SnBu ₃	16	7,4	59	7,7

^a Os respectivos espectros são mostrados no Apêndice D, E, F e G.

Fonte: Autora, 2019.

Tabela 9. Teores de enxofre e estanho determinados por ICP OES.

Catalisador	S (%)		Sn (%)		S/Sn
	Percentual adicionado ^a	Obtido experimento ^b	Percentual adicionado ^a	Obtido experimento ^b	
SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl	16	2,1	59	8,4	0,9
SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl	16	2,8	59	6,0	1,7
SiO ₂ -S-SnBu ₂ OMe	16	2,0	59	9,8	0,6
SiO ₂ -S-SnBu ₃	16	2,0	59	7,6	1,0

Nota:^a porcentagem em massa em função da quantidade utilizada de S ou Sn em relação à massa da sílica na síntese; ^b porcentagem em massa de S ou Sn obtida por ICP OES.

Fonte: Autora, 2019.

Ao comparar os sistemas SiO₂-S-SnMe₂Cl e SiO₂-S-SnBu₂Cl, percebe-se que o sistema SiO₂-S-SnMe₂Cl conta com maior quantidade de Sn ancorado. Logo, pode-se sugerir que o impedimento estéreo associado ao grupo butil dificulta a probabilidade de ancoragem na SiO₂-SH com *n*-Bu₂SnCl₂.

Ao analisar a razão molar S/Sn (Tabela 9), não é possível prever totalmente a forma como os catalisadores de Sn se ligam na sílica modificada, $\text{SiO}_2\text{-SH}$. Mas pode-se sugerir inicialmente que se o valor da razão for igual a 1, possivelmente todo o estanho está ligado aos grupos tiolados da SiO_2 modificada, como pode ser observado para o sistema $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$. Porém, se o valor for inferior a 1, o estanho poderá estar ligado não somente aos grupos tiolados, mas também a superfície da SiO_2 através de grupos silanóis, formando ligações do tipo Si-O-Sn . Isso foi observado de forma evidente para o sistema $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$. Por fim, se o valor da razão for superior a 1, possivelmente todo o estanho que foi quantificável pelo ICP OES está ligado na superfície da SiO_2 modificada mas a SiO_2 apresenta grupos tióis livres na superfície, como foi observado no catalisador $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$.

5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho médio

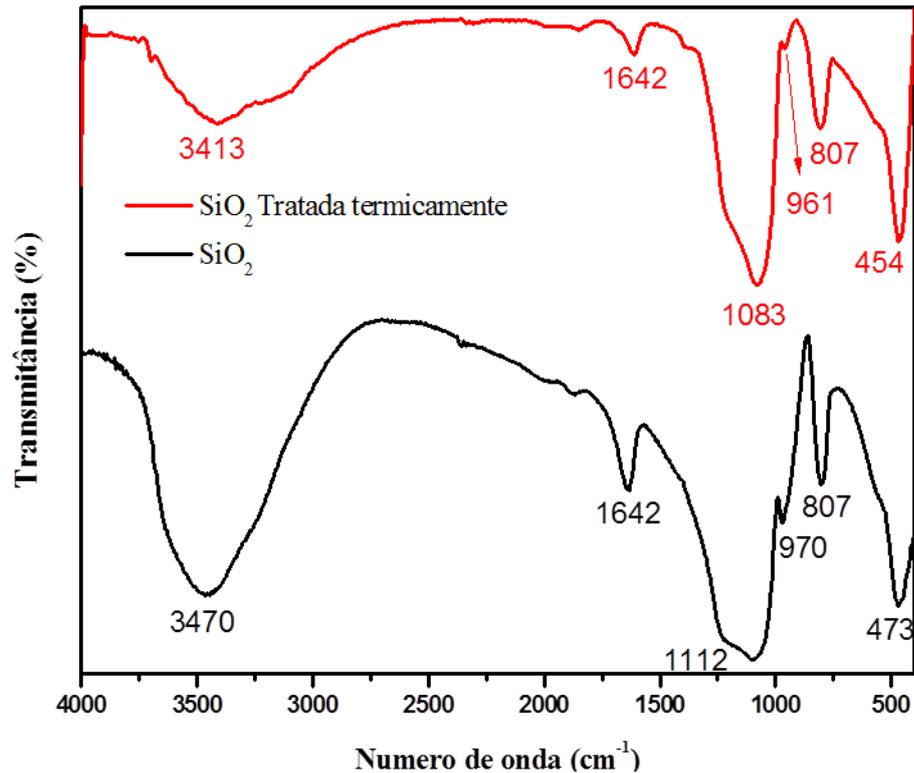
Na Figura 17 estão apresentados os espectros obtidos na região do infravermelho médio da SiO_2 analisada como adquirida e da SiO_2 tratada termicamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas.

Analisando o espectro da SiO_2 antes do tratamento térmico (Figura 17), observa-se a presença de várias bandas de absorção associadas as vibrações da rede no sólido. A análise desse espectro revela uma ampla banda centrada em torno de 3470 cm^{-1} que corresponde à sobreposição das bandas do estiramento O-H provenientes das moléculas de água com ligação de hidrogênio ($\text{H-O-H}\cdots\text{H}$) e dos estiramentos SiO-H de silanóis de superfície hydrogenadas com as moléculas de água ($\text{SiO-H}\cdots\text{H}_2\text{O}$). Além disso, as vibrações do estiramento Si-O dos grupos silanóis Si-OH aparecem ao redor de 970 cm^{-1} e as bandas de absorção correspondentes às vibrações de deformação das moléculas de água adsorvida aparecem em 1642 cm^{-1} . Logo, a adsorção de moléculas de água na superfície deste material é devido à existência dos grupos de silanóis de superfície e, portanto, justifica a natureza hidrofílica desses materiais. As intensas vibrações assimétricas das ligações covalentes de Si-O-Si aparecem principalmente na faixa $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, revelando a existência de uma rede de SiO_2 em que os átomos de oxigênio desempenham o papel de pontes entre dois átomos de silício. Por outro lado, as vibrações simétricas das ligações Si-O-Si aparecem em 807 cm^{-1} e O-Si-O em 473 cm^{-1} (AL-OWEINI e EL-RASSY, 2009).

Analisando o espectro da SiO_2 tratada termicamente (Figura 17), observa-se que as várias bandas de absorção associadas as vibrações da rede no sólido permaneceram, porém com pequenos deslocamentos nos números de onda implicando que não houve mudança

estrutural. Além disso, ocorreu uma diminuição da intensidade das bandas associadas a água adsorvidas na superfície da SiO_2 em 1642 e 3413 cm^{-1} .

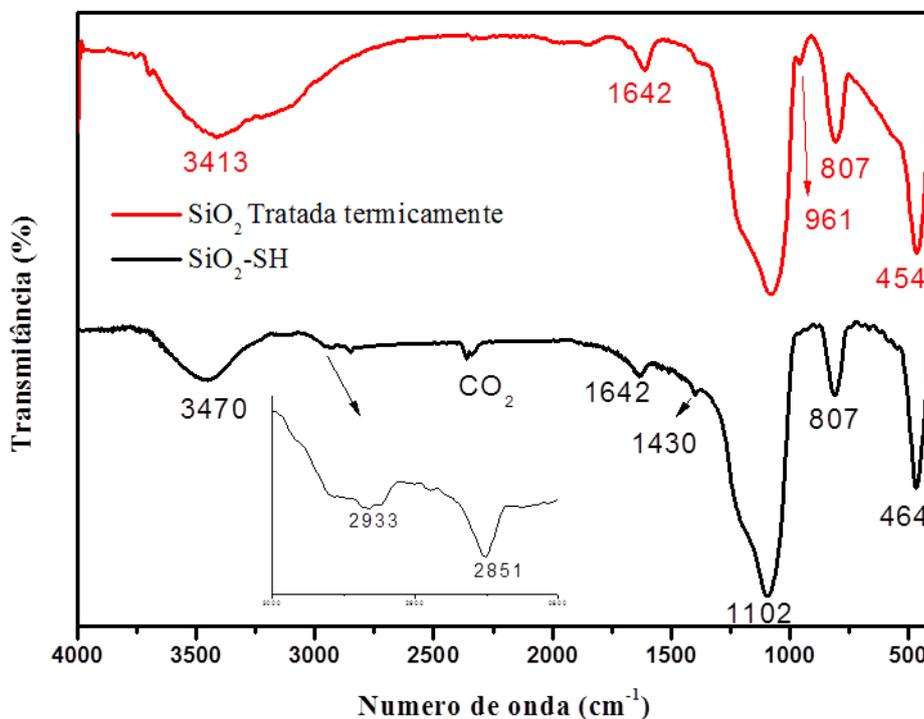
Figura 17. Espectros no infravermelho médio da SiO_2 e da SiO_2 tratada termicamente a $450 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autora, 2019.

De acordo com a Figura 18, comparando o espectro da SiO_2 tratada termicamente com o da SiO_2 modificada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, observa-se que as bandas de absorção relacionadas à SiO_2 são observadas, mas com pequenos deslocamentos nos números de onda. Entretanto observa-se o desaparecimento das vibrações do estiramento Si-O dos grupos silanóis Si-OH em 961 cm^{-1} e o surgimento de bandas de vibração associadas aos estiramentos CH em 2851 cm^{-1} , 2933 cm^{-1} e 1430 cm^{-1} , evidenciando a modificação da SiO_2 (WU et al., 2010).

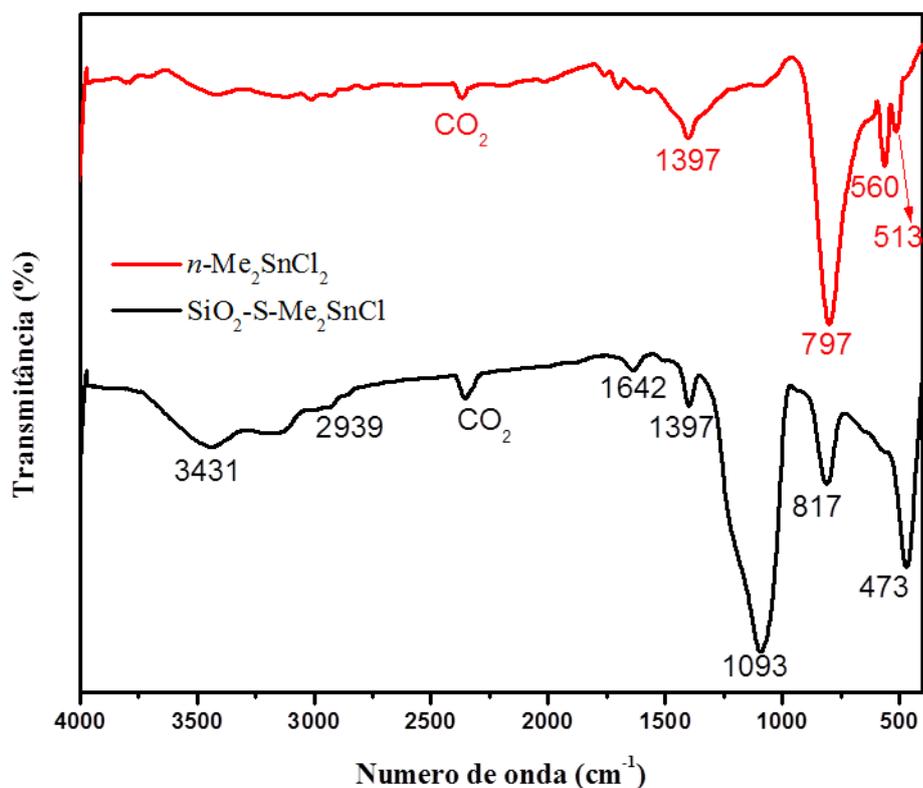
Figura 18. Espectros no infravermelho médio da SiO₂ tratada termicamente e da SiO₂-SH.



Fonte: Autora, 2019.

Na Figura 19 estão apresentados os espectros do sólido SiO₂-S-SnMe₂Cl e seu respectivo complexo *n*-Me₂SnCl₂. Analisando o espectro do *n*-Me₂SnCl₂ observa-se a presença de bandas referentes à vibração simétrica do Sn-C em 513 cm⁻¹, vibração assimétrica do Sn-C em 560 cm⁻¹, vibração assimétrica CH₃ em 797 cm⁻¹ e a deformação assimétrica do CH₃ em 1397 cm⁻¹. No caso do SiO₂-S-SnMe₂Cl, observa-se a presença de bandas de vibrações semelhantes às observadas no espectro da SiO₂-SH com pequenos deslocamentos nos valores de números de onda e o aparecimento de novas bandas referente a deformação assimétrica e estiramento simétrico do CH₃ em 1397 cm⁻¹ e 2939 cm⁻¹ respectivamente, comprovando a ancoragem do *n*-Me₂SnCl₂ em SiO₂-SH (LANDRY et al, 1985).

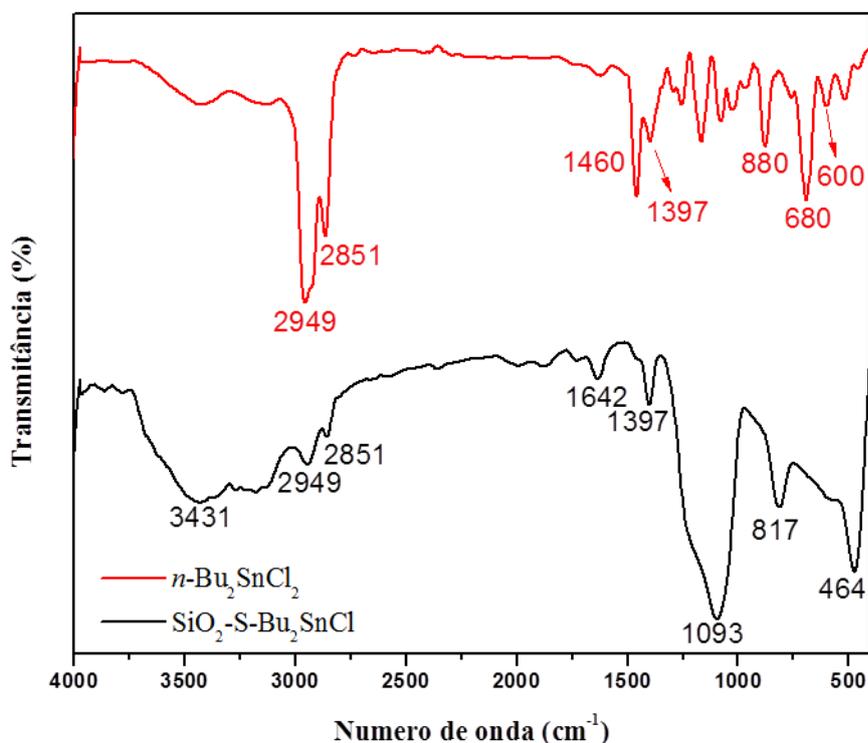
Figura 19. Espectros no infravermelho médio dos catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$.



Fonte: Autora, 2019.

Na Figura 20 estão apresentados os espectros do sólido $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ e seu respectivo complexo $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$. Analisando o $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ observa-se a presença de bandas referentes às ligações de vibração simétrica do Sn-C em 600 cm^{-1} , vibração assimétrica do Sn-C em 680 cm^{-1} , vibração assimétrica CH_3 em 880 cm^{-1} e a deformação assimétrica do CH_2 e CH_3 em 1460 cm^{-1} e 1397 cm^{-1} , respectivamente. Além dessas bandas também são observadas bandas referentes às vibrações assimétrica e simétrica do CH_2 em 2949 cm^{-1} e 2851 cm^{-1} , respectivamente. No caso do $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$, observa-se a presença de bandas de vibrações semelhantes às observadas no espectro da $\text{SiO}_2\text{-SH}$ com pequenos deslocamentos nos valores de números de onda e o aparecimento de novas bandas referente a deformação assimétrica do CH_3 em 1397 cm^{-1} e as vibrações assimétrica e simétrica do CH_2 em 2949 cm^{-1} e 2851 cm^{-1} respectivamente, comprovando a ancoragem do $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ em $\text{SiO}_2\text{-SH}$ (TOBIN, 1960).

Figura 20. Espectros no infravermelho médio dos catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ e $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$.

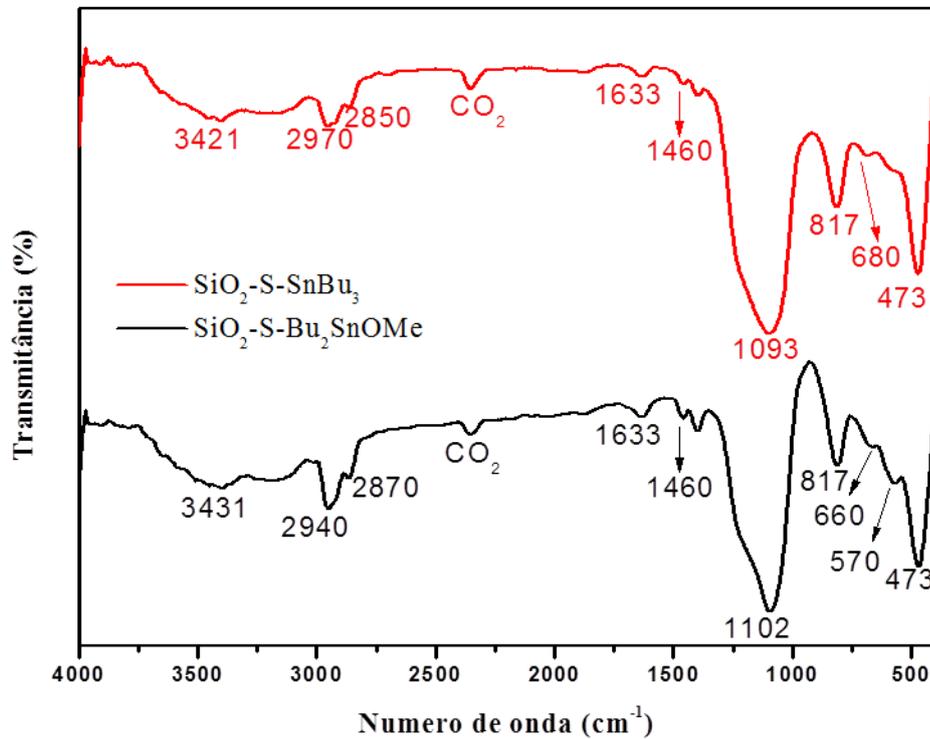


Fonte: Autora, 2019.

Os espectros dos complexos $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ e $n\text{-Bu}_3\text{SnOMe}$ ancorados na $\text{SiO}_2\text{-SH}$ são apresentados na Figura 21. No caso do $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$, observa-se a presença de bandas de vibração semelhantes às observadas no espectro da $\text{SiO}_2\text{-SH}$ com pequenos deslocamentos nos valores de números de onda e o aparecimento de novas bandas derivadas das vibrações dos estiramento das ligações CH_3 em 2940 cm^{-1} , CH em 1460 cm^{-1} e 2870 cm^{-1} , Sn-C em 570 cm^{-1} e 660 cm^{-1} , comprovando a ancoragem do $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ em $\text{SiO}_2\text{-SH}$ (COSTA, 2016).

No caso do $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$, observa-se bandas de vibração semelhantes às observadas no espectro da $\text{SiO}_2\text{-SH}$ com pequenos deslocamentos nos valores de números de onda e o aparecimento de novas bandas derivadas das vibrações dos estiramento das ligações CH_3 em 2970 cm^{-1} , CH em 1460 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , Sn-C em 680 cm^{-1} , comprovando a ancoragem do $n\text{-Bu}_3\text{SnOMe}$ em $\text{SiO}_2\text{-SH}$ (COSTA, 2016).

Figura 21. Espectros no infravermelho médio dos catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$.



Fonte: Autora, 2019.

A Tabela 10 apresenta as principais bandas de vibração observadas nos espectros dos quatro catalisadores (Figuras 19, 20 e 21) e atribuições conforme indicações da literatura (LANDRY et al., 1985; CHU et al., 1993; WU et al., 2010; (COSTA, 2016).

Tabela 10. Principais bandas de vibrações observadas para os sólidos SiO₂, SiO₂ tratada termicamente a 450 °C, SiO₂-SH e para os catalisadores SiO₂-S-SnMe₂Cl, *n*-Me₂SnCl₂, SiO₂-S-SnBu₂Cl, *n*-Bu₂SnCl₂, SiO₂-S-SnBu₂OMe e SiO₂-S-SnBu₃.

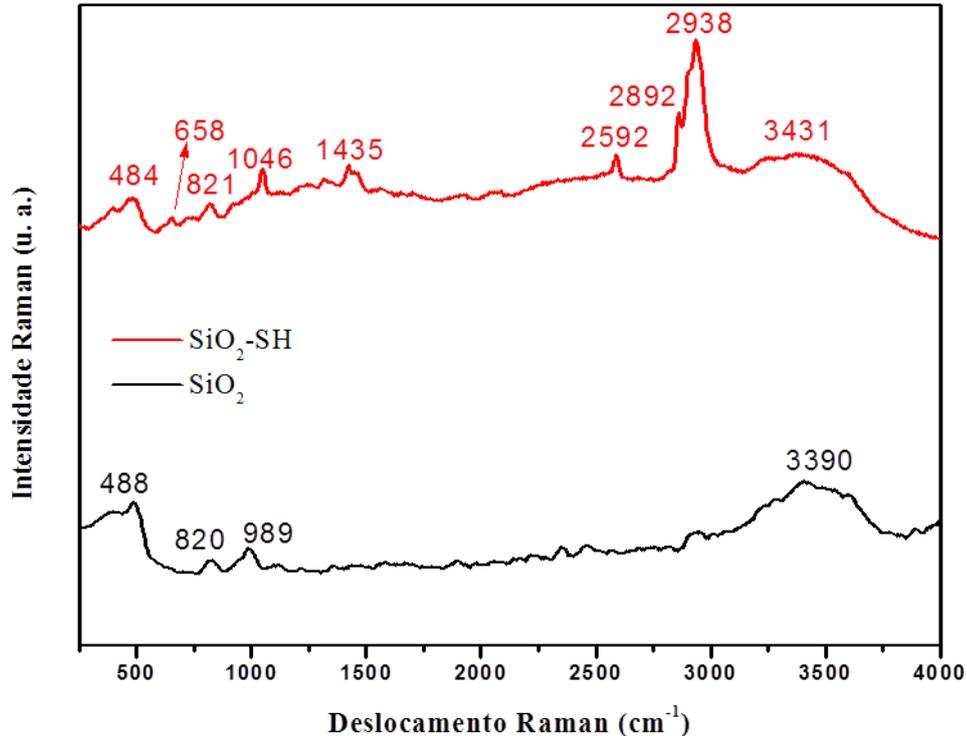
Atribuições	SiO ₂	SiO ₂ 450°C	SiO ₂ -SH	SiO ₂ -S- SnMe ₂ Cl	<i>n</i> -Me ₂ SnCl ₂	SiO ₂ -S- SnBu ₂ Cl	<i>n</i> -Bu ₂ SnCl ₂	SiO ₂ -S- SnBu ₂ OMe	SiO ₂ -S- SnBu ₃
Si-OH	3470 e 970	3413 e 961	3470	3431	-	3431	-	3431	3421
v as Si-O-Si	1112	1083	1102	1093	-	1093	-	1102	1093
v s Si-O-Si	807	807	807	817	-	817	-	817	817
O-Si-O	473	454	464	473	-	464	-	463	463
S-H	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Si-H₂O	1642	1642	1642	1642	-	1642	-	1633	1633
CH₃	-	-	-	1397 e 2939	797 e 1397	1397	1397 e 880	2940	2970
CH e CH₂	-	-	2851, 2933 e 1430	-	-	2949 e 2851	1460, 2949 e 2851	1460 e 2870	1460 e 2850
v as/s Sn-C	-	-	-	-	560 e 513	-	680 e 600	680 e 570	680

Fonte: Autora, 2019.

5.1.3 Espectroscopia Raman

Analisando o espectro de Raman da sílica não modificada (Figura 22), observa-se as principais características típicas da rede de SiO_2 com as frequências dos sinais característicos: 488 cm^{-1} referentes aos anéis siloxanos $(\text{SiO})_{3-4}$, 820 cm^{-1} as vibrações simétricas Si-O-Si, 989 cm^{-1} as vibrações Si-OH e 3390 cm^{-1} as vibrações assimétricas da H_2O fisicamente adsorvida na superfície (CAPELETTI et al., 2014). Da mesma forma, no espectro da sílica modificada (Figura 22), observa-se que os sinais relacionados à SiO_2 permanecem mas com pequenos deslocamentos nos números de onda, entretanto, evidencia-se o surgimento dos sinais em 658 cm^{-1} relacionados a ligação C-S, 1046 cm^{-1} referente a ligação C-C, 2592 cm^{-1} relacionada a vibração S-H e as vibrações C-H associados ao grupo propil CH_2 em 1435 cm^{-1} , 2892 cm^{-1} e 2938 cm^{-1} corroborando com os dados de espectroscopia na região do infravermelho médio confirmando deste modo que a superfície da SiO_2 foi modificada com o grupos tióis (THOMPSON e PEMBERTON, 1993).

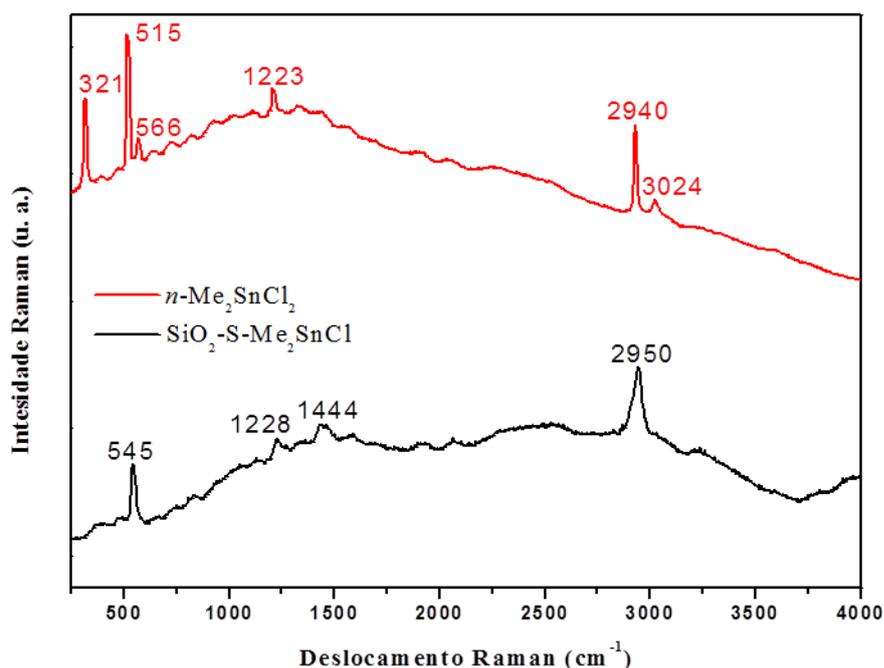
Figura 22. Espectros no Raman dos sólidos SiO_2 e da $\text{SiO}_2\text{-SH}$.



Fonte: Autora, 2019.

Na Figura 23 estão apresentados os espectros do catalisador heterogêneo $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e seu respectivo complexo homogêneo $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$. Analisando o espectro do $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$ observa-se a presença dos sinais característicos: 321 cm^{-1} do estiramento simétrico Sn-Cl, 515 cm^{-1} e 566 cm^{-1} do estiramento simétrico e assimétrico Sn-C respectivamente, 1223 cm^{-1} da deformação simétrica CH_3 e por fim 2940 cm^{-1} e 3024 cm^{-1} referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos do CH_3 respectivamente. No caso do espectro do $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$, observa-se a presença de sinais semelhantes aos observados no espectro do $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$ com pequenos deslocamentos nos valores de números de onda, sendo eles: 545 cm^{-1} referente a ligação Sn-C, 1228 cm^{-1} , 1444 cm^{-1} e 2950 cm^{-1} da deformação simétrica, assimétrica e estiramentos do CH_3 , respectivamente. Além disso, é observado que o sinal em 2592 cm^{-1} relacionado a ligação S-H desaparece, indicando e comprovando a ancoragem do $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$ em $\text{SiO}_2\text{-SH}$ (LANDRY et al, 1985).

Figura 23. Espectros no Raman dos catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$.

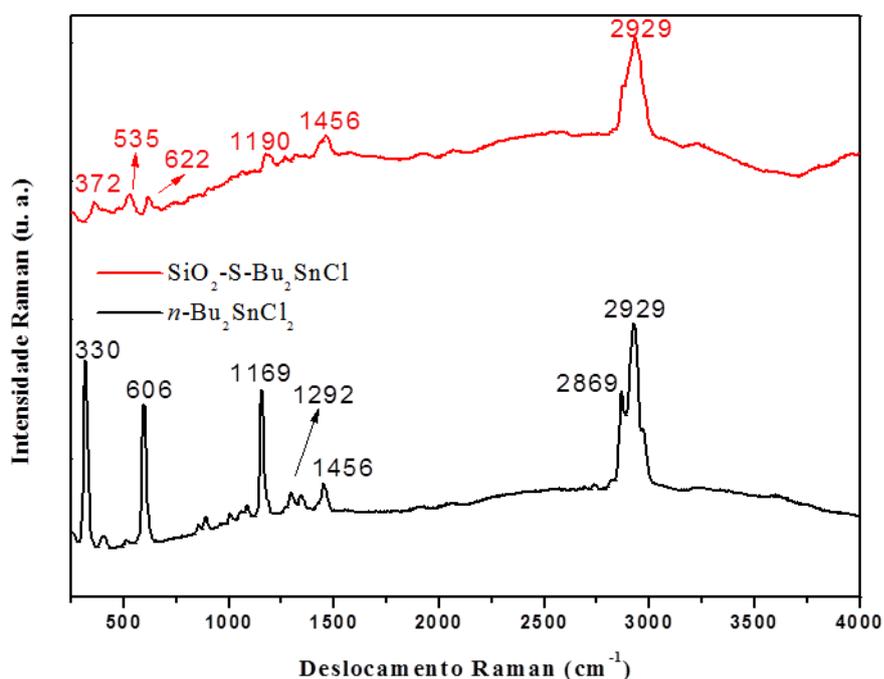


Fonte: Autora, 2019.

Na Figura 24 estão apresentados os espectros do catalisador heterogêneo $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ e seu respectivo complexo homogêneo $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$. Analisando o espectro do $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ observa-se a presença dos sinais característicos: 330 cm^{-1} do estiramento simétrico Sn-Cl, 606 cm^{-1} do estiramento Sn-C, 1169 cm^{-1} referente a ligação C-C, 1292 cm^{-1} e 1456 cm^{-1} da deformação do CH_2 e por fim 2869 cm^{-1} e 2929 cm^{-1} relacionadas as vibrações CH,

CH₂ e CH₃. No caso do SiO₂-S-SnBu₂Cl, observa-se a presença de sinais semelhantes aos observados no espectro do *n*-Bu₂SnCl₂ mas com pequenos deslocamentos nos valores de números de onda sendo eles: 372 cm⁻¹ da ligação Sn-S, 535 cm⁻¹ e 622 cm⁻¹ referente a ligação Sn-C, 1190 cm⁻¹ referente a ligação C-C, 1456 cm⁻¹ da deformação assimétrica do CH₂ e por fim 2929 cm⁻¹ relacionadas as vibrações CH, CH₂ e CH₃. Além disso, é observado que o sinal em 2592 cm⁻¹ relacionado a ligação S-H desaparece, indicando e comprovando a ancoragem do *n*-Bu₂SnCl₂ em SiO₂-SH (TOBIN, 1960).

Figura 24. Espectros no Raman dos catalisadores SiO₂-S-SnBu₂Cl e *n*-Bu₂SnCl₂.

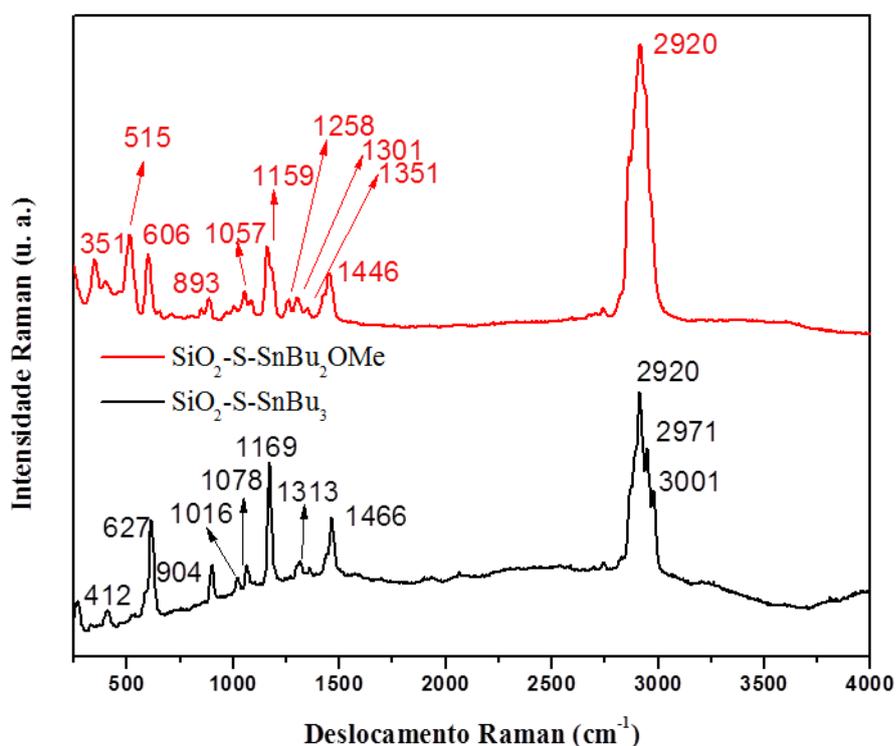


Fonte: Autora, 2019.

Os espectros dos complexos *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ e *n*-Bu₃SnOMe ancorados na SiO₂-SH são apresentados na Figura 25. No caso do SiO₂-S-SnBu₂OMe, observa-se a presença dos sinais característicos: 351 cm⁻¹ da ligação S-Sn, 515 cm⁻¹ relacionado a vibração Sn-O, 606 cm⁻¹ da ligação Sn-C, 893 cm⁻¹ das vibrações simétricas Si-O-Si, 1057 cm⁻¹ referente a ligação C-C, 1159 cm⁻¹ referente a ligação C-C, 1258 cm⁻¹, 1301 cm⁻¹ e 1351 cm⁻¹ referente a deformação do CH₂, 1446 cm⁻¹ da deformação assimétrica do CH₂ e por fim 2920 cm⁻¹ referente as vibrações C-H associados aos CH₂ e CH₃. Além disso, é observado que o sinal em 2592 cm⁻¹ relacionado a ligação S-H desaparece, indicando e comprovando a ancoragem do *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ em SiO₂-SH.

No caso do $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$, observa-se a presença dos sinais característicos: 412 cm^{-1} da ligação S-Sn, 627 cm^{-1} da ligação Sn-C, 904 cm^{-1} e 1016 cm^{-1} referente a vibração da ligação C-C, 1078 cm^{-1} referente a ligação C-C, 1169 cm^{-1} referente a ligação C-C, 1313 cm^{-1} e 1446 cm^{-1} da deformação do CH_2 e por fim em 2920 cm^{-1} , 2971 cm^{-1} e 3001 cm^{-1} , referente as vibrações C-H associados aos CH_2 e CH_3 . Além disso, é observado que o sinal em 2592 cm^{-1} relacionado a ligação S-H desaparece, indicando e comprovando a ancoragem do $n\text{-Bu}_3\text{SnOMe}$ em $\text{SiO}_2\text{-SH}$.

Figura 25. Espectros no Raman dos catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$.



Fonte: Autora, 2019.

Os resultados obtidos através da espectroscopia na região do infravermelho médio e Raman dos sistemas heterogeneizados corroboram com as discussões da razão molar S/Sn (Tabela 9) referentes as formas como os compostos organoestânicos(IV) interagem com a sílica modificada ($\text{SiO}_2\text{-SH}$).

A Tabela 11 apresenta os principais sinais observados nos espectros dos quatro catalisadores (Figuras 23, 24 e 25), atribuídas conforme indicações da literatura (TOBIN, 1960; LANDRY et al., 1985; THOMPSON e PEMBERTON, 1993; CAPELETTI et al., 2014).

Tabela 11. Principais sinais de vibrações observados para os sólidos SiO₂, SiO₂-SH e para os catalisadores SiO₂-S-SnMe₂Cl, *n*-Me₂SnCl₂, SiO₂-S-SnBu₂Cl, *n*-Bu₂SnCl₂, SiO₂-S-SnBu₂OMe e SiO₂-S-SnBu₃.

Atribuições	SiO ₂	SiO ₂ -SH	SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl	<i>n</i> -Me ₂ SnCl ₂	SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl	<i>n</i> -Bu ₂ SnCl ₂	SiO ₂ -S-SnBu ₂ OMe	SiO ₂ -S-SnBu ₃
(SiO) ₃₋₄	488	484	-	-	-	-	-	-
v s Si-O-Si	820	821	-	-	-	-	-	-
v Si-OH	989	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	3390	3431	-	-	-	-	-	-
C-S	-	658	-	-	-	-	-	-
C-C	-	1046	-	-	1190	1169	1159	904, 1016, 1078 e 1169
S-H	-	2592	-	-	-	-	-	-
CH e CH ₂	-	1435, 2892 e 2938	-	-	1456	1292 e 1456	1258, 1301, 1351 e 1446	1313 e 1446
Sn-Cl	-	-	-	321	-	330	-	-
v s/as Sn-C	-	-	545	515 e 566	535 e 622	606	606	627
CH ₃	-	-	1228, 1444 e 2950	1223, 2940 e 3024	2929	2869 e 2929	2920	2920, 2971 e 3001
Sn-S	-	-	-	-	372	-	351	412
Sn-O	-	-	-	-	-	-	515	-

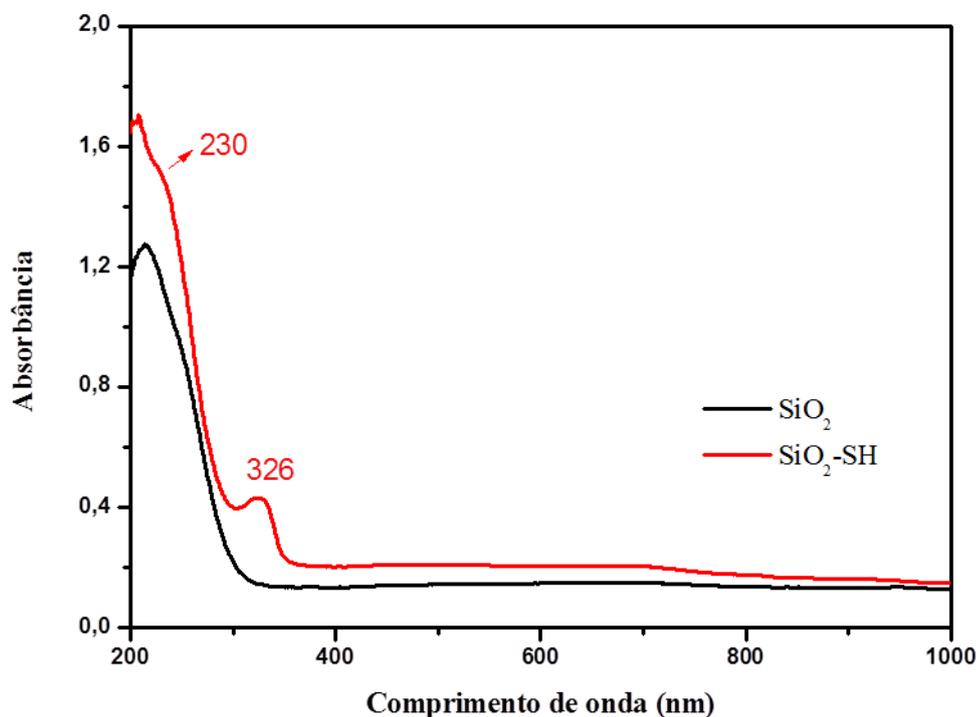
Fonte: Autora, 2019.

5.1.4 Espectroscopia na região do UV-Vis por reflectância difusa

Nas Figuras 26, 27 e 28 estão apresentados os espectros na região do UV-Vis por reflectância difusa da SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-SH}$ e de todos complexos ancorados.

A modificação bem sucedida da superfície da SiO_2 com grupos tióis é confirmada pelos resultados da espectroscopia de UV-Vis por reflectância difusa (Figura 26). No espectro da SiO_2 pura é observado que não houve absorção na região do visível, mas houve maior absorção na faixa UV de 200–330 nm, que está relacionado à faixa de intervalo estimada de *band gap* 5,91 eV para SiO_2 (ZELEKEW e KUO, 2016). No espectro da $\text{SiO}_2\text{-SH}$ é observado o surgimento de bandas em 230 nm e 326 nm que são provenientes das absorções eletrônicas do grupo tiol (-SH) e das transições eletrônicas $n\text{-}\sigma^*$, comprovando a modificação da SiO_2 (YEUNG et al. 2013, SRIVASTAVA et al., 2016).

Figura 26. Espectros na região do UV-Vis por reflectância difusa dos sólidos SiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-SH}$.

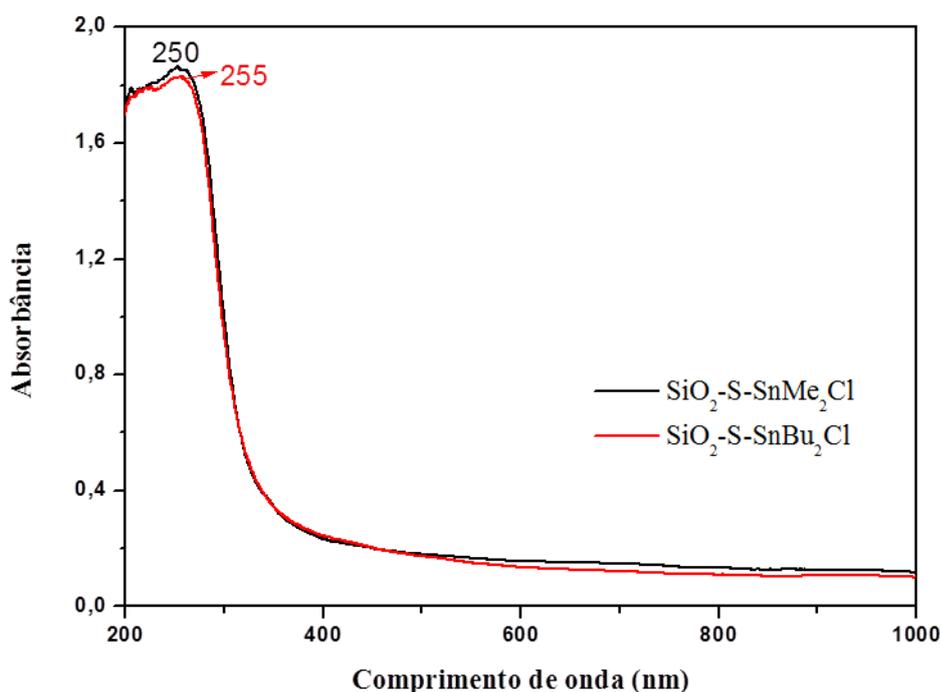


Fonte: Autora, 2019.

Na Figura 27 é mostrado os espectros na região do UV-Vis por reflectância difusa dos sólidos $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$. Ambos espectros apresentam uma banda intensa em 250 nm para o $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e 255 nm para o $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ indicativo da presença

de grandes quantidades de espécies de Sn hexacoordenadas. Isto pode ser atribuído aos cloretos de organoestanho adjacente um ao outro. A ausência de uma banda acima de 300 nm sugere que não há SnO_2 presente nos sólidos (FAN et al., 2008; FAN et al., 2010; ZHANG et al., 2016).

Figura 27. Espectros na região do UV-Vis por reflectância difusa dos catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$.



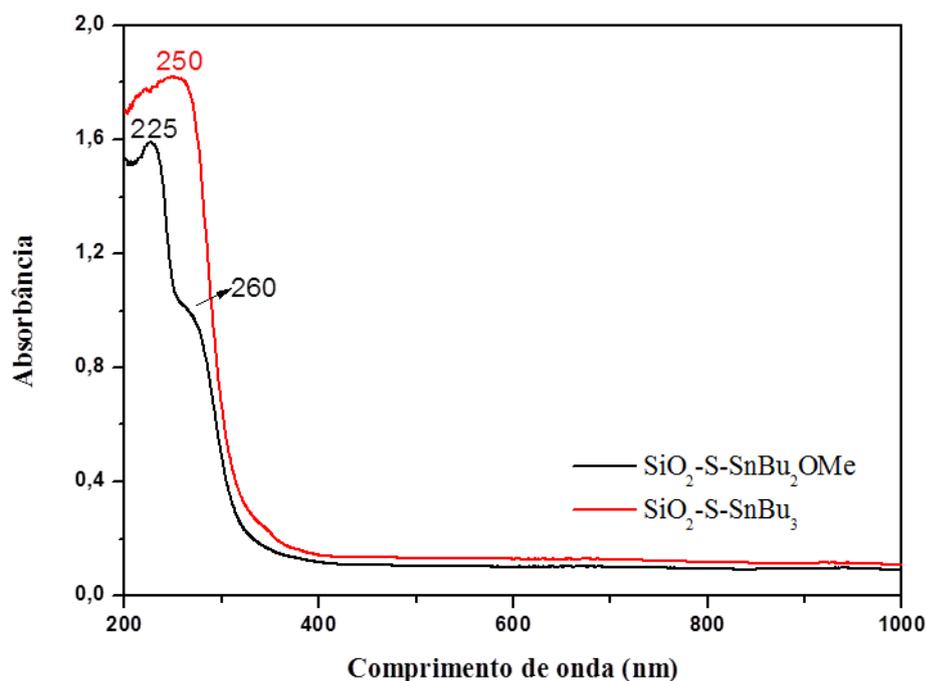
Fonte: Autora, 2019.

Na Figura 28 é mostrado os espectros na região do UV-Vis por reflectância difusa dos sólidos $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$. No espectro do $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ é observado uma banda intensa em 225 nm que é referente a presença de espécies de Sn tetraédricas altamente dispersas. Além desta banda, uma faixa de ombro adicional em 260 nm foi observado, indicativo da presença de pequenas quantidades de espécies de Sn hexacoordenado. Isto pode ser atribuído ao distannoxano normalmente hexacoordenado formado por metóxi de organoestanho adjacente um ao outro. A ausência de uma banda acima de 300 nm sugere que não há SnO_2 presente nos sólidos (FAN et al., 2008; FAN et al., 2010; ZHANG et al., 2016).

No espectro do $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$ é observado uma banda intensa em 250 nm indicativo da presença de grandes quantidades de espécies de Sn hexacoordenadas. Isto pode ser

atribuído ao átomos de enxofre do grupo tiol ligados ao Sn e as hidroxilas dos grupos silanóis presentes na superfície da SiO_2 (FAN et al., 2008; FAN et al., 2010; ZHANG et al., 2016).

Figura 28. Espectros na região do UV-Vis por reflectância difusa dos catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$.



Fonte: Autora, 2019.

5.1.5 Análise termogravimétrica

Na Figura 29, estão apresentados os termogramas e as derivadas da SiO_2 , SiO_2 tratada termicamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{SiO}_2\text{-SH}$.

Analisando o termograma da SiO_2 , SiO_2 tratada termicamente e da $\text{SiO}_2\text{-SH}$, verifica-se de acordo com a Tabela 12 que para a SiO_2 *in natura* houve perda de massa de aproximadamente 7% em torno de 30 a $150\text{ }^\circ\text{C}$, de aproximadamente 1% no mesmo intervalo de temperatura para a SiO_2 tratada termicamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{SiO}_2\text{-SH}$. Esta perda de massa está associada à água fisicamente adsorvida na superfície da SiO_2 , o que indica que o tratamento da SiO_2 a $450\text{ }^\circ\text{C}$ foi eficiente para remover a água fisicamente adsorvida, uma vez que apresentou perda de massa de apenas 1%. A partir de aproximadamente $200\text{ }^\circ\text{C}$, a perda total de massa foi de 6% para a SiO_2 e 4% para a SiO_2 tratada termicamente que pode ser atribuída à condensação de grupos silanóis (QIU et al, 2007). Já para a $\text{SiO}_2\text{-SH}$ a perda de massa no mesmo intervalo foi de aproximadamente 10 % que pode ser atribuída à

condensação de grupos silanóis provenientes da rede da SiO_2 , assim como dos grupos propril provenientes do modificador 3-mercaptopropiltrióxissilano ligados na parede do suporte.

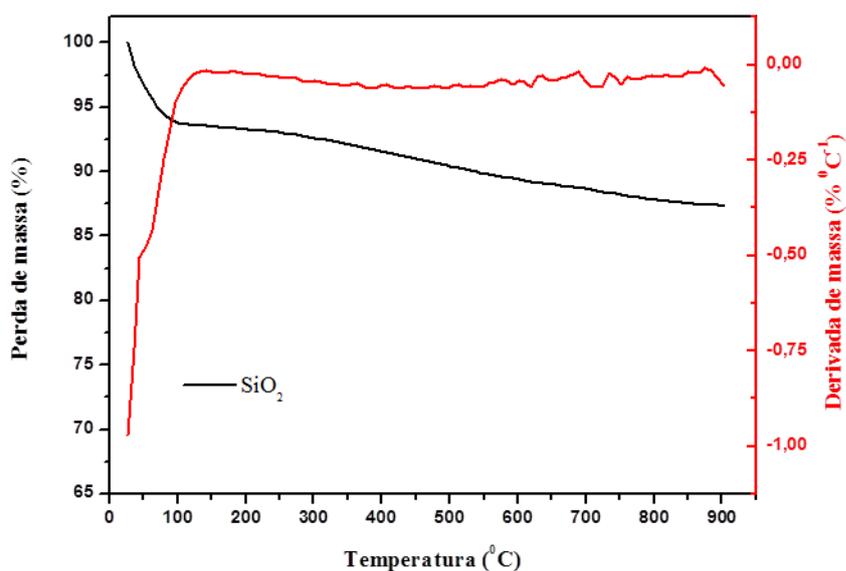
Logo, a perda de massa total para a SiO_2 , SiO_2 tratada termicamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{SiO}_2\text{-SH}$ foi de 13, 5 e 11 %, respectivamente.

Tabela 12. Porcentual de perda de massa total para os sólidos SiO_2 , SiO_2 tratada termicamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{SiO}_2\text{-SH}$.

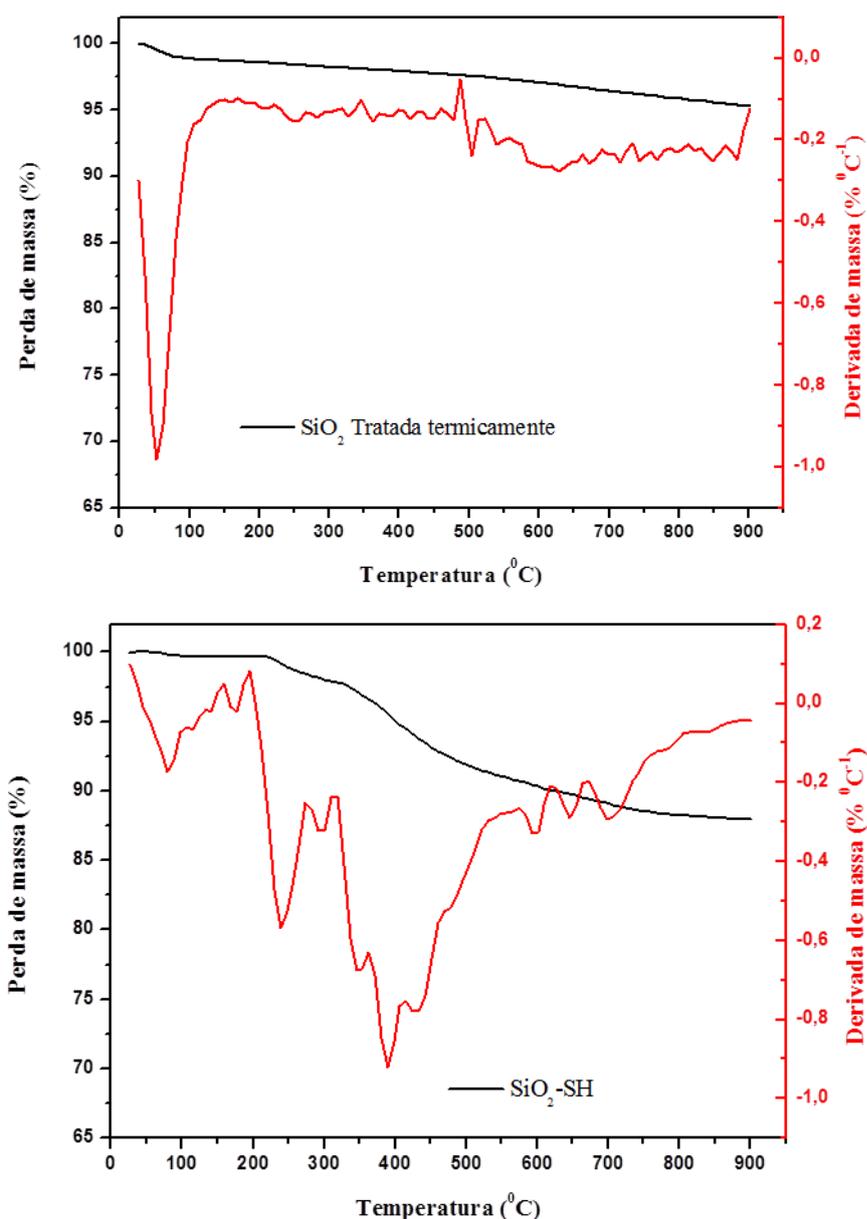
	Faixa de temperatura ($^\circ\text{C}$)	Evento de perda de massa (%)	Perda de massa total (%)
SiO_2	30-150	7	13
	A partir de 200	6	
$\text{SiO}_2\ 450\text{ }^\circ\text{C}$	30-150	1	5
	A partir de 200	4	
$\text{SiO}_2\text{-SH}$	30-150	1	11
	A partir de 200	10	

Fonte: Autora, 2019.

Figura 29. Termogramas e as derivadas dos sólidos SiO_2 , SiO_2 tratada termicamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{SiO}_2\text{-SH}$.



continua ...



Fonte: Autora, 2019.

Na Figura 30, estão apresentados os termogramas e as derivadas de todos os sólidos heterogeneizados. A Tabela 13 apresenta o percentual de perda de massa dos catalisadores heterogêneos SiO₂-S-SnMe₂Cl, SiO₂-S-SnBu₂Cl, SiO₂-S-SnBu₂OMe e SiO₂-S-SnBu₃.

De acordo com os termogramas da Figura 30 e com a Tabela 13, pode-se observar uma perda de massa significativa após 200 °C para todos os catalisadores heterogêneos, pois apresentaram maior perda de massa quando comparados com a SiO₂ tratada termicamente que apresentou apenas 5 %, como já apresentado na Tabela 12. As perdas de massas estão relacionadas à condensação de grupos silanóis e aos compostos orgânicos presentes nos sólidos provenientes dos compostos organoestânicos(IV) e do

modificador da SiO₂. Em temperaturas inferiores a 200 °C a perda de massa está associada à água fisissorvida na superfície da SiO₂.

Analisando a Tabela 13, observa-se que a perda de massa é semelhante para os catalisadores que contém o mesmo grupo ligante: halogenado 14% (SiO₂-S-SnMe₂Cl e SiO₂-S-SnBu₂Cl) e grupo metóxi 20 % e 19 % (SiO₂-S-SnBu₂OMe e SiO₂-S-SnBu₃), independente do teor de estanho. Vale ressaltar que para todos os catalisadores existem grupos silanóis livres o que pode ter contribuído com a perda de massa a partir de 250 °C.

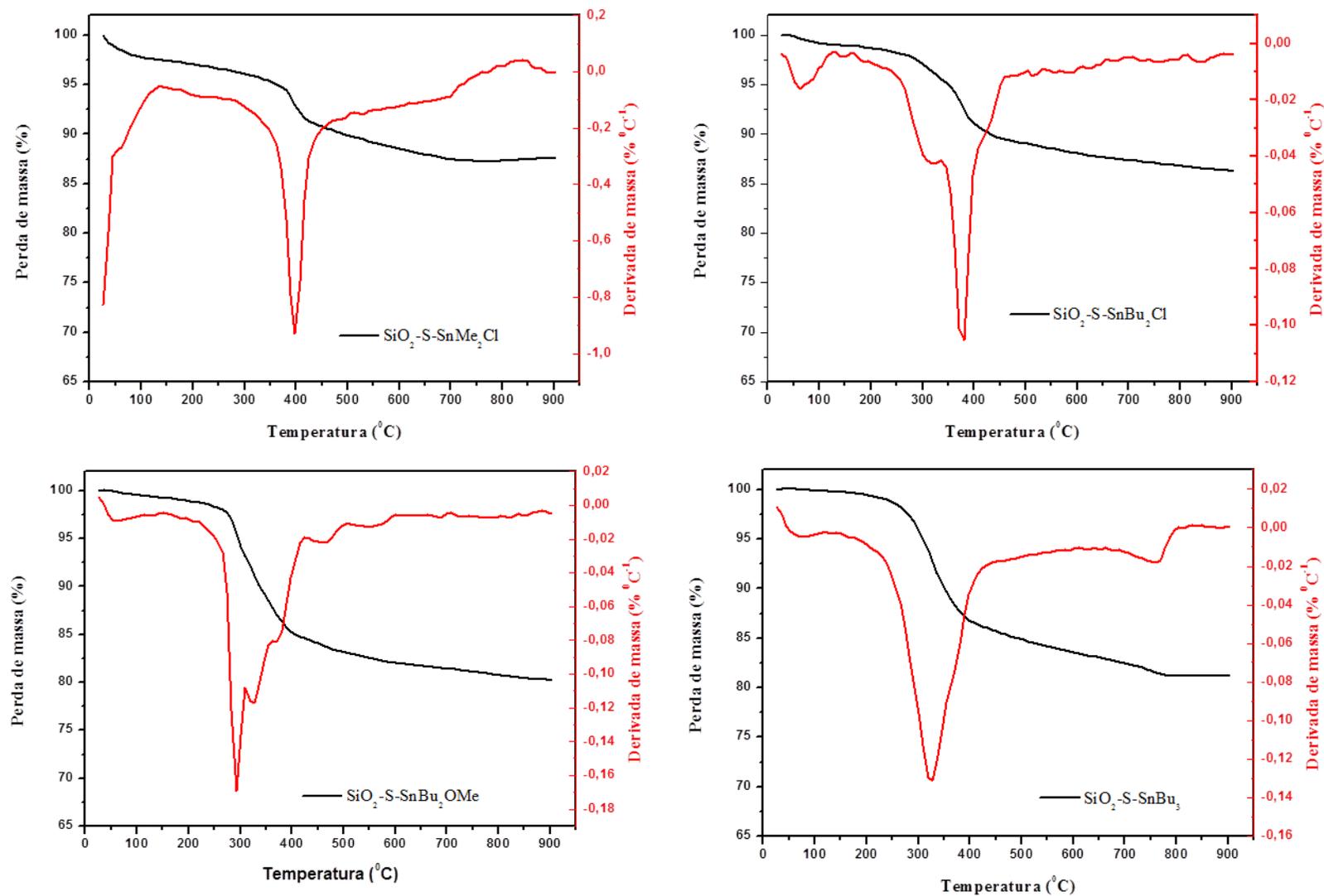
A maior perda de massa observada para os catalisadores SiO₂-S-SnBu₂OMe e SiO₂-S-SnBu₃, pode estar relacionada as maiores quantidades de moléculas dos referidos complexos, ancorados na SiO₂-SH.

Tabela 13. Porcentual de perda de massa total para os catalisadores SiO₂-S-SnMe₂Cl, SiO₂-S-SnBu₂Cl, SiO₂-S-SnBu₂OMe e SiO₂-S-SnBu₃.

	Faixa de temperatura (°C)	Evento de perda de massa (%)	Perda de massa total (%)
SiO₂-S-SnMe₂Cl (8,4 % Sn)	30-150	2,5	14
	150-410	6,5	
	A partir de 410	5	
SiO₂-S-SnBu₂Cl (6,0 % Sn)	30-272	2,5	14
	272-432	7,5	
	A partir de 432	4	
SiO₂-S-SnBu₂OMe (9,8 % Sn)	30-270	2,5	20
	270-500	14,5	
	A partir de 500	3	
SiO₂-S-SnBu₃ (7,6 % Sn)	30-240	1	19
	240-440	13	
	A partir de 440	5	

Fonte: Autora, 2019.

Figura 30. Termogramas e as derivadas dos catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$.



Fonte: Autora, 2019.

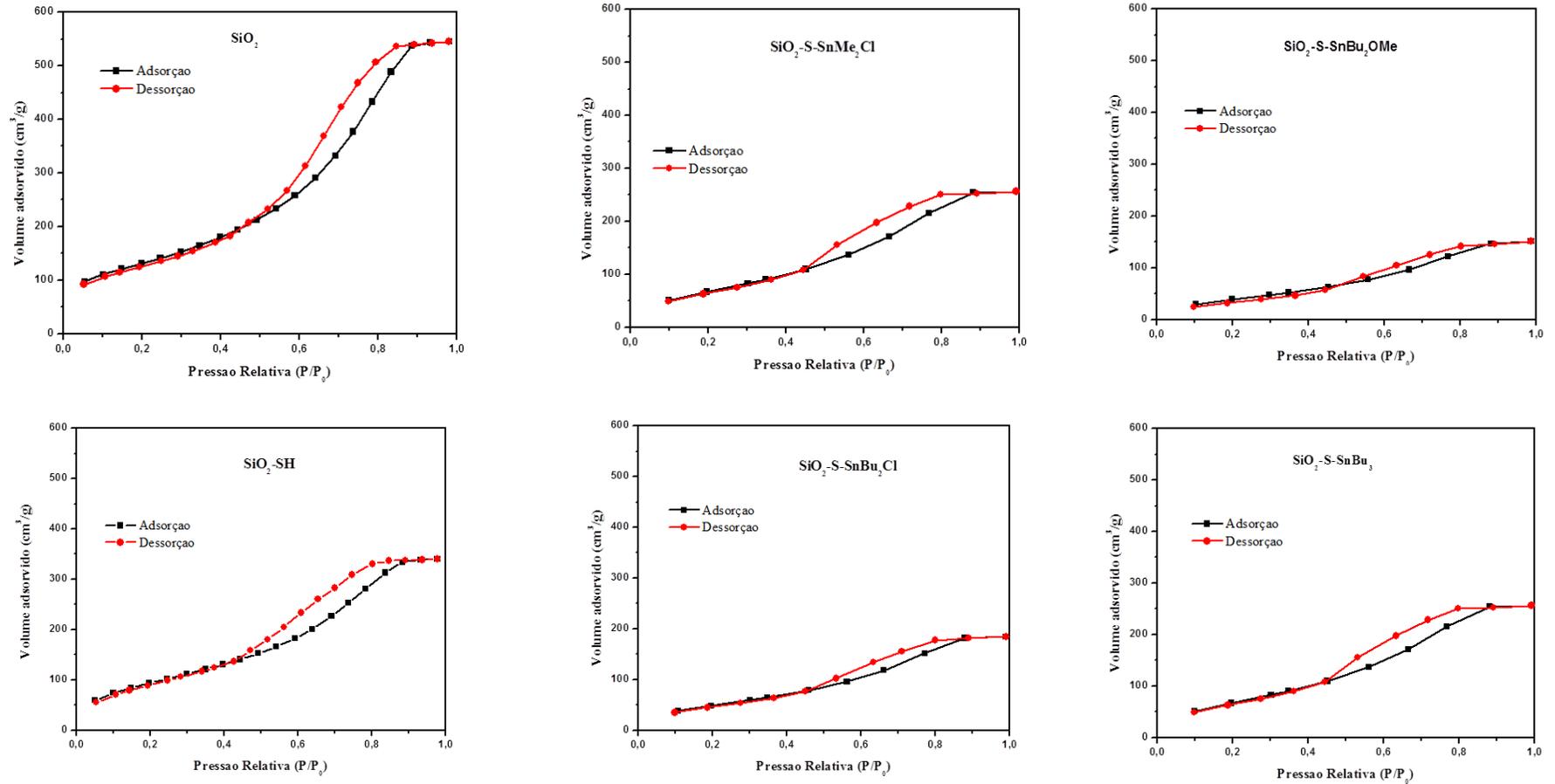
5.1.6 Fisissorção de nitrogênio, determinação da área superficial dos catalisadores pelo método de BET e distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH

Na Figura 31, estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-SH}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$.

De acordo com as isotermas, percebe-se que após a modificação da SiO_2 e posterior ancoragem dos compostos organoestânicos(IV), houve uma diminuição no volume de nitrogênio gasoso adsorvido.

Todos os sólidos apresentaram isotermas do tipo IV, típicas de sólidos mesoporosos, com poros razoavelmente grandes com medidas que podem variar entre 2-50 nm. O loop de histerese do tipo H2 são referentes as estruturas de poros mais complexas nas quais os efeitos de rede são importantes. Nas isotermas são observadas o loop do tipo H2(a) que pode ser atribuído ao bloqueio de poros/percolação em uma faixa estreita de pescoços de poros ou à evaporação induzida por cavitação, sendo típicas em muitos géis de SiO_2 (THOMMES et al., 2015).

Figura 31. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos sólidos SiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-SH}$ e para os catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$.



Fonte: Autora, 2019.

Na Tabela 14 estão apresentados os valores de área superficial específica, calculados pela equação de BET, e do volume de poros totais, calculados pela equação de BJH, de todos os sólidos.

Tabela 14. Dados de área superficial e volumes de poros totais calculados pelo método BET e BJH, respectivamente.

Catalisador	Área superficial específica (m ² /g)	Volume de poros totais (cm ³ /g)
SiO ₂	478	0,9
SiO ₂ -SH	362	0,5
SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl	319	0,4
SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl	197	0,3
SiO ₂ -S-SnBu ₂ OMe	160	0,2
SiO ₂ -S-SnBu ₃	277	0,4

Fonte: Autora, 2019.

De acordo com a Tabela 14, observa-se que ocorreu uma diminuição tanto o valor da área superficial específica quanto o volume de poros totais, após a modificação da SiO₂ com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano e posterior ancoragem dos compostos de estanho na superfície da SiO₂-SH. Sendo assim, esta diminuição de valores deve-se ao recobrimento dos poros da superfície da SiO₂ impedindo a adsorção física de moléculas de nitrogênio gasoso durante a medida da área.

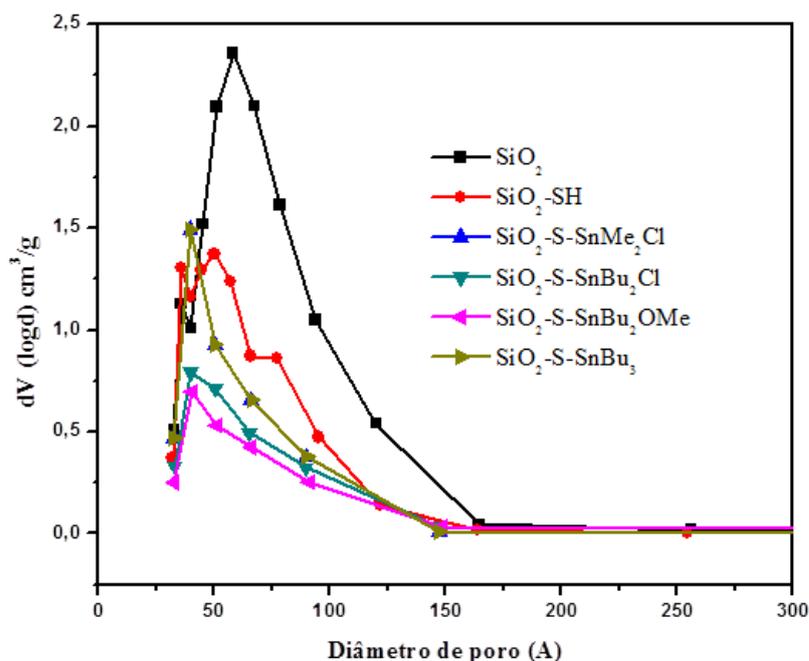
Na Figura 32 estão apresentados os dados de distribuição de diâmetros de poros. É possível observar que a SiO₂ apresenta distribuição de diâmetros de poros (entre 33 e 165 Å) maiores que os catalisadores heterogeneizados (entre 33 e 145 Å).

Portanto, para os compostos SiO₂-S-SnBu₂OMe (9,8% de Sn) e SiO₂-S-SnBu₃ (7,6% de Sn), observa-se que o aumento do teor de Sn ocasiona a diminuição da área superficial, indicando que uma quantidade maior de complexos de estanho encontra-se na superfície da SiO₂-SH.

Ao comparar os catalisadores SiO₂-S-SnMe₂Cl (8,4% de Sn) e SiO₂-S-SnBu₂Cl (6,0% de Sn), observa-se que a área superficial não diminuiu com o aumento do percentual de Sn. Esse aumento na área superficial é referente ao tamanho da estrutura do complexo *n*-Me₂SnCl₂ que ao ser suportado na SiO₂-SH, perde o seu ligante cloreto, restando dois grupos metil e um cloreto ligados ao Sn, enquanto o SiO₂-S-SnBu₂Cl, ao ser suportado, resta dois

grupos butil e um cloreto, dificultando o acesso de moléculas de nitrogênio gasoso durante a medida da área, o que leva a diminuição da área superficial.

Figura 32. Distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH dos sólidos SiO_2 , SiO_2 -SH e dos catalisadores heterogeneizados.



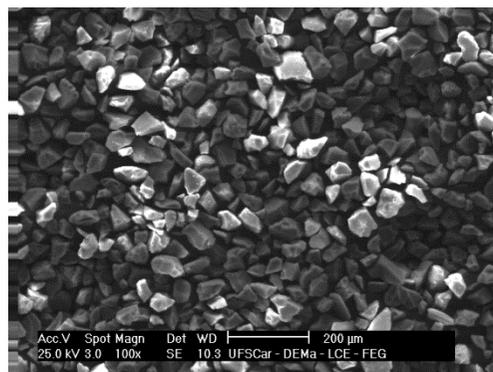
Fonte: Autora, 2019.

5.1.7 Microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectroscopia por energia dispersiva

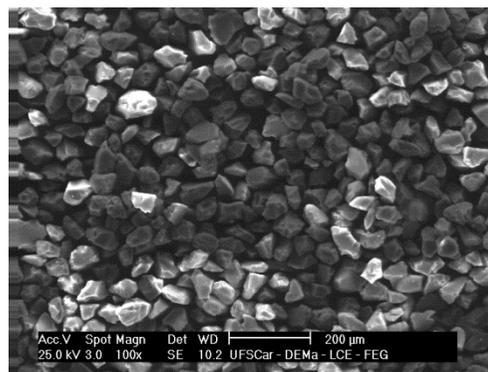
A SiO_2 , SiO_2 -SH e os sólidos heterogeneizados SiO_2 -S-SnMe₂Cl, SiO_2 -S-SnBu₂Cl, SiO_2 -S-SnBu₂OMe e SiO_2 -S-SnBu₃ foram caracterizados por MEV. Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrada na Figura 33, observou-se que a metodologia utilizada para modificação da SiO_2 e ancoragem dos complexos de Sn não provocaram mudanças significativas na morfologia dos materiais, os quais apresentaram formatos irregulares.

Nas Figuras 34 e 35 é mostrado as imagens de MEV-EDS. Foi possível observar que os complexos de Sn e o grupo modificador (-SH) encontram-se homoganeamente dispersos na superfície da SiO_2 , uma vez que, o mapeamento mostrou S, Sn e Cl em toda a superfície dos grãos analisados.

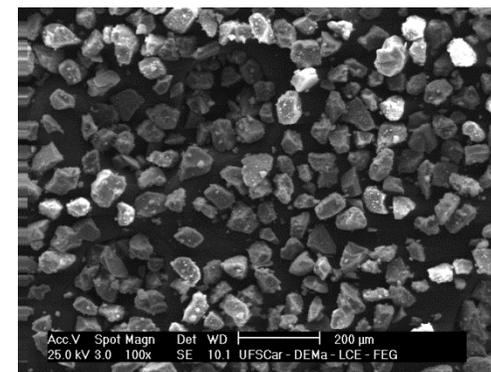
Figura 33. Microscopia eletrônica de varredura dos sólidos SiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-SH}$ e para os catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$.



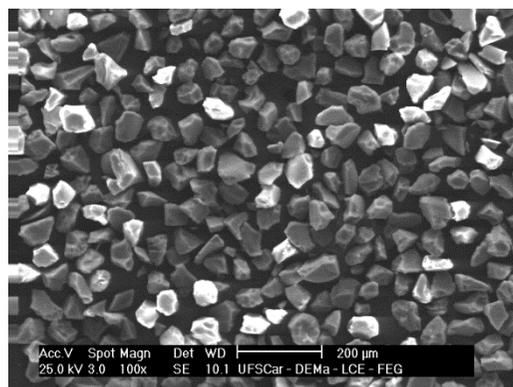
SiO_2



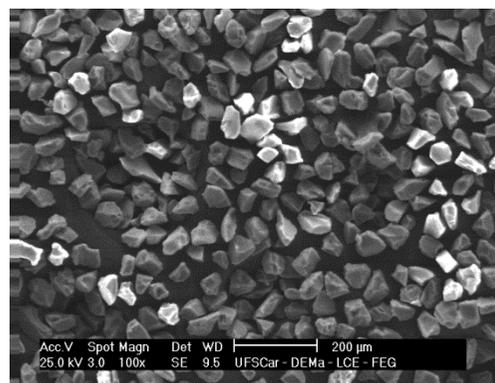
$\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$



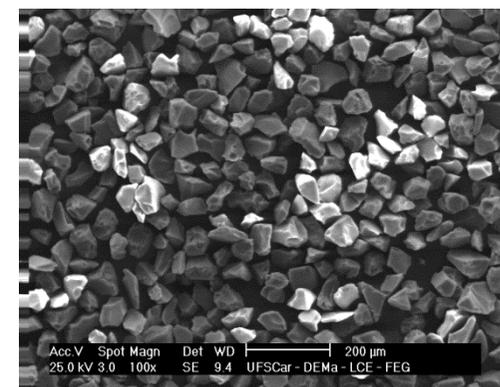
$\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$



$\text{SiO}_2\text{-SH}$



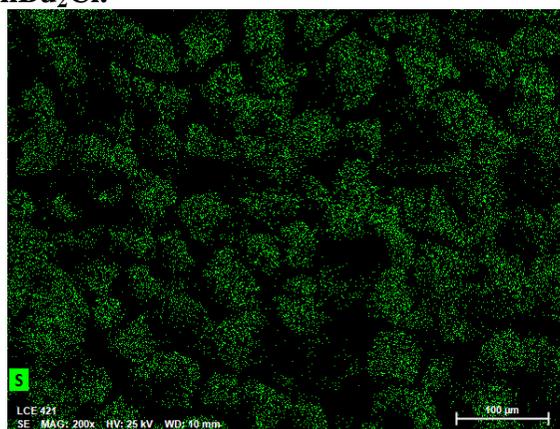
$\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$



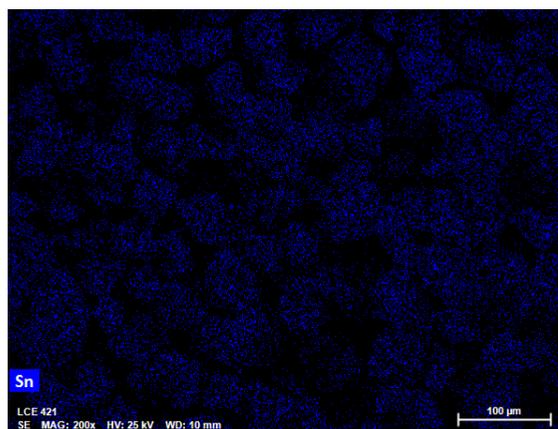
$\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$

Fonte: Autora, 2019.

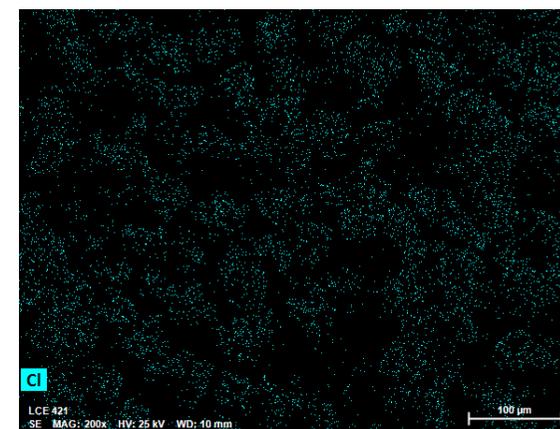
Figura 34. Microscopia por espectroscopia de energia dispersiva, mapeamento de S, Sn e Cl dos catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$.



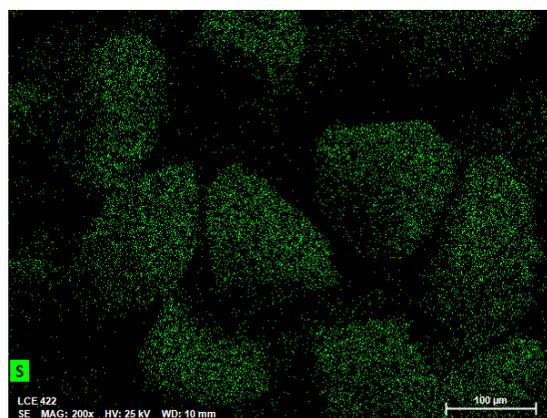
$\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$



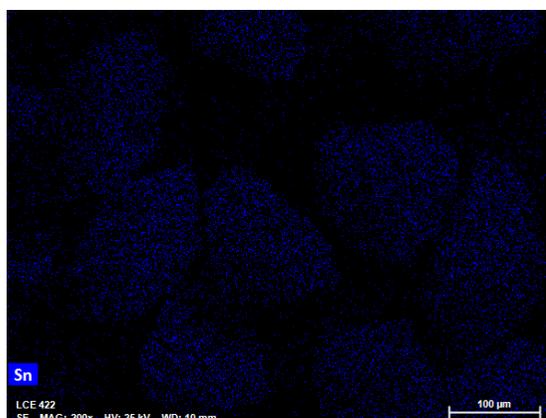
$\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$



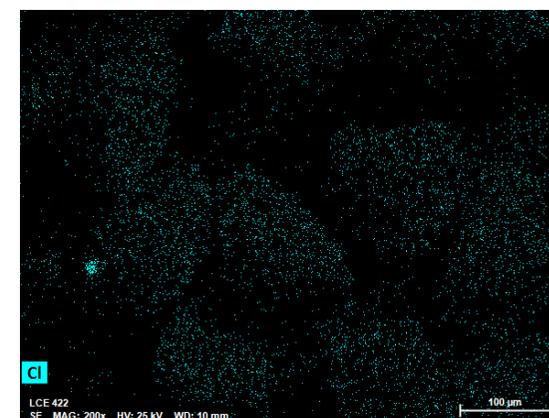
$\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$



$\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$



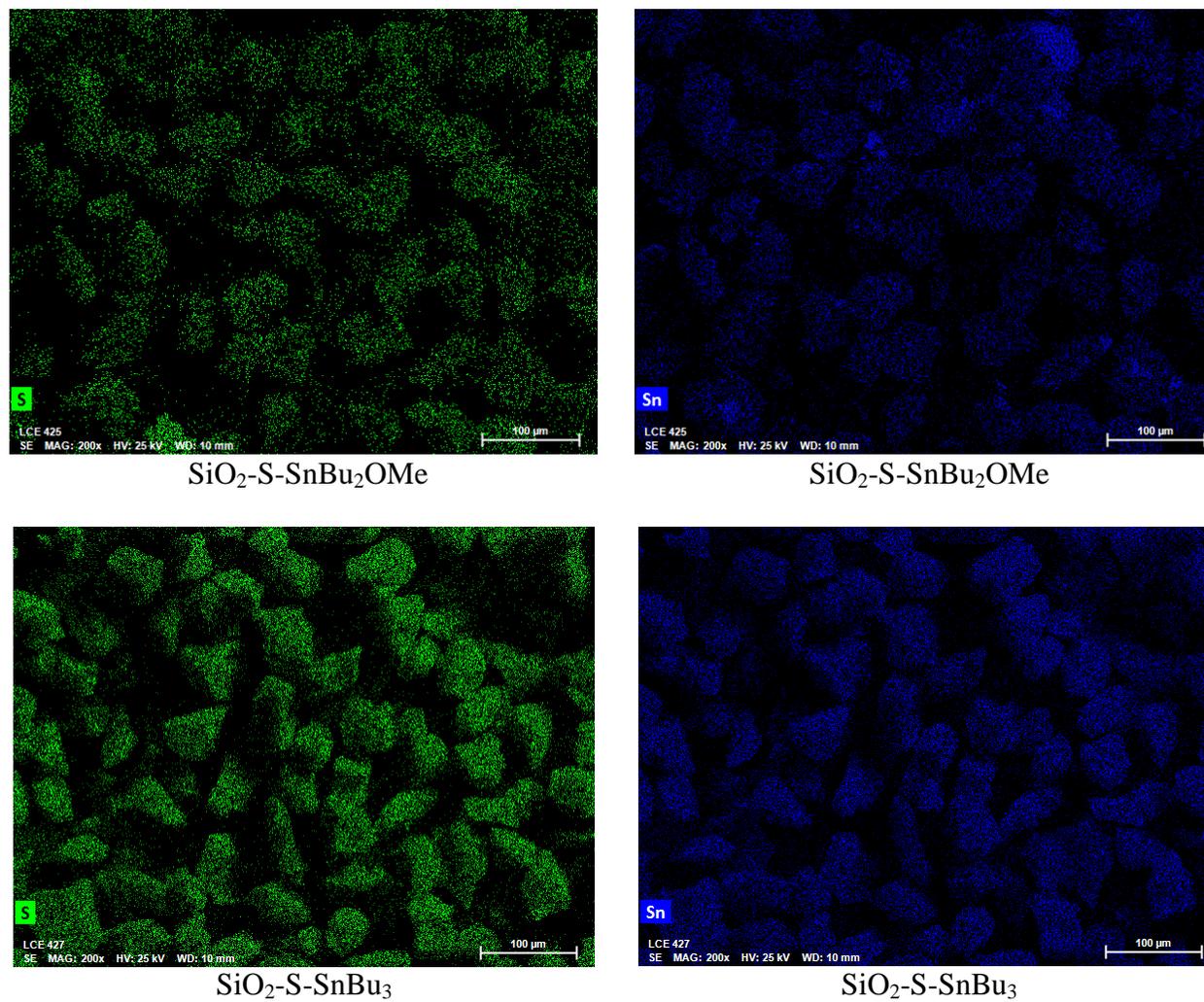
$\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$



$\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$

Fonte: Autora, 2019.

Figura 35. Microscopia por espectroscopia de energia dispersiva, mapeamento de S e Sn dos catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$.



Fonte: Autora, 2019.

5.2 Estudo da atividade catalítica

5.2.1 Reação modelo de transesterificação do acetato de etila

5.2.1.1 Atividade catalítica dos compostos organoestânicos(IV) não ancorados

A reação de transesterificação entre metanol e acetato de etila foi escolhida como modelo para avaliar a atividade catalítica dos compostos organoestânicos(IV). Esta reação permite a utilização de uma menor quantidade de massa do catalisador bem como a utilização de substratos mais simples que triacilglicerídeos. Os catalisadores *n*-Me₂SnCl₂, *n*-Bu₂SnCl₂, *n*-Bu₃SnOMe, *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ e o hidróxido de sódio (NaOH), este último conhecido como um catalisador convencional utilizado em reação de transesterificação do óleo para produção de biodiesel, foram testados na transesterificação do acetato de etila na presença de metanol, utilizando razão molar de 1:5:0,005 (acetato de etila:metanol:catalisador), na temperatura de 80 e 120 °C, com tempos reacionais que variaram de 15 minutos a 6 horas. O objetivo nesta etapa foi avaliar a influência dos ligantes (metil, butil, cloreto e metóxi) presentes nos compostos organoestânicos(IV) sobre o rendimento reacional, bem como, comparar a atividade dos mesmos frente a um catalisador tradicional como NaOH. Além disso, com esses dados é possível analisar os efeitos que a ancoragem desses compostos provocam em suas atividades catalíticas.

Na Tabela 15 e no gráfico da Figura 36 estão apresentados os resultados da conversão do acetato de etila (%) a 80 e 120 °C empregando os catalisadores *n*-Me₂SnCl₂, *n*-Bu₂SnCl₂ e NaOH. A partir da análise dos resultados apresentados, observa-se que a temperatura tem um efeito positivo sobre a atividade dos sistemas catalíticos (NUNES et al., 2017). Para a reação na ausência de espécies de organoestânicos(IV), a conversão foi irrelevante, mesmo na temperatura mais alta testada (120 °C). Importantes conversões foram observadas quando os catalisadores *n*-Bu₂SnCl₂ e *n*-Me₂SnCl₂, foram utilizados. Ambos os catalisadores apresentaram atividade catalítica comparáveis a temperatura de 120 °C. Em todas as condições estudadas, o *n*-Bu₂SnCl₂ foi sempre o mais ativo. Aqui, espera-se que a presença de diferentes substituintes no centro metálico gerem diferentes efeitos eletrônicos e estéreos que levam a diferentes desempenhos catalíticos. De fato, a tendência da atividade catalítica dos complexos (*n*-Bu₂SnCl₂ > *n*-Me₂SnCl₂) não sugere uma forte influência ligada ao efeito estéreo dos grupos alquila ligados ao centro metálico (*n*-butila > *n*-metila), que dificultaria a coordenação do substrato com o centro metálico. A existência de um efeito eletrônico dos

grupos alquila não pode ser ignorada; no entanto, este efeito não deve ser relevante, uma vez que o efeito eletrônico induzido pelos grupos *n*-butil e *n*-metil é praticamente o mesmo (SILVA et al., 2015). Comparando os catalisadores organoestânicos(IV) com o catalisador convencional, NaOH, observa-se que para a reação realizada em presença dos catalisadores *n*-Me₂SnCl₂ e *n*-Bu₂SnCl₂, após 4 horas de reação a 120 °C, os valores de conversões para os sistemas *n*-Me₂SnCl₂ (70%) e *n*-Bu₂SnCl₂ (74%) foram próximos aos obtidos na reação com o NaOH (84%).

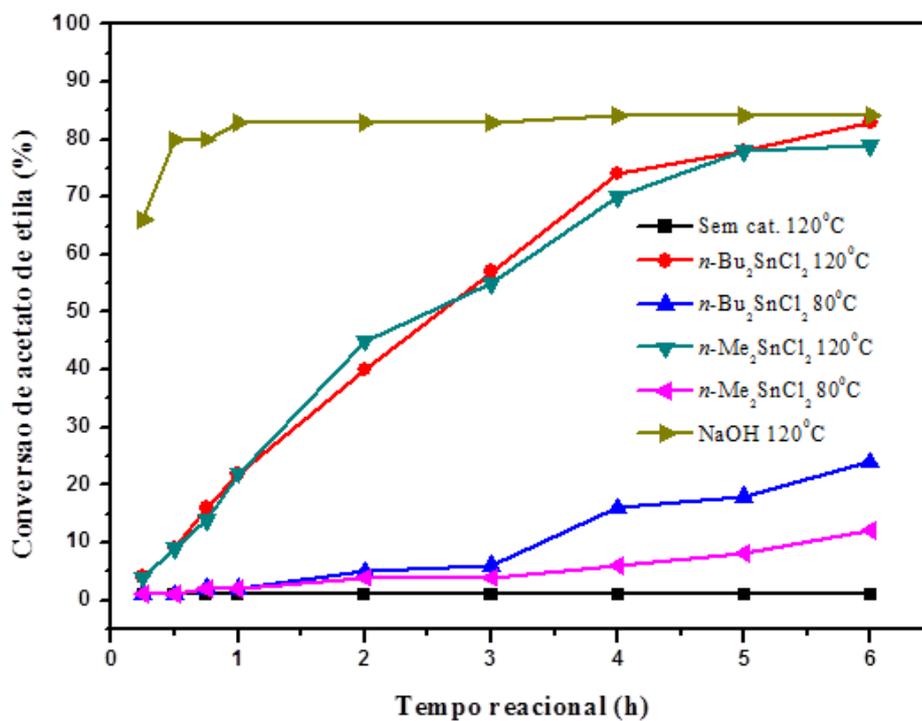
Tabela 15. Conversão do acetato de etila (%) para os catalisadores *n*-Me₂SnCl₂, *n*-Bu₂SnCl₂ e NaOH em diferentes tempos reacionais a 80 e 120 °C.

Conversão do acetato de etila (%)						
Tempo (h)	Sem cat. ^{a,c}	<i>n</i> -Me ₂ SnCl ₂ ^a	<i>n</i> -Me ₂ SnCl ₂ ^b	<i>n</i> -Bu ₂ SnCl ₂ ^a	<i>n</i> -Bu ₂ SnCl ₂ ^b	NaOH ^{a,c}
0,25	0	4	1	4	1	66
0,50	0	9	1	9	1	80
0,75	0	14	2	16	2	80
1	0	22	2	22	2	83
2	1	45	4	40	5	83
3	1	55	4	57	6	83
4	1	70	6	74	16	84
5	1	78	8	78	18	84
6	1	79	12	83	24	84

^a Reações conduzidas a 120 °C; ^b Reações conduzidas a 80 °C; ^c Ref. COSTA, 2016; Razão molar 1:5:0,005 (acetato de etila:metanol:catalisador).

Fonte: Autora, 2019.

Figura 36. Conversão do acetato de etila (%) para os catalisadores $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$, $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ e NaOH em diferentes tempos reacionais a 80 e 120 °C.



Fonte: Autora, 2019.

Na Tabela 16 e no gráfico da Figura 37 estão apresentados os resultados da conversão do acetato de etila (%) a 80 e 120 °C empregando os catalisadores $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ e $n\text{-Bu}_3\text{SnOMe}$.

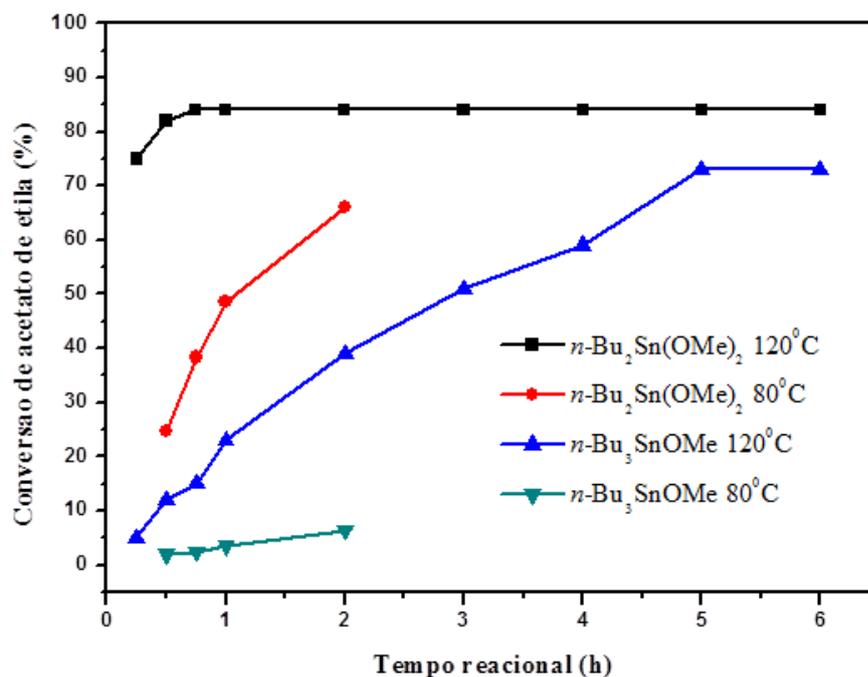
Tabela 16. Conversão do acetato de etila (%) para os catalisadores $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ e $n\text{-Bu}_3\text{SnOMe}$ em diferentes tempos reacionais a 80 e 120 °C.

Conversão do Acetato de etila (%)						
Tempo (h)	Sem cat. ^a	$n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2^a$	$n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2^b$	$n\text{-Bu}_3\text{SnOMe}^a$	$n\text{-Bu}_3\text{SnOMe}^b$	NaOH ^a
0,25	0	75	-	5	-	66
0,50	0	82	25	12	2	80
0,75	0	84	38	15	3	80
1	0	84	49	23	4	83
2	1	84	66	39	7	83
3	1	84	-	51	-	83
4	1	84	-	59	-	84
5	1	84	-	73	-	84
6	1	84	-	73	-	84

^a Reações conduzidas a 120 °C e ref. COSTA, 2016; ^b Reações conduzidas a 80 °C; Razão molar 1:5:0,005 (acetato de etila:metanol:catalisador).

Fonte: Autora, 2019.

Figura 37. Conversão do acetato de etila (%) para os catalisadores $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ e $n\text{-Bu}_3\text{SnOMe}$ em diferentes tempos reacionais a 80 e 120 °C.



Fonte: Autora, 2019.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 16 e no gráfico da Figura 37, observa-se que a temperatura tem um efeito positivo sobre a atividade dos sistemas catalíticos (NUNES et al., 2017). Conversões significativas foram observadas quando os catalisadores *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ e *n*-Bu₃SnOMe foram usados. O *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ mostrou-se mais ativo que *n*-Bu₃SnOMe em todas as condições estudadas. A maior atividade catalítica exibida por *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ pode estar relacionada a: (i) a presença de dois ligantes butils que causam menor impedimento estérico para o acesso do substrato para o centro do metal em comparação com *n*-Bu₃SnOMe que contém três ligantes de butil; e (ii) a maior acidez de Lewis desta espécie que depende do número de substituintes de alquilas em Sn, isto é, o caráter ácido de Lewis diminui com o aumento do número de substituintes alquilas (NUNES et al., 2017).

Comparando os catalisadores organoestânicos(IV) com o catalisador convencional, NaOH (Figura 36), observa-se que para a reação realizada em presença do catalisador *n*-Bu₂Sn(OMe)₂, após 2 horas de reação a 120 °C, a conversão obtida foi comparável àquela observada na presença do NaOH.

Em função dos resultados, a seguinte ordem de reatividade para os compostos organoestânicos(IV) estudados pode ser estabelecida: *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ > *n*-Bu₂SnCl₂ > *n*-Me₂SnCl₂ > *n*-Bu₃SnOMe.

Sendo assim, é evidenciando que os compostos organoestânicos(IV) são promissores em comparação ao catalisador comercial, uma vez que na sua forma homogênea minimiza custos e processos nas etapas de purificação.

5.2.1.2 Atividade catalítica dos compostos organoestânicos(IV) ancorados em sílica modificada

Os compostos organoestânicos(IV), *n*-Me₂SnCl₂, *n*-Bu₂SnCl₂, *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ e *n*-Bu₃SnOMe, foram ancorados na superfície da SiO₂-SH e avaliados em reações de transesterificação do acetato de etila, utilizando razão molar acetato de etila:metanol:catalisador de 1:5:0,005, respectivamente, e tempos reacionais que variaram de 15 minutos a 6 horas e temperatura de 80 e 120 °C.

Os resultados obtidos para os sistemas SiO₂-S-SnMe₂Cl, SiO₂-S-SnBu₂Cl, SiO₂-S-SnBu₂OMe e SiO₂-S-SnBu₃ estão apresentados na Tabela 17 e nos gráficos da Figura 38, em comparação àqueles obtidos para os seus análogos não ancorados.

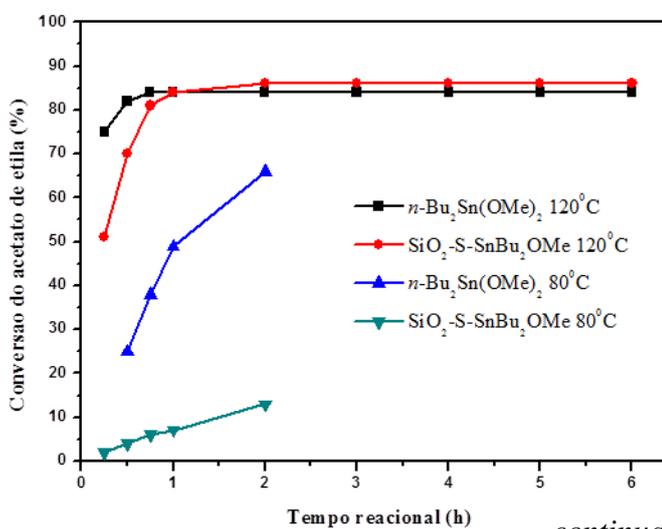
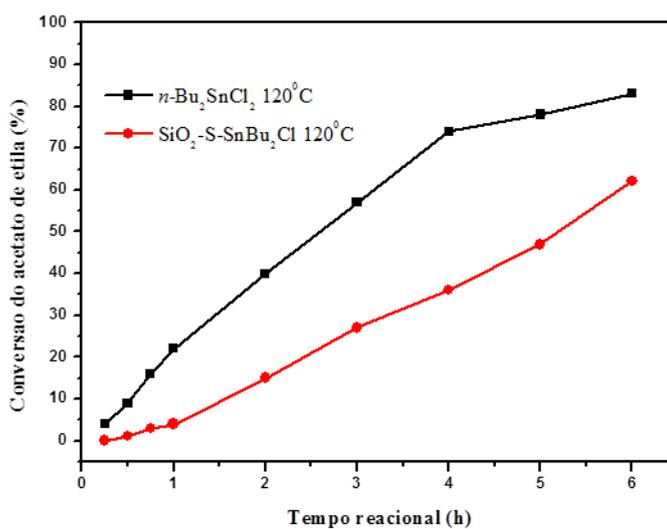
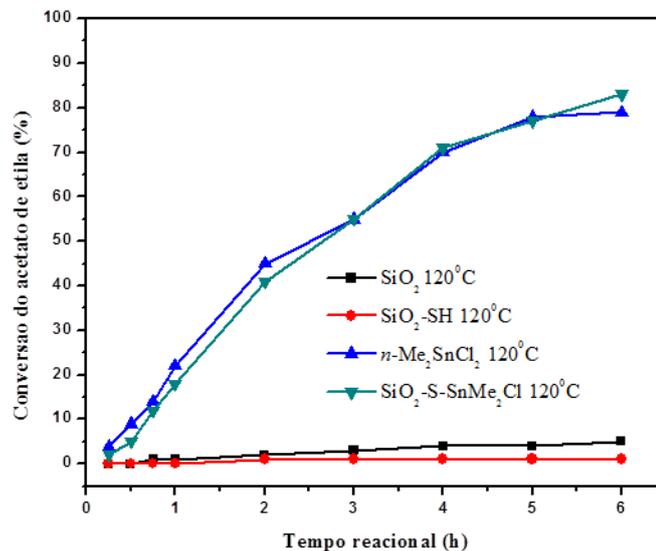
Tabela 17. Conversão do acetato de etila (%) para os sólidos SiO₂ e SiO₂-SH e para os catalisadores SiO₂-S-SnMe₂Cl, SiO₂-S-SnBu₂Cl, SiO₂-S-SnBu₂OMe e SiO₂-S-SnBu₃ em diferentes tempos reacionais a 80 e 120 °C.

Conversão do acetato de etila (%)								
Tempo (h)	SiO ₂ ^{a,c}	SiO ₂ -SH ^a	SiO ₂ -S- Me ₂ SnCl ^a	SiO ₂ -S- Bu ₂ SnCl ^a	SiO ₂ -S- Bu ₂ SnOMe ^a	SiO ₂ -S- Bu ₂ SnOMe ^b	SiO ₂ -S- SnBu ₃ ^a	SiO ₂ -S- SnBu ₃ ^b
0,25	0	0	2	0	51	2	0	0
0,50	0	0	5	1	70	4	0	0
0,75	1	0	12	3	81	6	1	0
1	1	0	18	4	84	7	1	0
2	2	1	41	15	86	13	2	1
3	3	1	55	27	86	-	3	-
4	4	1	71	36	86	-	4	-
5	4	1	77	47	86	-	5	-
6	5	1	83	62	86	-	6	-

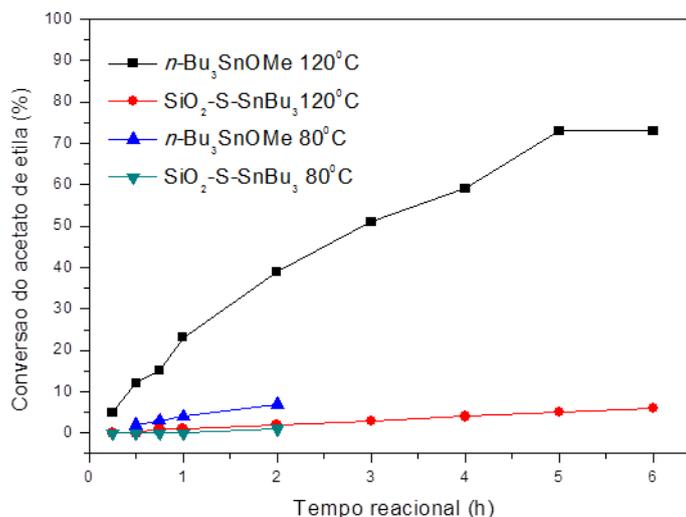
^a Reações conduzidas a 120 °C; ^b Reações conduzidas a 80 °C e ^cref. COSTA, 2016; Razão molar 1:5:0,005 (acetato de etila:metanol:catalisador).

Fonte: Autora, 2019.

Figura 38. Conversão do acetato de etila (%) na presença dos sólidos SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-SH}$ e dos catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$ em diferentes tempos reacionais a 80 e 120 °C.



continua...



Fonte: Autora, 2019.

Analisando os dados da Tabela 17 e no gráfico da Figura 38, observa-se que os resultados da conversão do acetato de etila quando se empregou a SiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-SH}$ na reação modelo de transesterificação, foram irrelevantes mesmo em temperatura mais alta (120°C), confirmando que o suporte é inativo do ponto de vista catalítico.

Para sistemas contendo compostos organoestânicos ancorados, foi observada uma diminuição da atividade catalítica se comparados as sistemas análogos não ancorados. Isso era de certa forma esperado em função da menor interação com os reagentes no meio reacional em função do suporte que pode limitar o acesso dos reagentes ao centro ativo (FAVERO, 2013).

Analisando o gráfico da Figura 38, pode-se observar que nas condições reacionais estudadas, o catalisador sólido $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ apresenta atividade catalítica similar ao seu respectivo homogêneo $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$ em todas os tempos reacionais. Por exemplo, em 1 hora de reação a conversão em acetato de etila foi de 22% para o $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$ enquanto que para o $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$, nas mesmas condições reacionais foi de 18%. Logo, como os compostos apresentam a mesma tendência em termos de atividade catalítica, é muito provável que o catalisador heterogêneo está atuando em sua forma homogênea, devido a uma possível lixiviação, o que pode explicar a reatividade semelhante.

Por outro lado, sistemas catalíticos que possuem dois grupos butils ligados ao átomo de Sn ($n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$), pode-se observar que o homogêneo foi mais ativo que o respectivo sistema ancorado. A conversão de 62% foi alcançada a 120°C após 6 horas de reação para o $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$. Com relação aos sistemas homogêneos, era esperado que nos correspondentes ancorados houvesse uma diminuição na atividade devido à maior dificuldade

de interação com os reagentes no meio reacional devido ao suporte que pode limitar o acesso dos reagentes ao centro ativo. Além disso, a baixa atividade mostrada para sistemas contendo dois grupos *n*-butil no Sn (sob condições heterogêneas em comparação ao sólido SiO₂-S-SnMe₂Cl) é devido à influência do impedimento estérico e do caráter fraco do ácido de Lewis do centro ativo (SILVA et al., 2015, NUNES et al., 2017). Nesse caso, é possível sugerir que ocorre menor lixiviação do catalisador no meio reacional.

Adicionalmente, o perfil catalítico observado para os dois catalisadores SiO₂-S-SnMe₂Cl e SiO₂-S-SnBu₂Cl, corrobora com os dados de razão molar S/Sn. Como discutido no tópico 5.1.1, na Tabela 9, o valor da razão molar S/Sn foi de 0,9 para o catalisador SiO₂-S-SnMe₂Cl, e isso implica dizer que praticamente todo o estanho interagiu com os grupos tióis presentes na superfície da sílica modificada mas é possível também que uma parte do estanho esteja interagindo diretamente com a superfície da SiO₂, provavelmente com grupos silanóis, o que pode explicar o processo de lixiviação neste sistema, uma vez que já foi observado que a ligação Si-O-Sn é fraca e estes sistemas apresentam lixiviação (COSTA, 2016). Em contraste com o SiO₂-S-SnBu₂Cl, que apresentou valor de razão molar de S/Sn igual a 1,7, indicando que possivelmente todo o estanho está ligado aos grupos tióis da sílica modificada; o valor indica que provavelmente ainda há grupos tióis livres na superfície, corroborando com a possibilidade de uma menor lixiviação.

Analisando o gráfico da Figura 38, observa-se que a temperatura tem um efeito positivo sobre a atividade dos sistemas catalíticos SiO₂-S-SnBu₂OMe e SiO₂-S-SnBu₃ (NUNES et al., 2017). Pode-se observar que nas condições reacionais estudadas, o catalisador sólido SiO₂-S-SnBu₂OMe apresenta alta atividade catalítica, similar até mesmo ao seu respectivo homogêneo, *n*-Bu₂Sn(OMe)₂, na temperatura de reação de 120 °C, atingindo a condição de equilíbrio (85% conversão) em menos de 1 hora de reação. Isso sugere a possibilidade de lixiviação no meio reacional. O sistema homogêneo *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ foi mais ativo em ambas as temperaturas. Inversamente, os sistemas catalíticos contendo três grupos alquil ligados ao Sn (*n*-Bu₃SnOMe e SiO₂-S-SnBu₃) são menos ativos que os sistemas descritos acima. Conversões de apenas 75 e 6 % para o *n*-Bu₃SnOMe e SiO₂-S-SnBu₃, respectivamente, foram obtidas a 120 °C após 6 horas de reação. A atividade catalítica desses sistemas a 80 °C são muito baixas. A baixa atividade exibida por esses sistemas sob condições homogêneas ou heterogêneas estão muito provavelmente relacionadas ao impedimento estérico e ao caráter fraco ácido de Lewis do centro metálico (NUNES et al., 2017). Nesse caso, pode-se também sugerir que se houver a lixiviação deve ocorrer numa menor extensão.

O perfil catalítico observado nos dois catalisadores heterogêneos $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$ corrobora com os dados de razão molar S/Sn. Como discutido no tópico 5.1.1, Tabela 9, o valor da razão molar S/Sn foi de 0,6 para o catalisador $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$, isso implica dizer que o estanho pode estar ligado aos grupos tíóis, mas também à superfície da SiO_2 não modificada pelos grupos silanóis, o que explica o processo de lixiviação neste sistema, uma vez que já foi observado que a ligação Si-O-Sn é fraca e estes sistemas apresentam lixiviação (COSTA, 2016). Em contraste com o $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$, que apresentou valor de razão molar de S/Sn igual a 1,0, indicando que possivelmente todo o estanho está ligando na superfície da SiO_2 que foi modificada com grupos tíóis, corroborando o resultado de atividade catalítica do sistema, que sugere uma baixa lixiviação.

Comparando os catalisadores homogêneos, $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$, $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$, $n\text{-Bu}_2\text{Sn(OMe)}_2$ e $n\text{-Bu}_3\text{SnOMe}$, com os catalisadores heterogêneos, $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$, observa-se que todos os catalisadores homogêneos foram mais ativos que os heterogêneos nas primeiras horas de reação. No entanto, pode-se observar que os heterogêneos apresentaram a seguinte ordem de reatividade: $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe} > \text{SiO}_2\text{-S-Me}_2\text{SnCl} > \text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl} > \text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$. Logo, pode-se sugerir que a maior atividade catalítica, nas primeiras horas de reação, exibida pelos complexos homogêneos é referente a maior interação dos catalisadores homogêneos no meio reacional.

Sendo assim, apesar de ser necessário maior tempo reacional para que os catalisadores heterogêneos atinjam conversões comparáveis às observadas nos catalisadores homogêneos, é válido ressaltar que sua utilização é vantajosa, uma vez que possuem potencial de recuperação e reutilização.

5.2.1.3 Teste de reuso e lixiviação

Os testes de lixiviação e de reuso são características críticas que devem ser determinadas 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 de formas ativas não ancoradas no meio reacional, isto é de espécies cataliticamente ativas dissolvidas.

Os testes foram realizados com tempo reacional de 2 horas a 120 °C, usando razão molar acetato de etila:metanol:Sn de 1:5:0,005. Após o primeiro ciclo de reação, o catalisador foi devidamente separado da mistura reacional, lavado com metanol, seco e reutilizado durante mais 2 horas de reação. O procedimento foi repetido em cada ciclo. As medições de

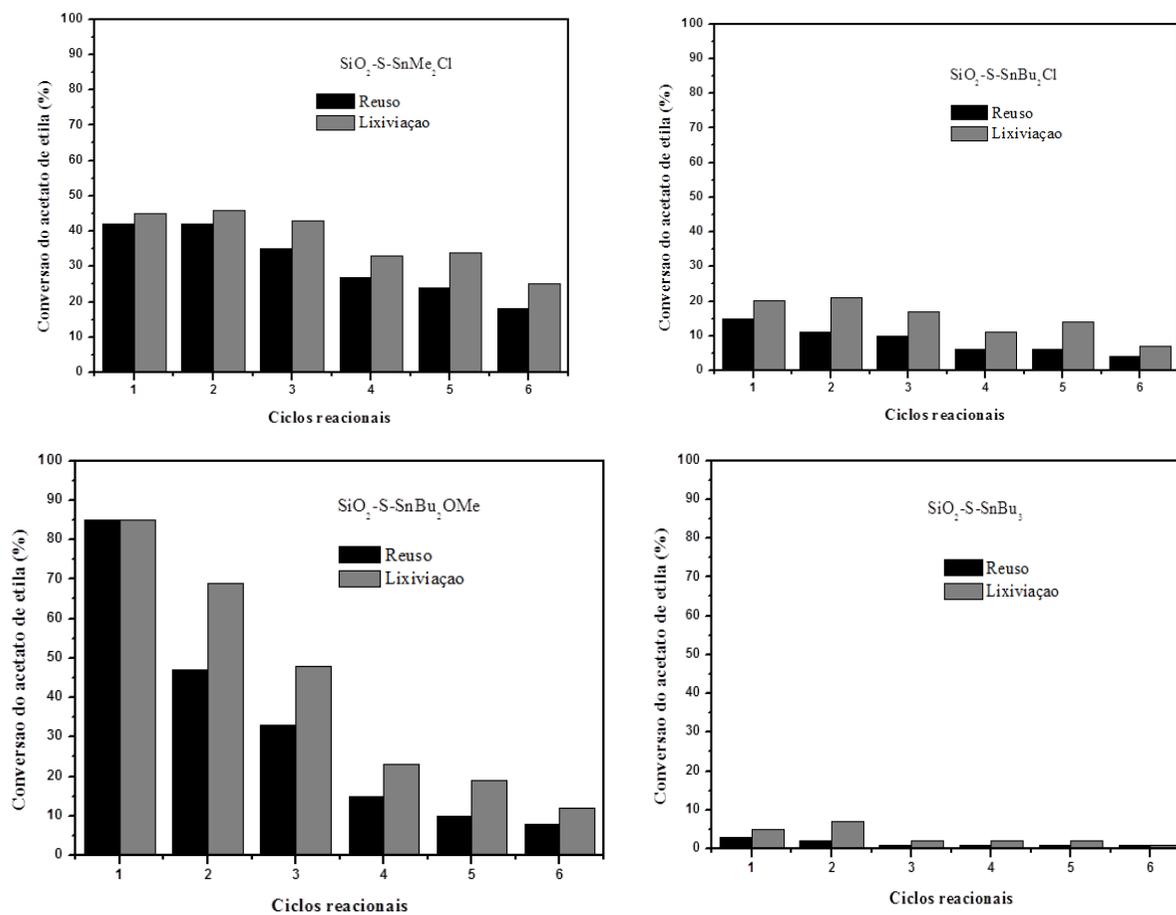
lixiviação das espécies do catalisador foi realizada a cada ciclo catalítico, através do isolamento do sobrenadante obtido após a filtração, que foi deixado reagir por mais 2 horas. Este procedimento foi repetido novamente em cada ciclo. A Tabela 18 e na Figura 39 estão apresentados os dados obtidos para todos catalisadores sólidos.

Tabela 18. Resultados da conversão do acetato de etila (%) no teste de reuso e lixiviação em ciclos para os catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$.

Catalisador	Reação	Ciclos					
		1	2	3	4	5	6
$\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$	Reuso	42	42	35	27	24	18
	Lixiviação	45	46	43	33	34	25
$\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$	Reuso	15	11	10	6	6	4
	Lixiviação	20	21	17	11	14	7
$\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$	Reuso	85	47	33	15	10	8
	Lixiviação	85	69	48	23	19	12
$\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$	Reuso	3	2	1	1	1	1
	Lixiviação	5	7	2	2	2	1

Fonte: Autora, 2019.

Figura 39. Conversão do acetato de etila (%) em função dos ciclos reacionais para os catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$.



Fonte: Autora, 2019.

De acordo com os resultados da Figura 39, é observado que a cada ciclo de reação houve uma diminuição da conversão, que pode estar relacionado a perda de atividade do catalisador ou a processos de lixiviação. Contudo, verificou-se que, após a remoção do sólido, a reação continuou, pois a conversão aumentava mesmo sem a presença do sólido, o que implica que há um forte processo de lixiviação das espécies cataliticamente ativas do sólido para a solução que continuam sendo ativas.

Para o sistema catalítico, $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ observa-se perda de atividade catalítica após a segunda reutilização do catalisador. Avaliando o 1º e 2º ciclo, 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 3º ciclo é possível constatar que na fase líquida obtida após mais 2 horas de reação, com a retirada do catalisador sólido por filtração, 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. A conversão diminuiu de 42 para 18 % após 6 ciclos reacionais no $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$.

Para o sistema catalítico, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ observa-se no 1º ciclo um aumento na conversão do acetato de etila para os testes de lixiviação. Em todos os ciclos reacionais os valores da lixiviação foram superiores ao reuso, sugerindo que houve lixiviação do $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ 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. A conversão diminuiu de 15 para 4% após 6 ciclos reacionais no $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$.

Para o sistema catalítico mais reativo, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$, foi observado uma perda significativa de atividade catalítica após cada reutilização do catalisador. A conversão diminuiu de 85 para 8% após 6 ciclos reacionais. O sistema $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$ exibe uma atividade tão baixa nas condições utilizadas que não é possível assumir qualquer alteração na atividade catalítica após cada ciclo. Isto deve estar relacionado à presença de três substituintes butílicos que impedem o centro ativo de reagir.

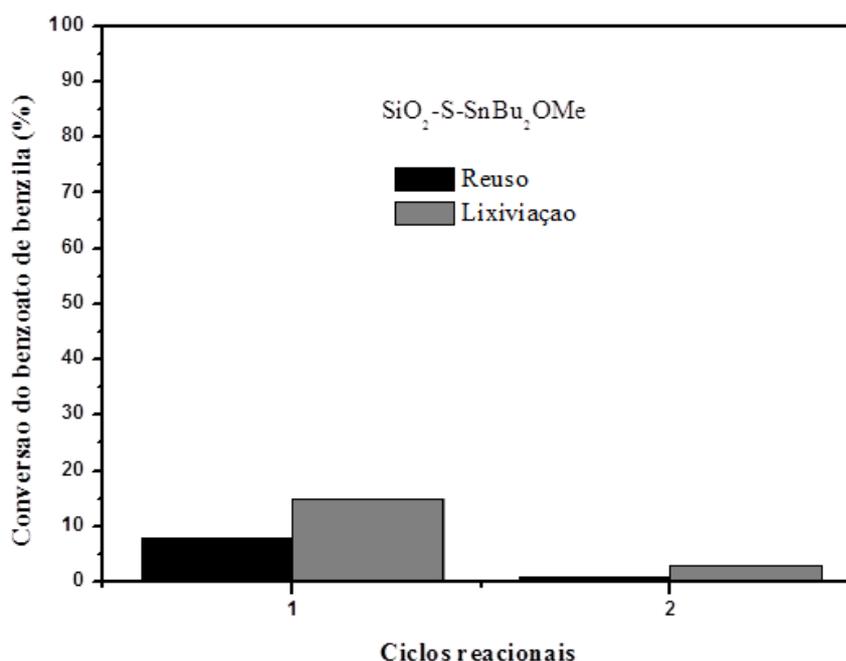
Cabe salientar que um catalisador heterogêneo pode ser acondicionado num reator de leito fixo, por exemplo, e a mistura reacional pode passar várias vezes por esse leito até se atingir as conversões desejadas. Nesse sentido, o catalisador $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ mostrou-se mais vantajoso frente aos demais catalisadores heterogêneos uma vez que apresentou atividade catalítica nos 6 reusos, podendo ser recuperado e reutilizado mais de 6 vezes e ainda apresentar atividade catalítica.

5.2.2 Teste de reuso e lixiviação do benzoato de benzila

Nas metodologias descritas na literatura sobre ancoragem de organoestânicos(IV) na SiO_2 nenhuma lixiviação significativa foi observada durante as reações de transesterificação (PUGIN et al., 2002; TOUPANCE et al., 2013; ZHANG et al., 2016). No entanto, é importante ressaltar que as reações examinadas envolvem substratos menos polares (como ésteres aromáticos e álcoois de cadeia longa) se comparados àqueles usados neste trabalho (acetato de etila e metanol), sugerindo que a polaridade do meio reacional pode causar ruptura das ligações presentes nos complexos ancorados.

Esta etapa tem como objetivo investigar se num meio reacional menos polarizado ocorre lixiviação do Sn para o sistema reacional. Reações foram conduzidas durante 2 horas a 120°C contendo benzoato de benzila (1,6 mL) na presença de etanol (2,5 mL). O sólido $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ foi escolhido para o estudo devido a maior atividade catalítica dentre os demais sólidos catalíticos, empregando uma razão molar de benzoato de benzila:etanol:catalisador de 1:5:0,005, respectivamente. A Figura 40 apresenta as conversões obtidas para dois ciclos reacionais de reuso e lixiviação. É importante mencionar que a conversão de benzoato de benzila sem catalisador é insignificante nestas condições reacionais.

Figura 40. Conversão do benzoato de benzila (%) em função dos ciclos reacionais para o catalisador $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$.



Com base nos resultados mostrados na Figura 40, observa-se que a conversão do benzoato de benzila é de apenas 8 % no 1º ciclo, sendo que empregando-se as mesmas condições reacionais na reação de acetato de etila com metanol, a conversão é de 85% para o 1º ciclo (Figura 38). Essa tendência de reatividade deve estar relacionada com a fraca reatividade do substrato benzoato de benzila.

Em relação aos teste de reuso e lixiviação, observa-se que o catalisador perde sua atividade após ser reutilizado, o que certamente se deve à ocorrência de processos de lixiviação. Assim, independentemente da polaridade dos substratos, a desativação devido à processos de lixiviação ocorre.

5.2.3 Reação de transesterificação da tricapriline

5.2.3.1 Atividade catalítica dos compostos homogêneos organoestânicos(IV) $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$ e $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$

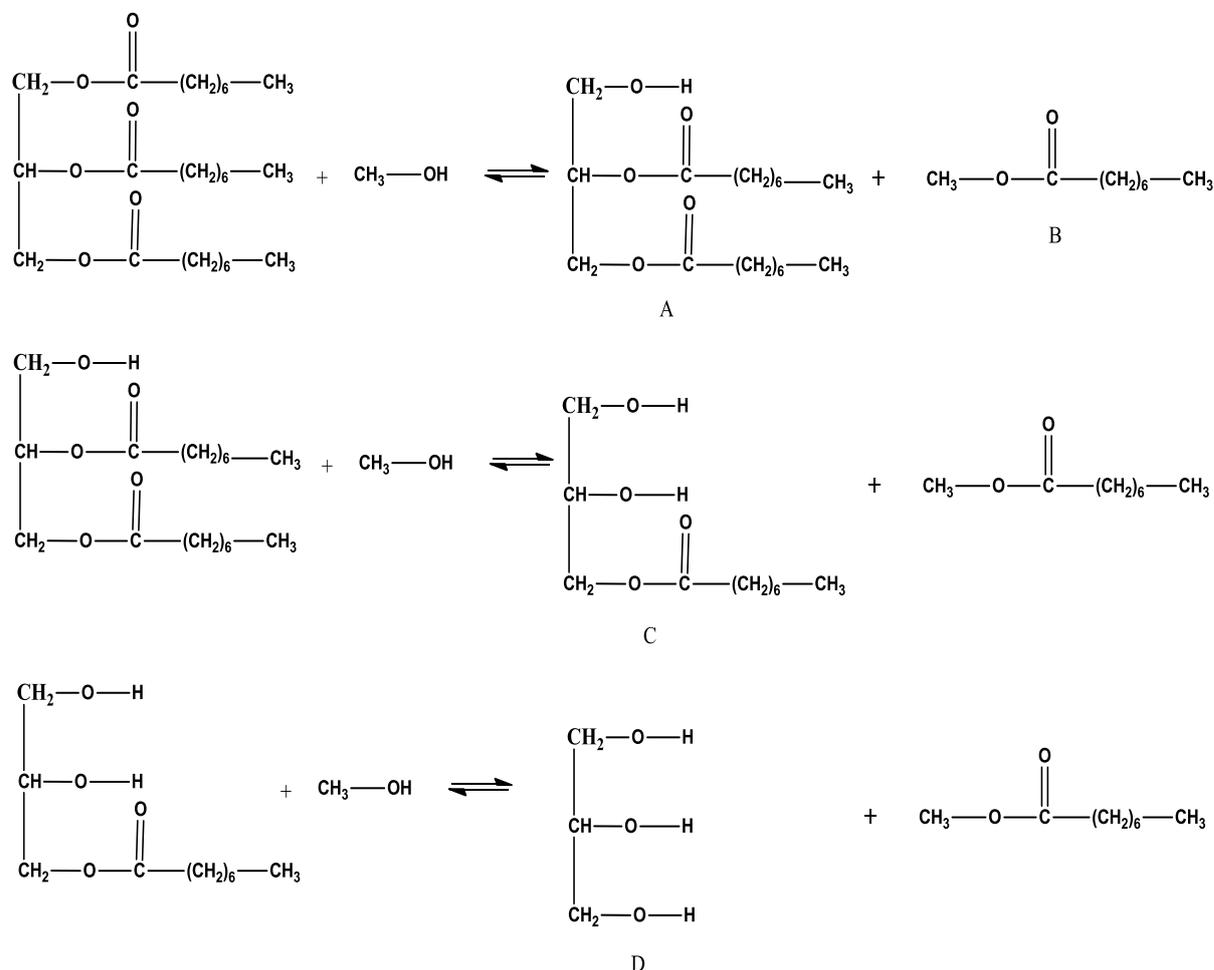
O resultado experimental a 80 °C mostrou que o $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ na reação modelo de transesterificação do acetato de etila foi mais ativo que o $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$ (Figura 36), neste caso esperava-se que o inverso fosse observado devido a influência dos grupos alquilas na acidez de Lewis do Sn. Diante deste resultado a reação de transesterificação da tricapriline foi escolhida para avaliar a influência relacionada ao efeito estérico do substrato sobre o rendimento reacional a fim de prever a ordem de reatividade dos compostos $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$ e $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ com maior precisão. A reação de transesterificação do acetato de etila gera apenas dois produtos, acetato de metila e etanol, (Figura 9), diferentemente da tricapriline, um triacilglicerídeo modelo que gera até quatro produtos (diacilglicerídeos (A), monoésteres (B), monoacilglicerídeos (C) e glicerol (D)) mostrados na Figura 41.

Os catalisadores $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$ e $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ foram testados na transesterificação da tricapriline na presença de metanol, empregando-se uma razão molar de tricapriline:metanol:catalisador de 1:10:0,005, respectivamente, a temperatura de reação de 80 e 120 °C e tempos reacionais que variaram de 15 minutos a 6 horas. Na Tabela 19 e no gráfico da Figura 42 estão apresentados os resultados da conversão da tricapriline (%) a 80 e 120 °C, empregando os catalisadores $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$ e $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$.

A Figura 42 mostra que conversões importantes foram observadas quando os catalisadores $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ e $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$ sob condições homogêneas foram usados. Ambos os catalisadores homogêneos apresentaram atividade catalítica similar empregando a temperatura

de 80 e 120 °C. Neste ponto, esperava-se que a tricaprilina por ser um substrato mais volumoso que o acetato de etila levassem a diferentes desempenhos catalíticos. De fato, parece que a tendência da atividade catalítica dos complexos ($n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2 \equiv n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$) não sugere uma forte influência ligada ao efeito estérico dos grupos alquila coordenados ao metal como discutido nos resultados de transesterificação do acetato de etila (Figura 36). A existência de um efeito eletrônico dos grupos alquílicos não pode ser ignorado; no entanto, este efeito não deve ser relevante, uma vez que o efeito eletrônico induzido pelos grupos n -butil e n -metil é praticamente o mesmo (SILVA et al., 2015).

Figura 41. Reação de transesterificação da tricaprilina em metanol.



Fonte: Autora, 2019.

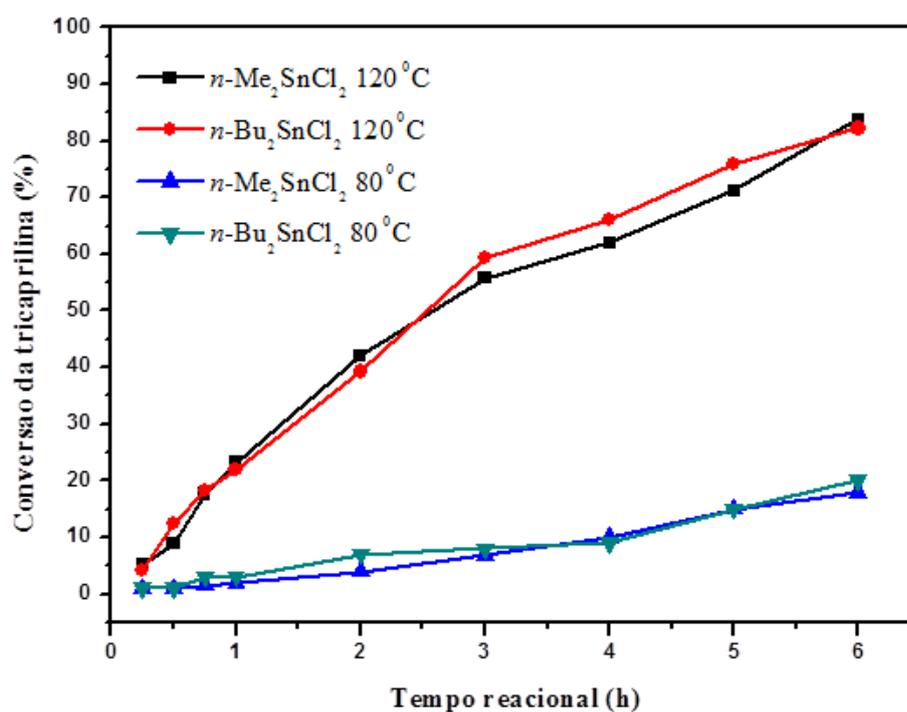
Tabela 19. Conversão da tricaprilina (%) para os catalisadores $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$ e $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ em diferentes tempos reacionais a 80 e 120 °C.

Conversão da tricaprilina (%)				
Tempo (h)	$n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2^a$	$n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2^b$	$n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2^a$	$n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2^b$
0,25	5	1	4	1
0,50	9	1	13	1
0,75	18	1,5	18	3
1	23	2	22	3
2	42	4	39	7
3	56	7	59	8
4	62	10	66	9
5	71	15	76	15
6	83	18	82	20

^a Reações conduzidas a 120 °C; ^b Reações conduzidas a 80 °C; Razão molar de 1:10:0,005 (tricaprilina:metanol:catalisador).

Fonte: Autora, 2019.

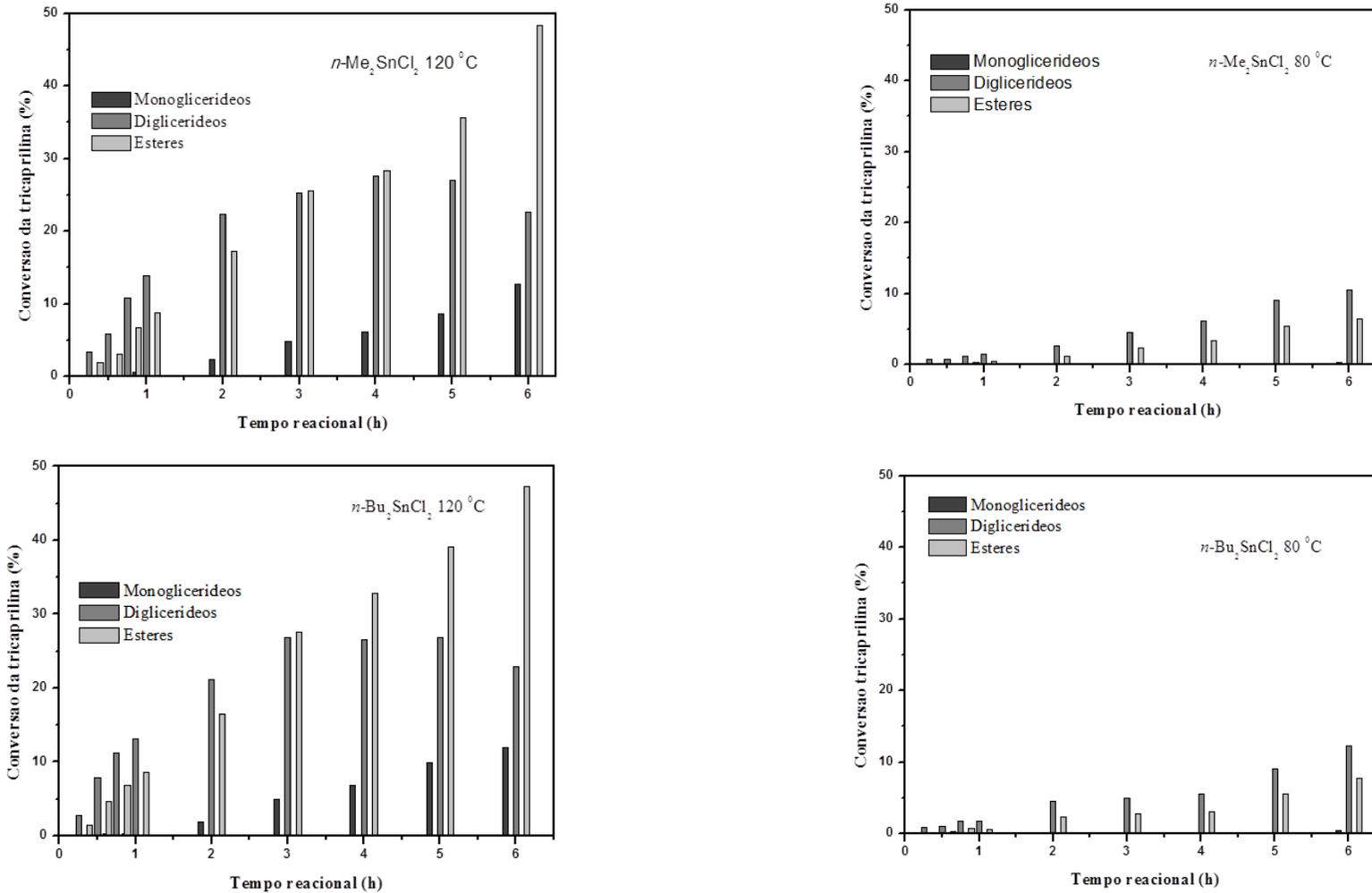
Figura 42. Conversão da tricaprilina (%) para os catalisadores $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$ e $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ em diferentes tempos reacionais a 80 e 120 °C.



Fonte: Autora, 2019.

De acordo com a Figura 43, observa-se que a transesterificação da tricaprilina para os sistemas homogêneos apresenta maior seletividade para a formação de monoésteres a 120 °C e diacilglicerídeos a 80 °C. A seletividade segue a tendência: monoésteres > diacilglicerídeos > monoacilglicerídeos para reação conduzida a 120 °C e diacilglicerídeos > monoésteres > monoacilglicerídeos para reação conduzida a 80 °C.

Figura 43. Seletividade dos produtos de transesterificação da tricaprilina dos catalisadores $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$ e $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ em diferentes tempos reacionais a 80 e 120°C.



Fonte: Autora, 2019.

5.2.3.2 Atividade catalítica dos compostos heterogêneos organoestânicos(IV) $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$

Os compostos organoestânicos(IV), $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$ e $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$, foram heterogeneizados na superfície da $\text{SiO}_2\text{-SH}$ e avaliados em reações de transesterificação da tricaprilina, utilizando como razão molar 1:10:0,005 (tricaprilina:metanol:catalisador), em tempos reacionais que variaram de 30 minutos a 4 horas e temperatura de 120 °C, a fim de verificar o comportamento e a atividade catalítica nas conversões reacionais. Os resultados dos catalisadores heterogeneizados $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ estão apresentados na Tabela 20 e nos gráficos da Figura 44, em comparação àqueles obtidos para os seus análogos homogêneos.

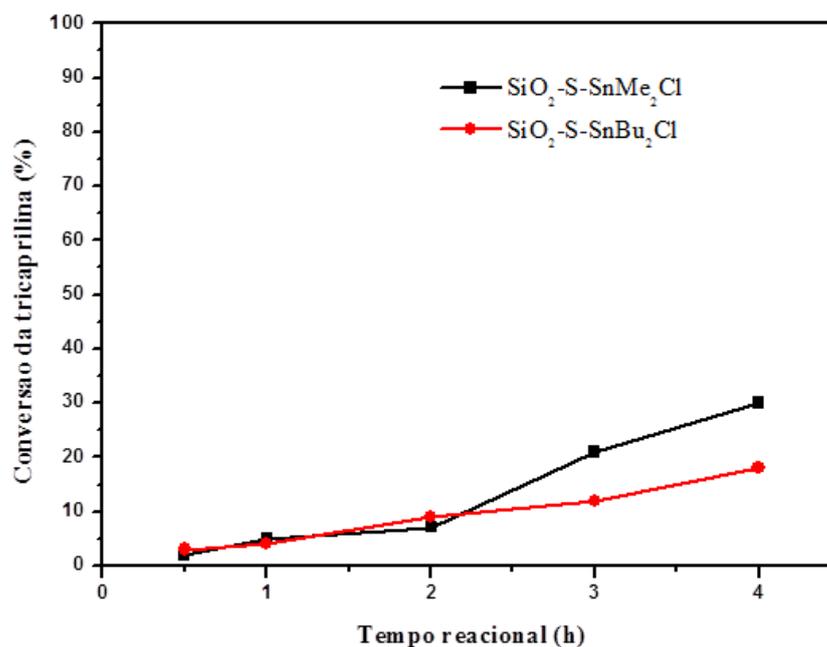
Tabela 20. Conversão da tricaprilina (%) para os catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ em diferentes tempos reacionais a 120 °C.

Conversão da tricaprilina (%)		
Tempo (h)	$\text{SiO}_2\text{-SnMe}_2\text{Cl}$	$\text{SiO}_2\text{-SnBu}_2\text{Cl}$
0,50	2	3
1	5	4
2	7	9
3	21	12
4	30	18

Razão molar de 1:10:0,005 (tricaprilina:metanol:catalisador).

Fonte: Autora, 2019.

Figura 44. Conversão da tricaprilina (%) para os catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ em diferentes tempos reacionais a 120 °C.

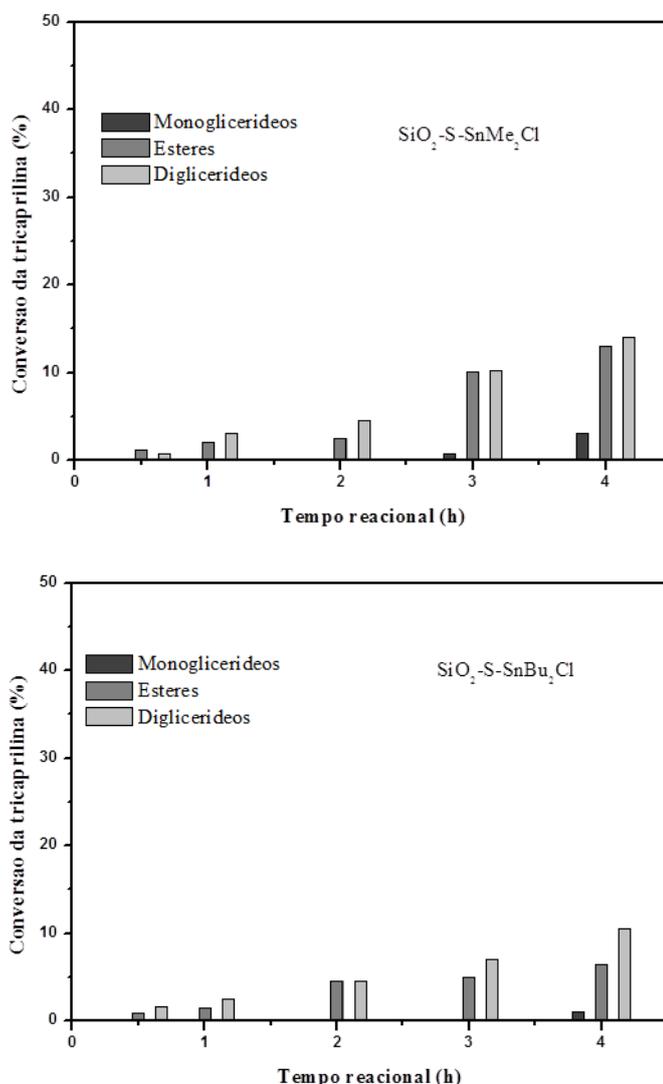


Fonte: Autora, 2019.

Os compostos $n\text{-Me}_2\text{SnCl}_2$ e $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ (Figura 42) foram mais ativos em todos os tempos reacionais que os respectivos sólidos $\text{SiO}_2\text{-S-Me}_2\text{SnCl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$, uma vez que nos sistemas heterogêneos em comparação aos homogêneos observa-se uma diminuição na atividade catalítica devido à menor interação com os reagentes no meio reacional devido ao suporte que pode limitar o acesso dos reagentes ao centro ativo. Além disso, a baixa atividade mostrada para sistema tendo dois grupos n -butil em estanho (sob condições heterogêneas) é devida à influência do impedimento estérico e do caráter fraco do ácido de Lewis do centro ativo (SILVA et al., 2015, NUNES et al., 2017). Esta desvantagem pode ser superada recuperando o catalisador ou desenvolvendo em um reator de leito fixo contínuo. Nesse caso, é possível sugerir que ocorre menor lixiviação do catalisador no meio reacional.

De acordo com a Figura 45, observa-se que a transesterificação da tricaprilina para os sistemas heterogêneos apresenta maior seletividade para a formação de diacilglicerídeos. A seletividade segue a tendência: diacilglicerídeos > monoésteres > monoacilglicerídeos.

Figura 45. Seletividade dos produtos de transesterificação da tricaprilina dos catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ em diferentes tempos reacionais a 120°C .



Fonte: Autora, 2019.

5.2.3.3 Teste de reuso e lixiviação

Os testes foram realizados com tempo reacional de 3 horas a 120°C , usando razão molar tricaprilina:metanol:Sn de 1:10:0,005. Após o primeiro ciclo de reação, o catalisador foi devidamente separado da mistura reacional, lavado com metanol, seco e reutilizado durante mais 3 horas de reação. O procedimento foi repetido em cada ciclo. As medições de lixiviação das espécies do catalisador foi realizada a cada ciclo catalítico, através do sobrenadante obtido após a filtração, isto é, sem o sólido, que foi deixado reagir por mais 3 horas. Este

procedimento foi repetido novamente em cada ciclo. A Tabela 21 e na Figura 46 estão apresentados os dados obtidos para todos catalisadores sólidos.

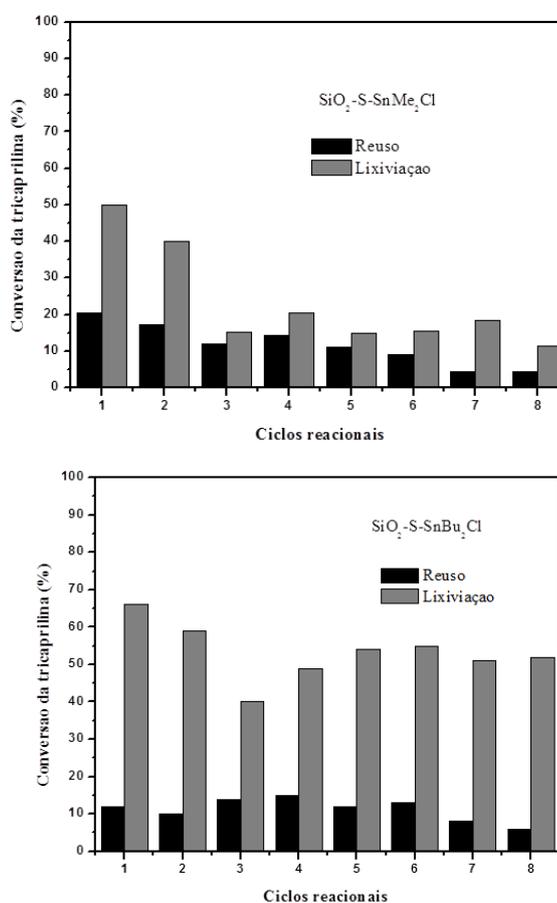
Tabela 21. Resultados da conversão da tricaprilina (%) no teste de reuso e lixiviação em ciclos para os catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$.

Catalisador	Reação	Ciclos							
		1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$	Reuso	20	17	12	14	11	9	5	5
	Lixiviação	50	40	15	20	15	15	19	12
$\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$	Reuso	12	10	14	15	12	13	8	6
	Lixiviação	66	59	40	49	54	55	51	52

Razão molar de 1:10:0,005 (tricaprilina:metanol:catalisador).

Fonte: Autora, 2019.

Figura 46. Conversão da tricaprilina (%) no teste de reuso e lixiviação em ciclos para os catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$.

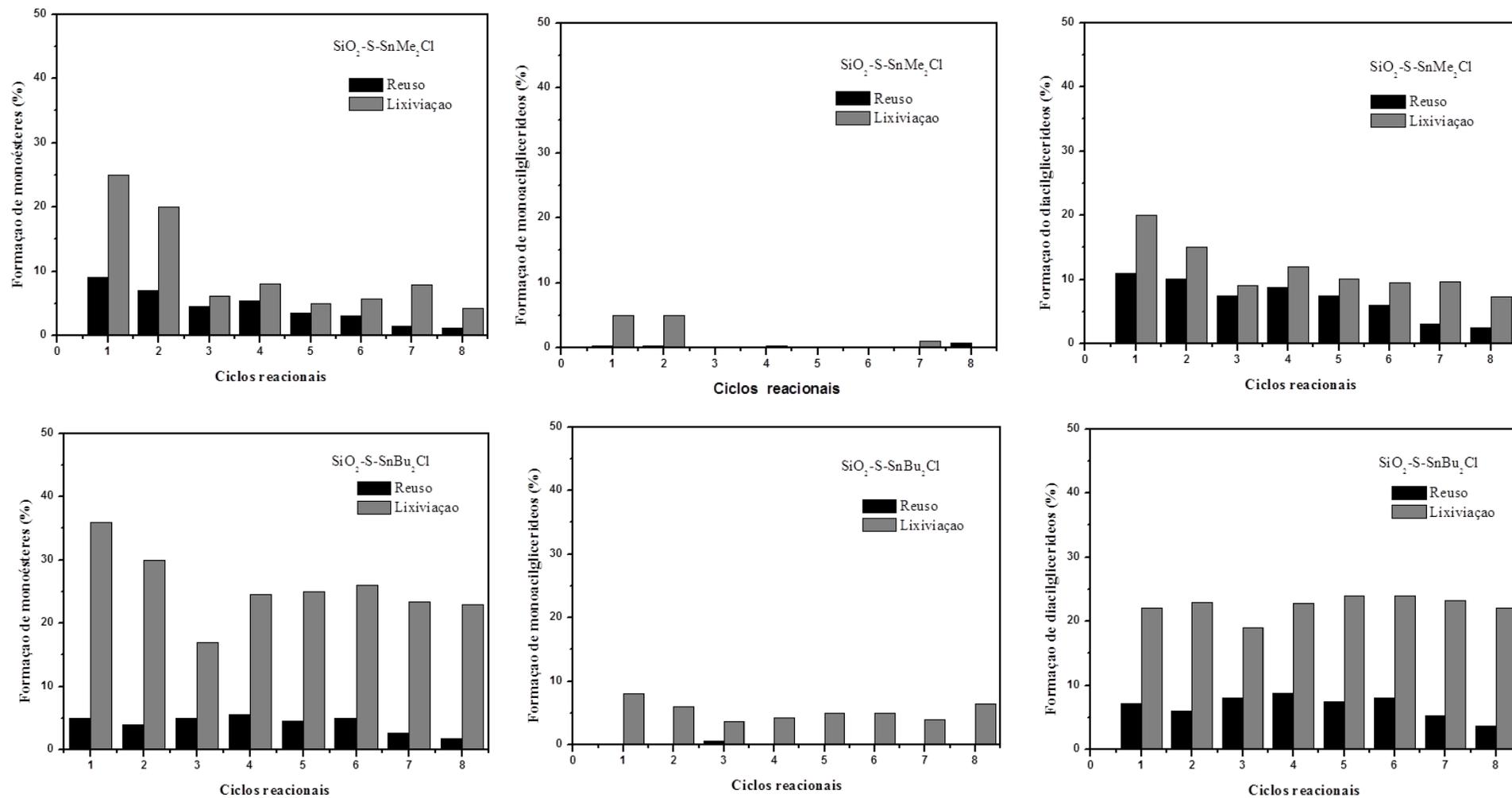


Fonte: Autora, 2019.

De acordo com os resultados da Figura 46, é observado que em todos os ciclos ocorreu conversão da tricaprilina superior aos testes de reuso, o que indica que houve lixiviação dos complexos de estanho no 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. Para o sistema $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$, a conversão diminuiu de 20 para 5% após 8 ciclos de reação e conversão do $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ diminuiu de 12 para 6% após 8 ciclos.

De acordo com a Figura 47, os produtos do reuso da transesterificação da tricaprilina para os sistemas ancorados apresentam maior seletividade para a formação de diacilglicerídeos. A seletividade segue a tendência: diacilglicerídeos > monoésteres > monoacilglicerídeos. Os produtos da lixiviação da transesterificação da tricaprilina para os sistemas ancorados apresentam maior seletividade para a formação de monoésteres. A seletividade segue a tendência: monoésteres > diacilglicerídeos > monoacilglicerídeos.

Figura 47. Seletividade dos produtos de transesterificação dos reusos da tricaprilina dos catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ em diferentes tempos reacionais a 120 °C.



Fonte: Autora, 2019.

5.3 Caracterização dos compostos organoestânicos(IV) ancorados na sílica após uso nas reações de transesterificação

Após o uso dos catalisadores heterogêneos, os mesmos foram avaliados em termos de suas características físicas e químicas com o objetivo de verificar se houve mudanças significativas na estrutura dos sólidos catalíticos. Sendo assim, a caracterização dos catalisadores foi realizada após 6 ciclos reacionais na reação de transesterificação do acetato de etila e após 8 ciclos reacionais na reação de transesterificação da tricaprilina.

5.3.1 Reação modelo de transesterificação do acetato de etila

5.3.1.1 Determinação do teor de estanho após os 6 ciclos reacionais

A Tabela 22 apresenta o teor de estanho, obtido por espectrometria ótica de emissão atômica, dos todos catalisadores heterogêneos após 6 reusos.

As análises de espectrometria ótica de emissão atômica confirmam a ocorrência de lixiviação destes materiais após os 6 ciclos reacionais, pois todos os catalisadores estudados apresentaram diminuição na fração de Sn no sólido após os testes de reutilização. No entanto, de acordo com a Tabela 22, pode-se observar que todos os catalisadores apresentaram complexos de Sn ancorados mesmo após os 6 ciclos reacionais, e que a maior perda de Sn no caso do $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ se deve ao maior teor de Sn presente antes da reação.

Tabela 22. Teor de estanho após 6 ciclos reacionais.

Catalisador	Sn (%)			
	Percentual adicionado ^a	Obtido experimento ^b	Após reusos ^c	Perda ^d
$\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$	59	8,4	5,7	2,7
$\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$	59	6,0	3,5	2,5
$\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$	59	9,8	3,6	6,2
$\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$	59	7,6	2,6	5

Nota:^a % em massa em função da quantidade utilizada de Sn em relação à massa da SiO_2 na síntese; ^b% em massa de Sn obtida por ICP OES antes de 6 reusos; ^c% em massa de Sn obtida por ICP OES após 6 reusos; ^ddiferença entre % Sn antes e após 6 reusos.

Fonte: Autora, 2019.

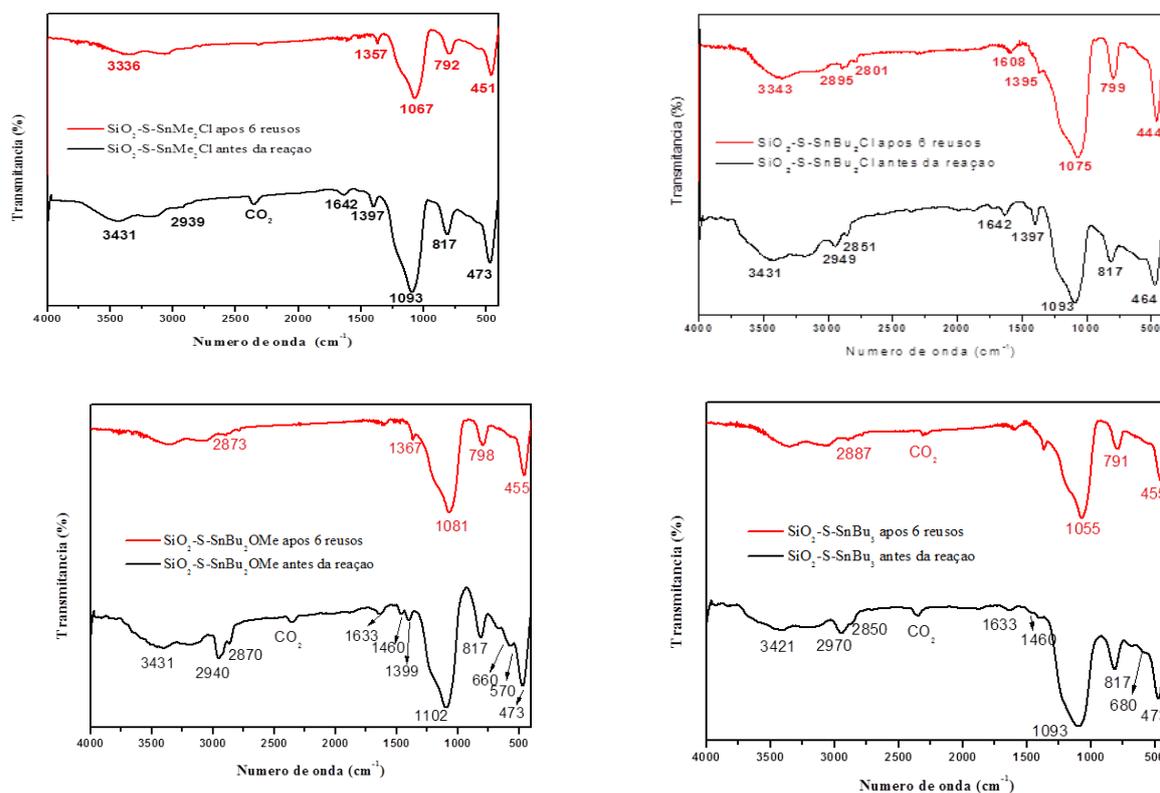
Os sólidos $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ apresentaram as menores perdas da fração de Sn, após ser reutilizado 6 vezes na transesterificação do acetato de etila. Esse comportamento corrobora com os resultados dos testes de reuso e lixiviação discutido no tópico 5.2.1.3, em que o $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ apresentou a maior atividade, entre todos os sólidos testados, após o 6º ciclo. Além disso, o $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ apresentou o maior percentual de estanho após os reusos.

O catalisador $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$ foi o que apresentou o menor percentual em estanho após a reação, confirmando que ocorre o processo de lixiviação no meio reacional, mesmo ele apresentando baixa atividade catalítica e não havendo aumento considerado na conversão do teste de lixiviação em comparação ao seu ciclo de reuso como discutido no tópico 5.2.1.3.

5.3.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho médio

A Figura 48 apresenta os espectros obtidos na região do infravermelho para os catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$ antes da reação de transesterificação e após 6 reusos.

Figura 48. Espectros no infravermelho médio dos catalisadores antes e após 6 reusos.



Fonte: Autora, 2019.

De acordo com a Figura 48 observa-se que os catalisadores após 6 reusos 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 CH, CH₂ e CH₃.

No espectro de infravermelho do catalisador SiO₂-S-SnMe₂Cl após 6 reusos, observa-se que há deslocamento no valor do número de onda e diminuição na intensidade da banda relacionada a deformação assimétrica do CH₃ (1357 cm⁻¹) e desaparecimento da banda associada ao estiramento simétrico do CH₃. Ao comparar o catalisador SiO₂-S-SnBu₂Cl após 6 reusos, observa-se que há deslocamento no valor do número de onda e diminuição nas intensidades das bandas relacionadas a deformação assimétrica do CH₃ (1395 cm⁻¹) e vibrações assimétricas e simétricas do CH₂ (2895 e 2801 cm⁻¹, respectivamente).

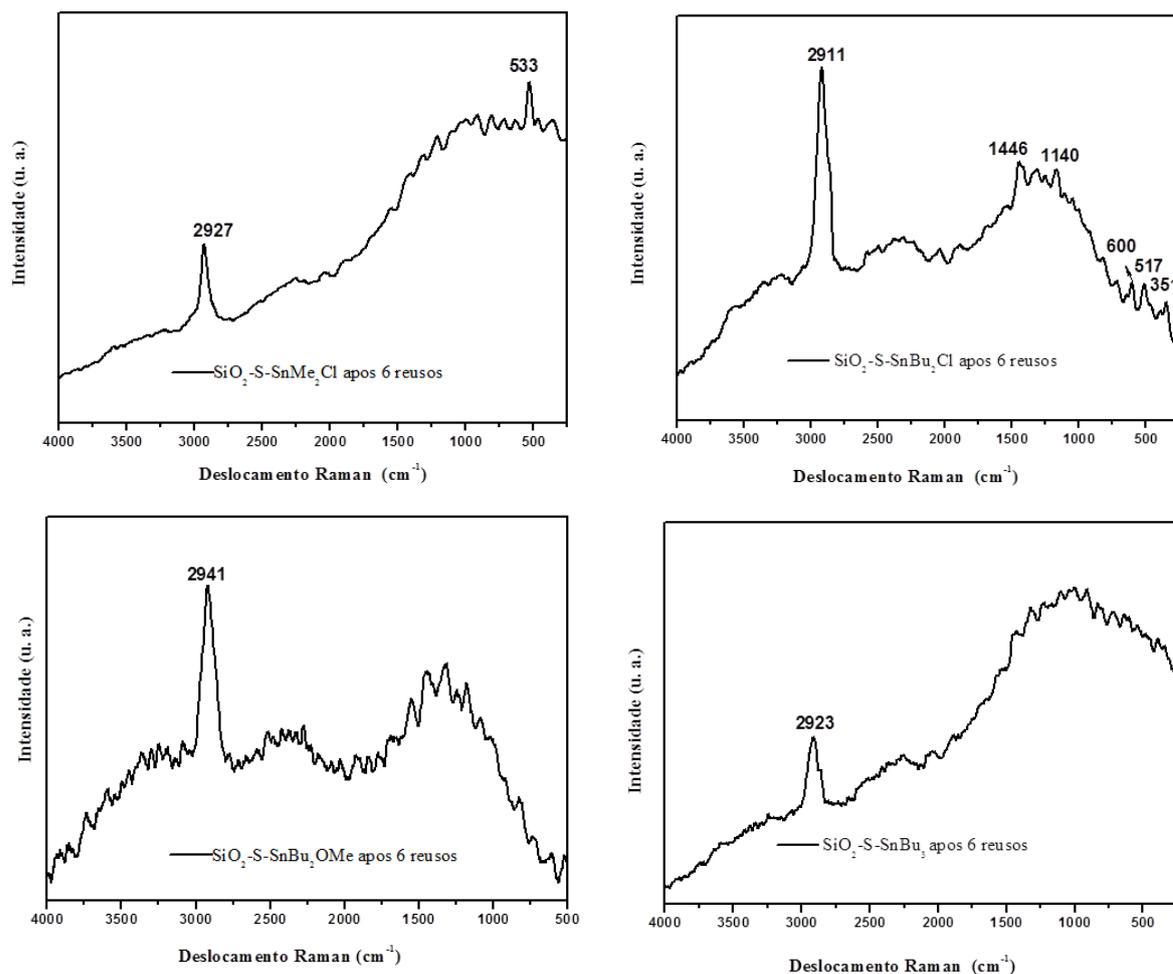
No espectro de infravermelho do catalisador SiO₂-S-SnBu₂OMe após 6 reusos, observa-se que há deslocamento no valor do número de onda e diminuição nas intensidades das bandas relacionadas a deformação assimétrica do CH₃ (1367 cm⁻¹) e do estiramento CH (2873 cm⁻¹), além disso há o desaparecimento das bandas associadas a ligação Sn-C. Ao comparar o catalisador SiO₂-S-SnBu₃ após a reação, observa-se que há deslocamento no valor do número de onda e diminuição na intensidade da banda relacionada ao estiramento CH (2887 cm⁻¹), além disso há o desaparecimento da banda associada a ligação Sn-C e do estiramento da ligação CH₃.

Logo, pode-se sugerir que a ausência ou a diminuição da intensidade de bandas de absorção observadas para os catalisadores após 6 reusos deve-se a uma menor concentração dos complexos de Sn(IV) ancorados, comprovando que os catalisadores sofreram lixiviação no meio reacional.

5.3.1.3 Espectroscopia Raman

A Figura 49 apresenta os espectros Raman obtidos para os catalisadores SiO₂-S-SnMe₂Cl, SiO₂-S-SnBu₂Cl, SiO₂-S-SnBu₂OMe e SiO₂-S-SnBu₃ após 6 reusos.

Figura 49. Espectros Raman dos catalisadores após 6 reusos.



Fonte: Autora, 2019.

De acordo com a Figura 49 observa-se que os catalisadores após 6 reusos apresentam poucos sinais com mudanças nos valores de números de onda em comparação aqueles discutidos no tópico 5.1.3.

No espectro de Raman do catalisador $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ após 6 reusos, observa-se que há deslocamento nos valores dos números de onda dos sinais relacionado a ligação Sn-C (533 cm^{-1}) e do estiramento CH_3 (2927 cm^{-1}) quando comparado ao da Figura 23. Ao comparar o catalisador $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ após 6 reusos, observa-se que todos os sinais permanecem após reação em comparação ao espectro antes da reação (Figura 24) mas com deslocamentos nos valores dos números de onda.

No espectro de Raman dos catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$ após 6 reusos, observa-se que há desaparecimento dos sinais em comparação aqueles antes da reação

(Figura 25), com exceção do sinal referente as vibrações da ligação C-H em 2941 cm^{-1} para o $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ e em 2923 cm^{-1} para o $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$.

Logo, pode-se sugerir que a ausência dos sinais para os catalisadores após 6 reusos deve-se a uma menor concentração dos complexos de Sn(IV) ancorados, comprovando que os catalisadores sofreram lixiviação no meio reacional.

5.3.1.4 Análise termogravimétrica

A Tabela 23 apresenta o percentual de perda de massa dos catalisadores heterogêneos antes e após 6 reusos.

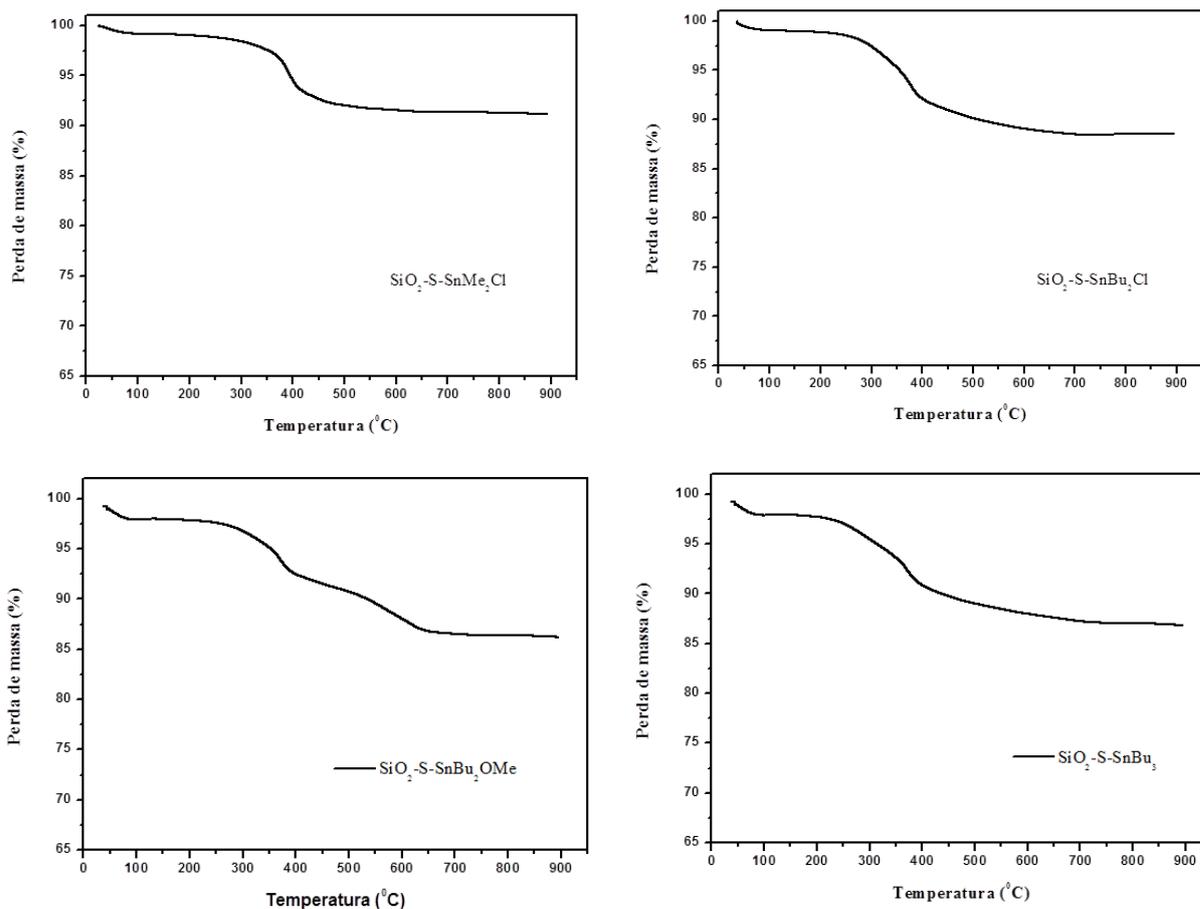
Tabela 23. Percentagem de perda de massa total antes e após 6 reusos.

Catalisador ↓	Perda de massa total (%)			
	Antes da reação		Após 6 reusos	
	T (°C)→		T (°C)→	
	30-150	150-800	30-150	500-800
SiO₂-S-SnMe₂Cl	2,5	11,5	0,9	7,9
SiO₂-S-SnBu₂Cl	1,5	12,5	1,1	10,4
SiO₂-S-SnBu₂OMe	0,3	18	2	14
SiO₂-S-SnBu₃	0,9	18	2,2	10,8

Fonte: Autora, 2019.

De acordo com os termogramas apresentados na Figura 50 e com os dados da Tabela 23, percebe-se que para todos os catalisadores heterogêneos houve uma menor perda de massa total após 6 reusos, evidenciando que houve lixiviação dos complexos de estanho para o meio reacional. Os catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ apresentaram a menor perda de massa total (%) após 6 reusos quando comparados com a perda de massa antes da reação.

Figura 50. Termogramas dos catalisadores após 6 reusos.



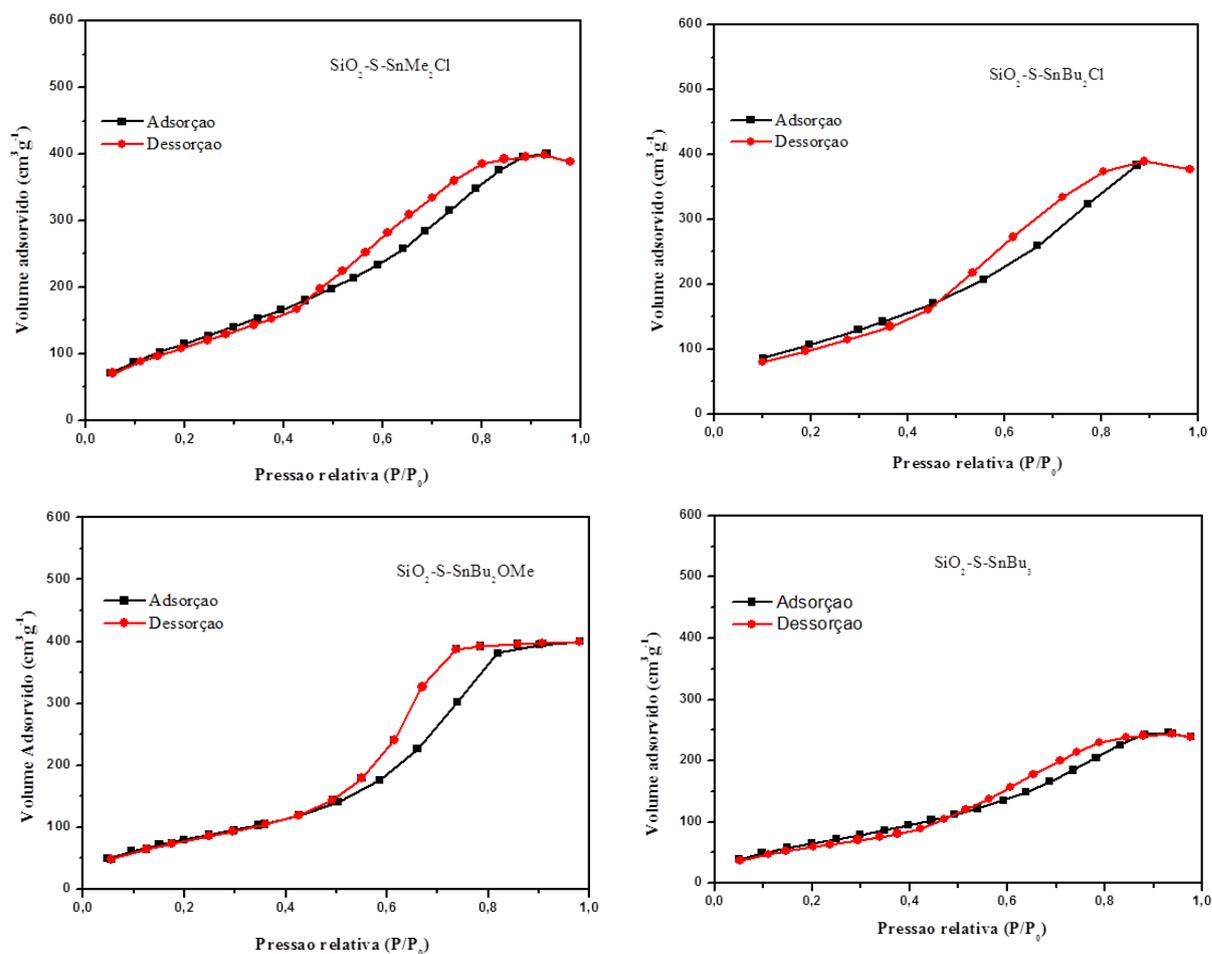
Fonte: Autora, 2019.

5.3.1.5 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 51 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$ após 6 reusos.

De acordo com a Figura 51, observa-se que todos os catalisadores após 6 reusos apresentaram isotermas semelhantes às observadas para os catalisadores antes da reação, porém houve um aumento no volume de nitrogênio gasoso adsorvido.

Figura 51. Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ dos catalisadores após 6 reusos.



Fonte: Autora, 2019.

A Tabela 24 apresenta as áreas superficiais específicas calculadas pela equação BET e os volumes de poros calculados pela equação BJH, dos catalisadores após 6 reusos.

De acordo com a Tabela 24, observa-se um aumento tanto na área superficial quanto no volume de poros para todos os catalisadores após 6 reusos devido o menor recobrimento dos poros da superfície da sílica com os compostos organoestânicos(IV).

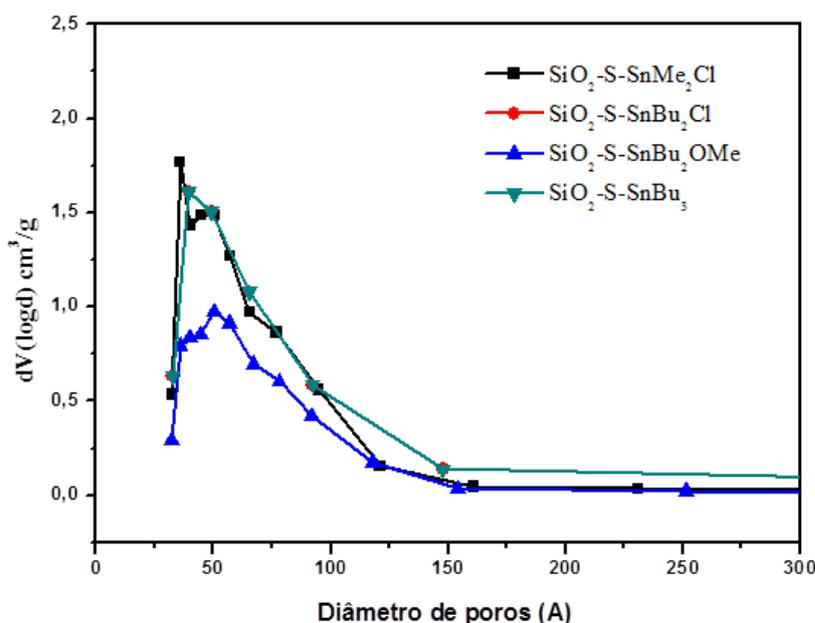
Na Figura 52 estão representados os dados de distribuição de diâmetros de poros dos catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$ após 6 reusos.

Tabela 24. Área superficial específica e volume de poros dos catalisadores antes da reação e após 6 reusos.

Catalisador	Antes da reação		Após 6 reusos	
	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
$\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$	319	0,4	458	0,6
$\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$	197	0,3	425	0,6
$\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{OMe}$	160	0,2	261	0,4
$\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_3$	277	0,4	325	0,6

Fonte: Autora, 2019.

Figura 52. Distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH dos catalisadores após 6 reusos.



Fonte: Autora, 2019.

De acordo com a Figura 52, observa-se que após 6 reusos os catalisadores apresentaram diâmetro dos poros entre 33 e 160 Å, maiores que os observados para os catalisadores antes da reação, os quais apresentaram diâmetro entre 32 e 145 Å (Figura 32). Esse comportamento corrobora com os resultados dos testes de reuso e lixiviação discutido no tópico 5.2.1.3, evidenciando que houve lixiviação dos compostos de estanho no meio reacional, uma vez que perderam atividade catalítica em cada reuso.

5.3.2 Reação modelo de transesterificação da tricaprilina

5.3.2.1 Determinação do teor de estanho após os 8 ciclos reacionais

A Tabela 25 apresenta o teor de estanho, obtido por espectrometria ótica de emissão atômica, do $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ após 8 reusos.

As análises de espectrometria ótica de emissão atômica confirma a ocorrência de lixiviação destes materiais após os 8 ciclos reacionais, pois todos os catalisadores estudados apresentaram diminuição na fração de Sn no sólido após os testes de reutilização. No entanto, de acordo com a Tabela 25, pode-se observar que ambos os catalisadores apresentaram complexos de Sn ancorados mesmo após os 8 ciclos reacionais, e que a maior perda de Sn no caso do $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ se deve ao maior teor de Sn presente antes da reação.

Tabela 25. Teor de estanho após 8 ciclos reacionais.

Catalisador	Sn (%)			
	Percentual adicionado ^a	Obtido experimento ^b	Após reusos ^c	Perda ^d
$\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$	59	8,4	6,9	1,4
$\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$	59	6,0	5,4	0,6

Nota:^a % em massa em função da quantidade utilizada de Sn em relação à massa da sílica na síntese; ^b% em massa de Sn obtida por ICP OES antes de 8 reusos; ^c% em massa de Sn obtida por ICP OES após 8 reusos; ^ddiferença entre % Sn antes e após 8 reusos.

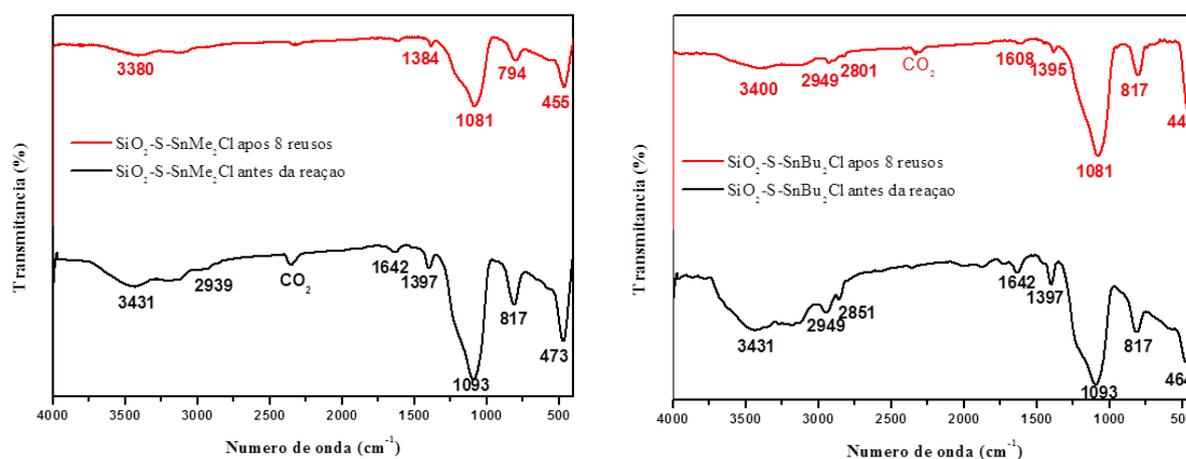
Fonte: Autora, 2019.

Os sólidos $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ apresentaram as menores perdas da fração de Sn, após ser reutilizado 8 vezes na transesterificação da tricaprilina em comparação ao resultados da reação modelo do acetato de etila (Tabela 22). Isso sugeri que na reação de transesterificação da tricaprilina ocorre provavelmente uma desativação do centro ativo ao invés de processos de lixiviação (ocorre em menor extensão) visto que houve pouca perda de Sn no suporte.

5.3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho médio

A Figura 53 apresenta os espectros obtidos na região do infravermelho para os catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ antes da reação de transesterificação e após 8 reusos.

Figura 53. Espectros no infravermelho médio dos catalisadores antes e após 8 reusos.



Fonte: Autora, 2019.

De acordo com a Figura 53 observa-se que os catalisadores após 8 reusos 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 CH, CH₂ e CH₃.

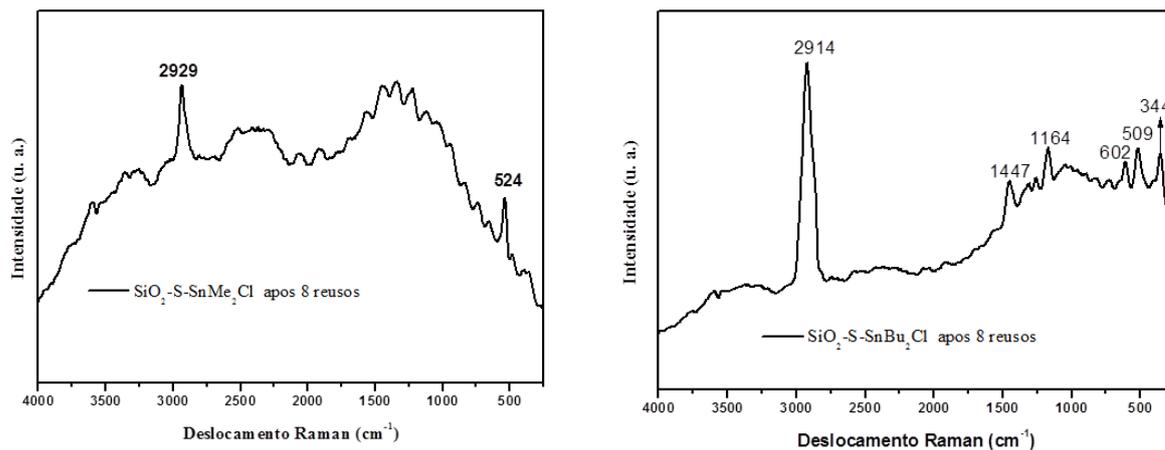
No espectro de infravermelho do catalisador $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ após 8 reusos, observa-se que há deslocamento no valor do número de onda e diminuição na intensidade da banda relacionada a deformação assimétrica do CH₃ (1384 cm⁻¹) e desaparecimento da banda associada ao estiramento simétrico do CH₃. Ao comparar o catalisador $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ após 8 reusos, observa-se que há deslocamento no valor do número de onda e diminuição nas intensidades das bandas relacionadas a deformação assimétrica do CH₃ (1395 cm⁻¹) e vibração simétrica do CH₂ (2801 cm⁻¹).

Logo, pode-se sugerir que a ausência ou a diminuição da intensidade de bandas de absorção observadas para os catalisadores após 8 reusos deve-se a uma menor concentração dos complexos de Sn(IV) ancorados, comprovando que os catalisadores sofreram lixiviação no meio reacional.

5.3.1.3 Espectroscopia Raman

A Figura 54 apresenta os espectros Raman obtidos para os catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ após 8 reusos.

Figura 54. Espectros Raman dos catalisadores após 8 reusos.



Fonte: Autora, 2019.

No espectro de Raman do catalisador $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ após 8 reusos, observa-se pouco sinais com mudanças nos valores de números de onda em comparação aqueles da discutidos na Figura 23.

No espectro Raman do catalisador $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ após 8 reusos, observa-se que que todos os sinais permanecem após reação em comparação ao espectro antes da reação (Figura 24) mas com deslocamentos nos valores dos números de onda.

Logo, pode-se sugerir que a ausência dos sinais após 8 reusos deve-se a uma menor concentração dos complexos de Sn(IV) ancorados, comprovando que os catalisadores sofreram lixiviação no meio reacional.

5.3.1.4 Análise termogravimétrica

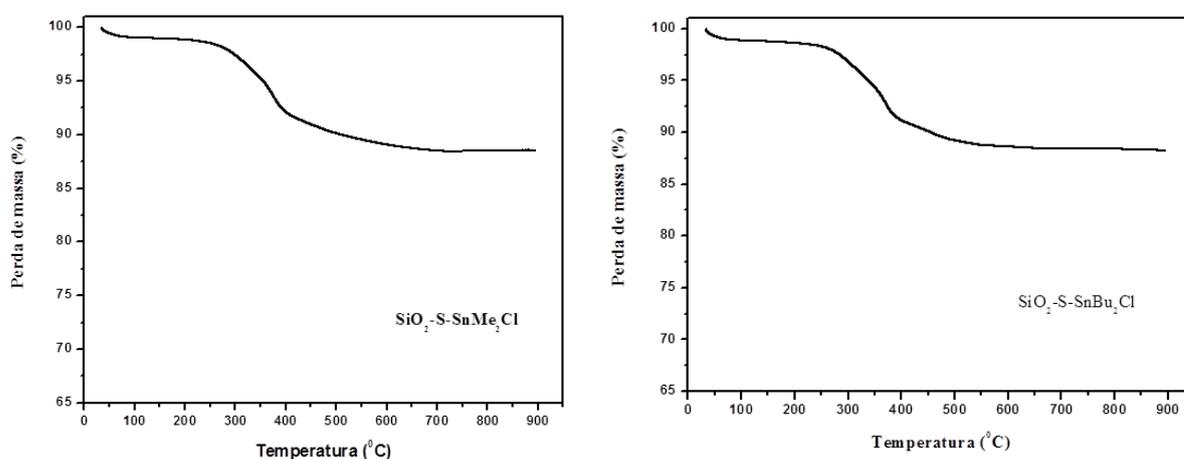
A Tabela 26 apresenta o percentual de perda de massa dos catalisadores $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$ e $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$ antes e após 8 reusos.

Tabela 26. Porcentagem de perda de massa total antes e após 8 reusos.

Perda de massa total (%)				
	Antes da reação		Após 8 reusos	
T (°C)→	30-150	150-800	30-150	500-800
Catalisador ↓				
SiO₂-S-SnMe₂Cl	2,5	11,5	1,1	10,3
SiO₂-S-SnBu₂Cl	1,5	12,5	1,2	10,5

Fonte: Autora, 2019.

De acordo com os termogramas apresentados na Figura 55 e com os dados da Tabela 26, percebe-se que para todos os catalisadores heterogêneos houve uma perda de massa total menor após 8 reusos, evidenciando que houve desativação da espécie ativa e/ou lixiviação dos complexos de estanho para o meio reacional corroborando com os dados de ICP OES no qual o teor de Sn após reusos foi inferior (Tabela 25) quando comparado aos resultados da reação do acetato de etila (Tabela 22).

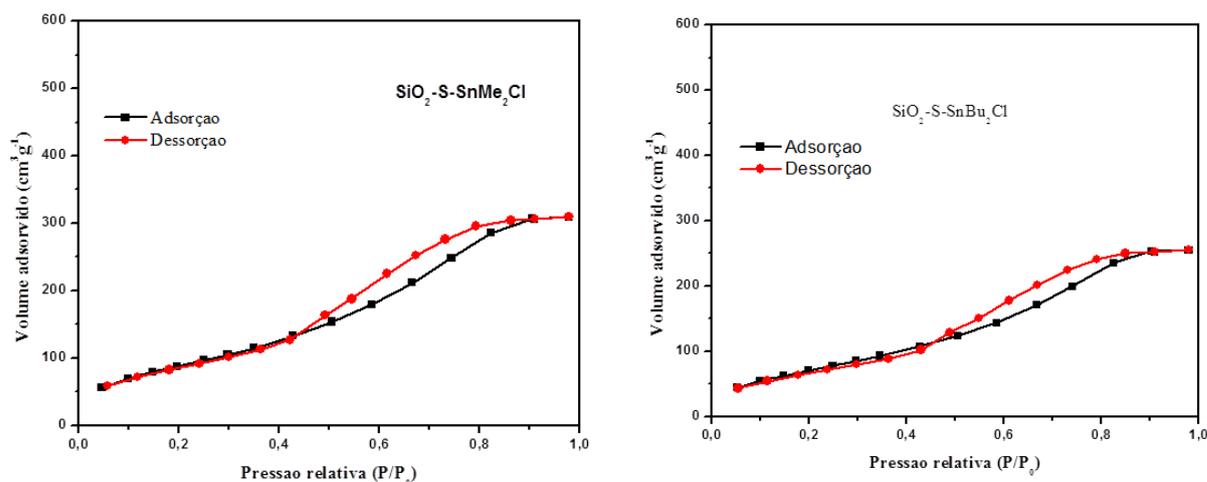
Figura 55. Termogramas dos catalisadores após 8 reusos.

Fonte: Autora, 2019.

5.3.1.5 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 56 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos catalisadores SiO₂-S-SnMe₂Cl e SiO₂-S-SnBu₂Cl após 8 reusos.

Figura 56. Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ dos catalisadores após 8 reusos.



Fonte: Autora, 2019.

De acordo com a Figura 56, observa-se que todos os catalisadores após 8 reusos apresentaram isotermas semelhantes às observadas para os catalisadores antes da reação, porém houve um aumento no volume de nitrogênio gasoso adsorvido.

A Tabela 27 apresenta as áreas superficiais específicas calculadas pela equação BET e os volumes de poros calculados pela equação BJH, dos catalisadores após 8 reusos.

Tabela 27. Área superficial específica e volume de poros dos catalisadores antes da reação e após 8 reusos.

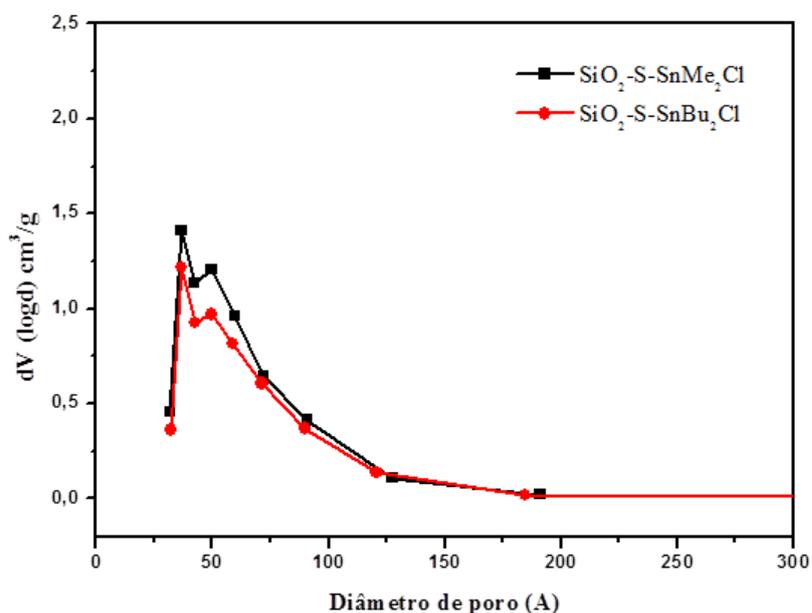
Catalisador	Antes da reação		Após 8 reusos	
	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V (cm ³ g ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V (cm ³ g ⁻¹)
SiO ₂ -S-SnMe ₂ Cl	319	0,4	339	0,5
SiO ₂ -S-SnBu ₂ Cl	197	0,3	279	0,4

Fonte: Autora, 2019.

De acordo com a Tabela 27, observa-se um aumento tanto na área superficial quanto no volume de poros para todos os catalisadores após 8 reusos devido o menor recobrimento dos poros da superfície da sílica com os compostos organoestânicos(IV). Porém este aumento não foi tão significativo o que corrobora com os resultados de ICP OES e análise térmica dos catalisadores após 8 reusos.

Na Figura 57 estão representados os dados de distribuição de diâmetros de poros dos catalisadores SiO₂-S-SnMe₂Cl e SiO₂-S-SnBu₂Cl após 8 reusos.

Figura 57. Distribuições do diâmetro médio dos poros pelo método de BJH dos catalisadores após 8 reusos.



Fonte: Autora, 2019.

De acordo com a Figura 57, observa-se que após 8 reusos os catalisadores apresentaram diâmetro dos poros entre 33 e 190 Å, maiores que os observados para os catalisadores antes da reação, os quais apresentaram diâmetro entre 32 e 145 Å (Figura 34). Esse comportamento corrobora com os resultados dos testes de reuso e lixiviação discutido no tópico 5.2.1.3, evidenciando que houve lixiviação dos compostos de estanho no meio reacional, uma vez que perderam atividade catalítica em cada reuso.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar da literatura abordar complexos organoestânicos(IV) ancorados na SiO₂ modificada com o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano para reações de transesterificação, não há relatos na literatura da ancoragem destes complexos *n*-Me₂SnCl₂, *n*-Bu₂SnCl₂, *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ e *n*-Bu₃SnOMe e nem de testes catalíticos em reação de transesterificação.

Foi possível modificar a superfície da SiO₂ com tiol sem mudanças significativas na morfologia do suporte e a ancoragem dos compostos organoestânicos(IV) mostrou ser eficiente na SiO₂-SH.

Na espectroscopia Raman foi possível observar o desaparecimento da sinal referente ao modificador (-SH) após reação de ancoragem dos compostos de estanho(IV). No ICP OES foi possível quantificar os teores de estanho e enxofre ancorados no suporte.

Todos os catalisadores investigados foram ativos, nas condições reacionais empregadas, principalmente quando se aumentou a temperatura reacional para 120 °C, e a ordem de reatividade para os catalisadores homogêneos foi: *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ > *n*-Bu₂SnCl₂ > *n*-Me₂SnCl₂ > *n*-Bu₃SnOMe.

Estes catalisadores quando heterogeneizados, apresentaram a seguinte ordem de reatividade: SiO₂-S-Bu₂SnOMe > SiO₂-S-Me₂SnCl > SiO₂-S-Bu₂SnCl > SiO₂-S-SnBu₃, porém houve necessidade de maior tempo reacional para atingir a mesma atividade catalítica dos homogêneos com exceção do SiO₂-S-SnBu₃ que apresentou com 6 horas de reação apenas 6% de conversão em comparação ao respectivo análogo homogêneo com 73% de conversão.

Através dos testes de reutilização, observou-se que após cada reutilização do catalisador, foi observada uma diminuição na conversão do acetato de etila ou conversão da tricaprilina e às caracterizações dos catalisadores heterogêneos após 6 reusos para a reação com acetato de etila e 8 reusos para a reação com a tricaprilina confirmou a lixiviação dos complexos de estanho no meio reacional.

Porém, se mantiveram ativos com estanho ancorado, mesmo depois dos ciclos reacionais (o que representa 12 horas para a reação do acetato de etila e 24 horas para a reação da tricaprilina), demonstrando vantagem da heterogeneização destes sistemas.

7 PERSPECTIVAS

Diante do exposto, planeja-se a continuidade dos estudos de heterogeneização, com as seguintes perspectivas:

- Realizar medidas de RMN de ^{119}Sn , ^{13}C e ^{29}Si nos sólidos;
- Realizar medidas de RMN de ^{119}Sn nos sobrenadante do teste de lixiviação;
- Testar os catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação do óleo de soja;
- Ancorar compostos a base de Sn(IV) em SiO_2 através da formação da ligação Si-C-Sn .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; EINLOFT, S.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. New metal catalysts for soybean oil transesterification. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, p. 601-604, 2003.

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C. ; SUAREZ, P. A. Z. 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.

AL-OWEINI, R.; EL-RASSY, H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several $\text{Si}(\text{OR})_4$ and $\text{R}^n\text{Si}(\text{OR}')_3$ precursors. **Journal of Molecular Structure**, v. 919, p. 140-145, 2009.

ANGIOLINI, L.; CARETTI, D.; MAZZOCCHETTI, L.; SALATELLI, E.; WILLEM, R.; BIESEMANS, M. Cross-linked resins functionalized with triorganotin carboxylates: synthesis, characterization and preliminary catalytic screening in transesterification. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 19, p. 841-847, 2005.

ANTUNES, W. A.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today**, v. 133–135, p. 548-554, 2008.

ARMAREGO, W. L. F.; CHAI, C. L. L. **Purification of Laboratory Chemicals**. Burlington: Elsevier, 2008.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A. R. A.; SULAIMAN, N.M.N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 14-26, 2013.

AZADIA,P.; MALINA, R.; BARRETT, S. R. H.; KRAFT, M. The evolution of the biofuel science. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1479-1484, 2017.

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.

BARCZA, M. V. Esterificação. Processos Químicos Industriais III – PQI III. Disponível em: <<http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/Esterificacao.pdf>> Acesso em: agosto de 2017.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 9, p. 363-378, 2005.

BERGMANN, J. C.; TUPINAMBÁ, D. D.; COSTA, O. Y. A.; ALMEIDA, J. R.M.; BARRETO, C. C.; QUIRINO, B. F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411-420, 2013.

BiodieselBR.com: Tudo sobre Biodiesel

(<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/regioes>) (Acessado em 01.07.2019).

BRENNAN, L.; OWENDE, P. Biofuels from microalgae-A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 557-577, 2010.

BRITO, Y. C.; MELLO, V. M.; MACEDO, C. C. S.; MENEGHETTI, M. R.; SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 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.

CAMACHO-CAMACHO, C.; BIESEMANS, M.; POECK, M. V.; MERCIER, F. A. G.; WILLEM, R.; DARRIET-JAMBERT, K.; JOUSSEAUME, B.; TOUPANCE, T.; SCHNEIDER, U.; GERIGK, U. Alkylchlorotins Grafted to Cross-Linked Polystyrene Beads by a (CH₂)_n Spacer (n=4, 6, 11): Selective, Clean and Recyclable Catalysts for Transesterification Reactions. **Chemical European Journal**, v. 11, p. 2455- 2461, 2005.

CAPELETTI, L. B.; BAIBICH, I. M.; BUTLER, I. S.; SANTOS, J. H. Z. Infrared and Raman spectroscopic characterization of some organic substituted hybrid silicas. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 133, p. 619-625, 2014.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; RODRÍGUEZ, J. F.; PÉREZ, A. Tin compounds as Lewis acid catalysts for esterification and transesterification of acid vegetable oils. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 321-325, 2013.

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

CHOUHAN, S.; A. P.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 4378-4399, 2011.

COSTA, J. P. V. S. Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, à base de complexos de estanho(IV) ancorados em sílica, para produção de ésteres alquílicos. Tese de doutorado em Química e Biotecnologia. Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2016.

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

D'AGOSTO, M. A.; SILVA, M. A. V.; OLIVEIRA, C. M.; FRANCA, L. S.; MARQUES, L. G. C.; MURTA, A. L. S.; FREITAS, M. A. V. Evaluating the potential of the use of biodiesel for power generation in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 807-817, 2015.

DWAN'ISA, J. P. L.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T., "Biobased Polyurethane and Its Composite with Glass Fiber", **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 2081-2087, 2004.

ESCOBAR, J. C.; LORA, E. S.; VENTURINI, O. J.; YÁÑEZ, E. E.; CASTILLO, E. F.; ALMAZAN, O. Biofuels: environment, technology and food security. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 1275-1287, 2009.

FAN, B.; ZHANG, J.; LI, R.; FAN, W. In situ preparation of functional heterogeneous organotin catalyst tethered on SBA-15. **Catalysis Letters**, v. 121, p. 297-302, 2008.

FAN, B.; LI, H.; FAN, W.; ZHANG, J.; LI, R. Organotin compounds immobilized on mesoporous silicas as heterogeneous catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 372, p. 94-102, 2010.

FAVERO, C. Polimerização do etileno utilizando precursores catalíticos de níquel suportados em ZSM-5 com morfologia esférica. Dissertação de mestrado em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

FAZENDA, J. M. R.; **Tintas e Vernizes - Ciência e Tecnologia**, 2ª ed., Abrafati, São Paulo, 1995.

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, 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.

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, p. 176-192, 1998.

FU, Q. J.; STEELE, A. M.; TSANG, S. C. Novel inorganic oxide supported organotin hydrides for fine chemical catalysis. **Green Chemistry**, v. 3, p. 71-73, 2001.

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

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.

HILLION, G.; DELFORT, B.; LE PENNEC, D.; BOURNAY, L.; CHODORGE, JEAN-ALAIN. Biodiesel production by a continuous process using a heterogeneous catalyst. **Division of Fuel Chemistry**, v. 48, p. 636-638, 2003.

HONNICK, W. D.; REIFENBERG, G. H.; CANNON, K. C.; Heterogeneous organotin catalysts. **Pub. No.: US 6,166,235**. p. 16, 2000.

IZIDA, T.; BUSSLER, L.; SILVA, J. R.; ANDRADE, L. H. C.; SIMIONATTO, E.; SIMIONATTO, E. L.; SCHARF, D. R.; LIMA, S. M. 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.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: An optimization study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, p. 134-139, 2009.

LANDRY, J. M.; KATON, J. E.; HUGHE, J. M. The polarized infrared spectra and crystal structure of dimethyltin dichloride. **Spectrochimica Acta**, v. 41A, p. 291-298, 1985.

LEE, A. F.; WILSON, K. Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. **Catalysis Today**, v. 242, p. 3-18, 2015.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G. J.; Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 245, p. 132-140, 2006.

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

NÉDEZ, C.; THEOLIER, A.; LEFEBVRE, F.; CHOPLIN, A.; BASSET, J. M.; JOLYT, J. F. Surface Organometallic Chemistry of Tin: Reactivity of Tetraalkyltin Complexes and Tributyltin Hydride toward Silica. **Journal American Chemical Society**, v. 115, p. 722-729, 1993.

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.; DA SILVA, J. P. V.; ALMEIDA, R. M.; WOLF, C. R.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. 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. 766-771, 2015.

MENEGHETTI, S. P. M.; MENEGHETTI, M. R.; SERRA, T. M.; BARBOSA, D. C.; WOLF, C. R.; Biodiesel Production from Vegetable Oil Mixtures: Cottonseed, Soybean, and Castor Oils. *Energy Fuels*. **Journal American Chemical Society**, v. 21, p. 3746-3747, 2007.

MERCIER, F. A. G.; BIESEMANS, M.; ALTMANN, R.; WILLEM, R. Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Diphenyl- and Dichlorobutyltin Functionalities Grafted to Insoluble Polystyrene Beads by a $-(CH_2)_n$ ($n = 4,6$) Spacer. **Organometallics**, v. 20, p. 958-962, 2001.

MINGALYOV, P. G.; RZHEVSKY, D. V.; PERFILIEV, Y. D.; LISICHKIN, G. V. Organotin Compounds in Synthesis of Chemically Modified Silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 241, p. 434-438, 2001.

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

NG, K. Y. S.; KIM, M.; SALLEY, S. O. Combined homogeneous and heterogeneous catalytic transesterification process for biodiesel production. **Pub. No.: US 2009/0145022 A1**. p. 9, 2009.

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.

NUNES, R. S.; ALTINO, F. M.; MENEHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. New mechanistic approaches for fatty acid methyl ester production reactions in the presence of Sn(IV) catalysts. **Catalysis Today**, v. 289, p. 121-126, 2017.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: possibilidades e desafios. **Química Nova na Escola**, n.28, p. 3-8, 2008.

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA, Casa Civil – Subchefia para assuntos jurídicos; **lei nº 11.097**, de 13 de janeiro de 2005. Art. 6º inciso XXIV.

PINOIE, V.; BIESEMANS, M.; WILLEM, R. Organotin catalysts grafted onto cross-linked polystyrene supports through polar spacers. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 24, p. 135-141, 2010.

POELMANS, P.; PINOIE, V.; VERBRUGGEN, I.; BIESEMANS, M.; ASSCHE, G. V.; DESHAYES, G.; DEGEE, P.; DUBOIS, P.; WILLEM, R. Catalytic properties of cross-linked polystyrene grafted diorganotins in a model transesterification and the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 21, p. 504-513, 2007.

PUGIN, B.; DUBUIS, B.; MULLER, A. transesterification catalysts fixed on solid support materials. **Pub. No.: US 2002/0022731 A1**. p. 22, 2002.

QIU, H.; JIANG, Q.; WEI, Z.; WANG, X.; LIU, X.; JIANG, S. 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 Chromatography A**, v. 1163, p. 63-69, 2007.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A., NETO, P. R. C.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C.; Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, p. 793-808, 2009.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese do biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para o laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, p. 1374-1380, 2007.

ROCHA, D. Q.; BARROS, D. K.; COSTA, E. J. C.; SOUZA, K. S.; PASSOS, R. R.; VEIGA JÚNIOR, V. F.; CHAAR, J. S. Determinação da matéria – prima utilizada na produção do biodiesel adicionado ao diesel mineral através de monitoramento seletivo de íons. **Química Nova**, v. 31, p. 1062-1066, 2008.

SHAH, M.; ALI, S.; TARIQ, M.; KHALID, N.; AHMAD, F.; KHAN, M. A. Catalytic conversion of jojoba oil into biodiesel by organotin catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization. **Fuel**, v. 118, p. 392–397, 2014.

SHAH, M.; TARIQ, M.; ALI, S.; GUO, Q.; FU, Y. Transesterification of jojoba oil, sunflower oil, neem oil, rocket seed oil and linseed oil by tin catalysts. **Biomass and bioenergy**, 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.

SHRIVER & ATKINS. Química Inorgânica. 4 ed. Bookam, 2008.

SHYLES, 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.

SERRA, T. TATIANA M.; MENDONÇA, D. R.; SILVA, J. P. V.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Comparison of soybean oil and castor oil methanolysis in the presence of tin (IV) complexes. **Fuel**, v. 90, p. 2203-2206, 2011.

SIDDARAMAIAH, M. B.; Synthesis and characterization of polyurethane/polybutyl methacrylate interpenetrating polymer networks. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 4615-4623, 2004.

SILVA, J. P. V.; BRITO, Y. C.; FRAGOSO, M. A.; MENDES, P. R.; BARBOSA, A. S. L.; BORTOLUZZI, J. H.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. 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.

SILVA, E. C.; MENDES, P. R.; BRITO, Y. C. MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Hydrolysis of triacylglycerides in the presence of tin (IV) catalysts. **Catalysis communications**, v. 78, p. 7-10, 2016.

SINGH, I. P.; SINGH, S.; PATEL, R.; MISTRY, B.; MEHTA, M.; OTIENO, P. O. Solid, heterogeneous catalysts and methods of use. **Pub. No.: US 2011/0185625 A1**. p. 8, 2011.

SIRAJUDDIN, M.; TARIQ, M.; ALI, S.; Organotin(IV) carboxylates as an effective catalyst for the conversion of corn oil into biodiesel. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 779, p. 30-38, 2015.

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

SRIVASTAVA, A. K.; KUMAR, A.; MISRA, N.; MANJULA, P. S.; SAROJINI, B. K.; NARAYANA, B. Synthesis, spectral (FT-IR, UV-visible, NMR) features, biological activity

prediction and theoretical studies of 4-Amino-3-(4-hydroxybenzyl)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione and its tautomer. **Journal of Molecular Structure**, v. 1107, p. 137-144, 2016.

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

TARIG, M.; ALI, S.; KHALID, N. Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v.16, p. 6303-6316, 2012.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, 2015.

THOMPSON, W. R.; PEMBERTON, J. E. Surface Raman Scattering of Self-Assembled Monolayers of (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane on Silver: Orientational Effects of Hydrolysis and Condensation Reactions. **Chemistry of Materials**, v. 5, p. 241-244, 1993.

TOBIN, M. C. Rotational Isomerism and the Vibrational Spectra of Dibutyl Tin Dichloride. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 6, p. 65-71, 1960.

TOUPANCE, T.; RENARD, L.; JOUSSEAUME, B.; OLIVIER, C.; PINOIE, V.; VERBRUGGEN, I.; WILLEM, R. Silica-anchored organotin trichloride: a recyclable and clean organotin catalyst for transesterification reactions. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 9764-9770, 2013.

TREMILIOSI, G. C. Estudo comparativo de catalisadores ácidos para a produção de biodiesel. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

UCHOA, A. F. J. Síntese de biodiesel por transesterificação do óleo da amêndoa da castanha do caju utilizando catálise heterogênea. 2017. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Ceará, 2017.

WANNA, N.; Kraithong, T.; Khamnaen, T.; Phiriyawirut, P.; Charoenchaidet, S.; Tantirungrotechai, J. 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.

WEISZ, P. B.; HAAG, W. O.; RODEWALD, P. G. Catalytic production of high-grade fuel (gasoline) from biomass compounds by shape-selective catalysis. **Science**, v. 206, p. 57-58, 1979.

WU, S.; LI, F.; XU, R.; WEI, S., LI, G. Synthesis of thiol-functionalized MCM-41 mesoporous silicas and its application in Cu(II), Pb(II), Ag(I), and Cr(III) removal. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 12, p. 2111-2124, 2010.

YAN, S.; SALLEY, S. O.; NG, K. Y. S. Methods and catalysts for making biodiesel from the transesterification and esterification of unrefined oils. **Pub. No.: US 8,163,946 B2**. p. 16, 2012.

YANG, L. M.; WANG, Y.J.; LUO, G.S.; DAI, Y.Y. Functionalization of SBA-15 mesoporous silica with thiol or sulfonic acid groups under the crystallization conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 84, p. 275-282, 2005.

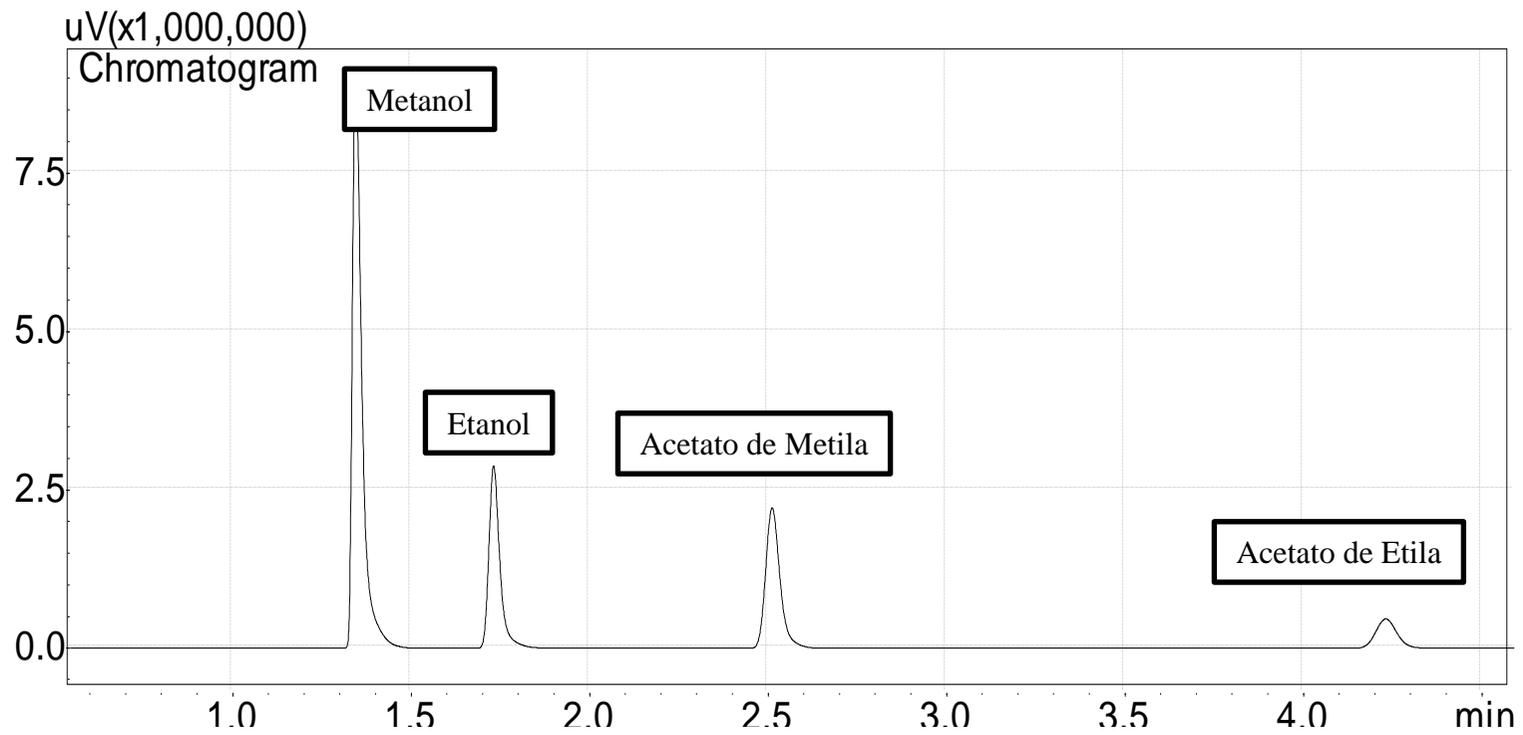
YEUNG, C. L.; CHARLESWORTH, S.; IQBAL, P.; BOWEN, J.; PREECE, J. A.; MENDES, P. M. Different formation kinetics and photoisomerization behavior of self-assembled monolayers of thiols and dithiolanes bearing azobenzene moieties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 11014-11024, 2013.

ZELEKEW, O. A.; KUO, D. H. A two-oxide nanodiode system made of double-layered p-type Ag_2O @n-type TiO_2 for rapid reduction of 4-nitrophenol. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. 4405-4414, 2016.

ZHANG, Y.; WANG, S.; XIAO, Z.; CHEN, T.; WANG, G. Mesoporous silica-anchored organotin as heterogeneous catalyst for the transesterification of dimethyl carbonate with phenol. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, p. 7213-7222, 2016.

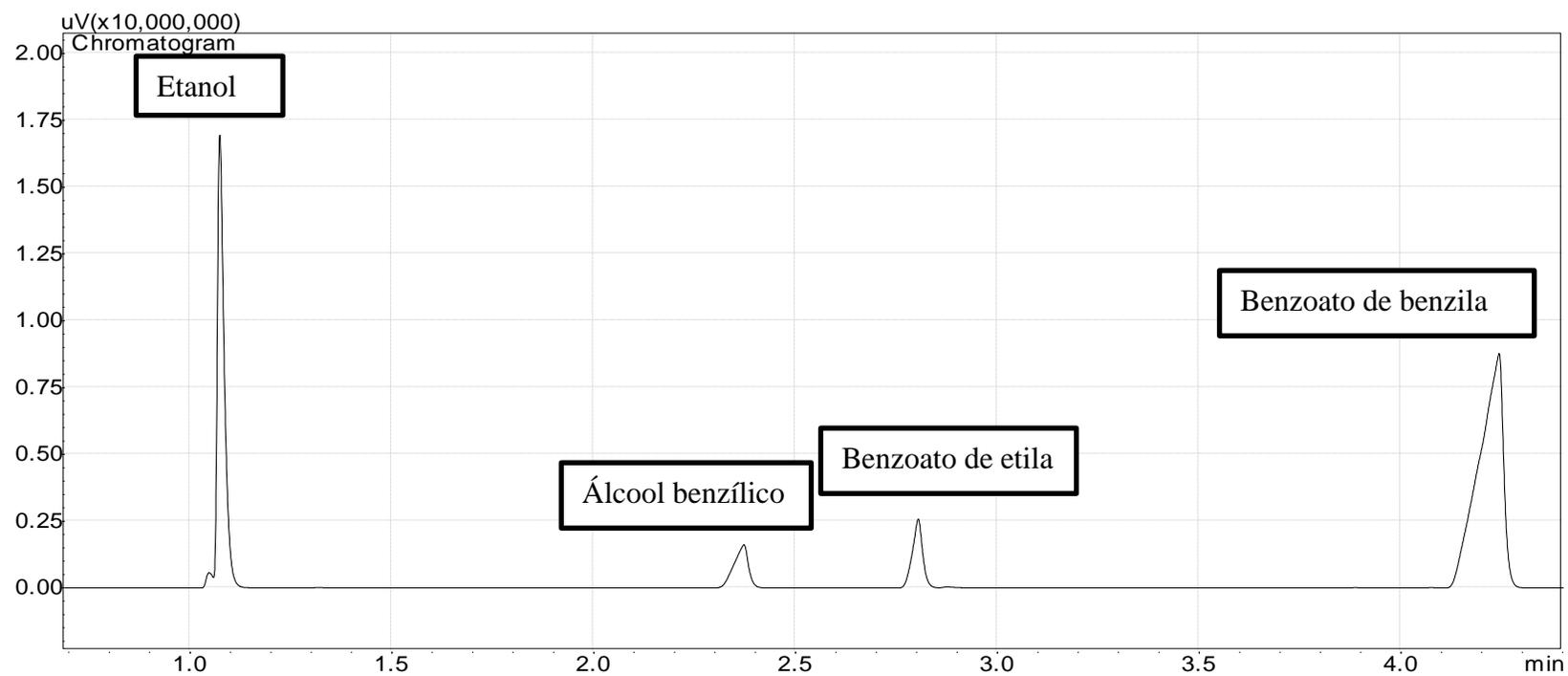
APÊNDICES

APÊNDICE A - Cromatograma típico de reação de transesterificação do acetato de etila com metanol obtido na análise de cromatografia gasosa.



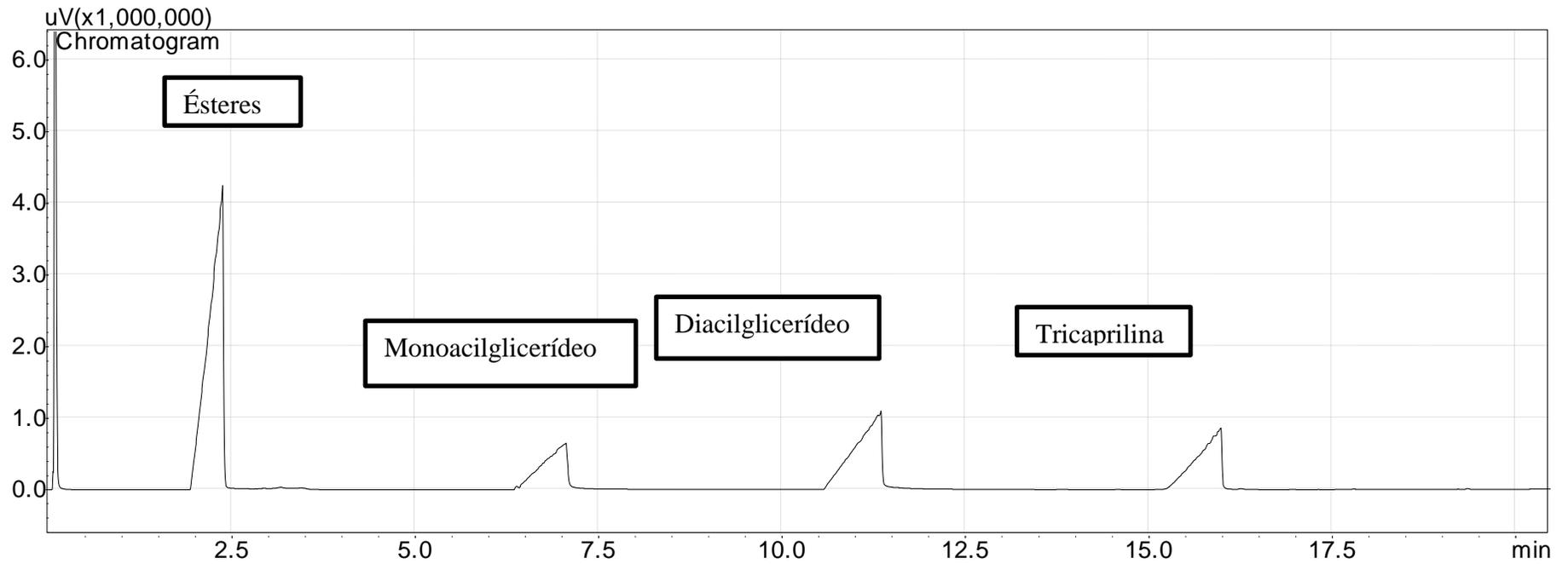
Fonte: Autora, 2019.

APÊNDICE B - Cromatograma típico de reação de transesterificação do benzoato de benzila com etanol obtido na análise de cromatografia gasosa.



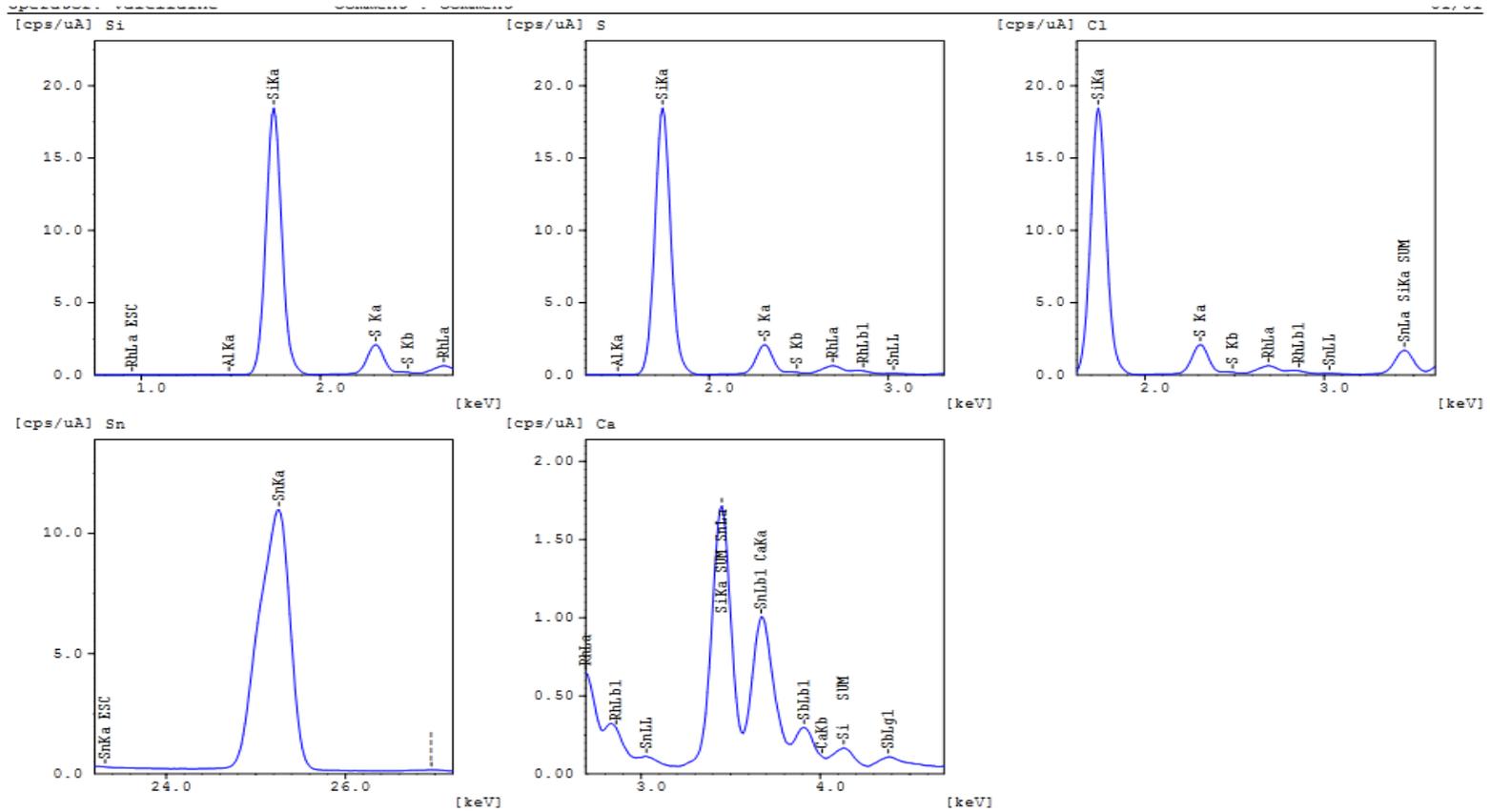
Fonte: Autora, 2019.

APÊNDICE C - Cromatograma típico de reação de transesterificação da tricaprilina com metanol obtido na análise de cromatografia gasosa.



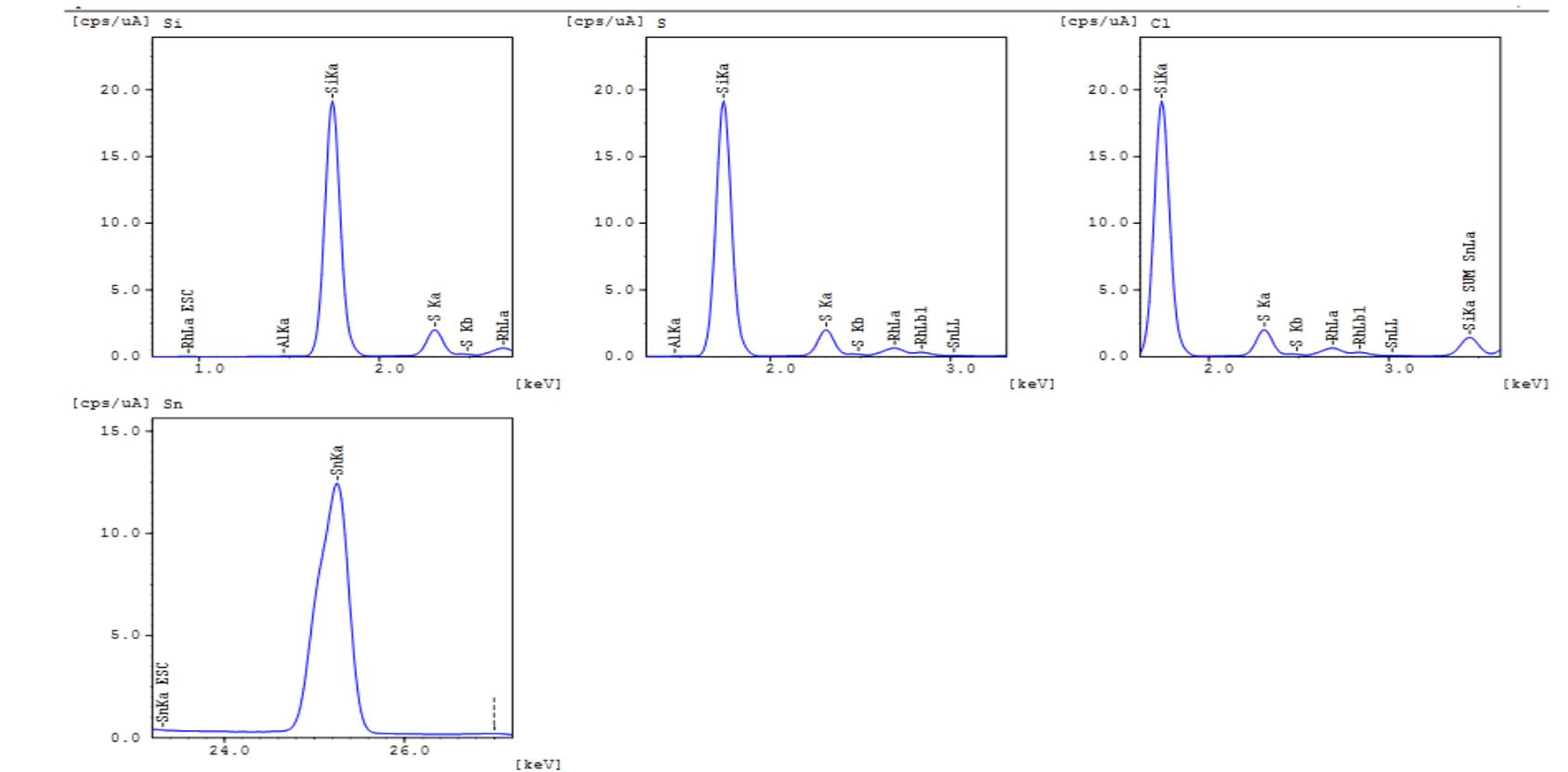
Fonte: Autora, 2019.

APÊNDICE D - Espectro de fluorescência raios-X por dispersão em energia do $\text{SiO}_2\text{-S-SnMe}_2\text{Cl}$.



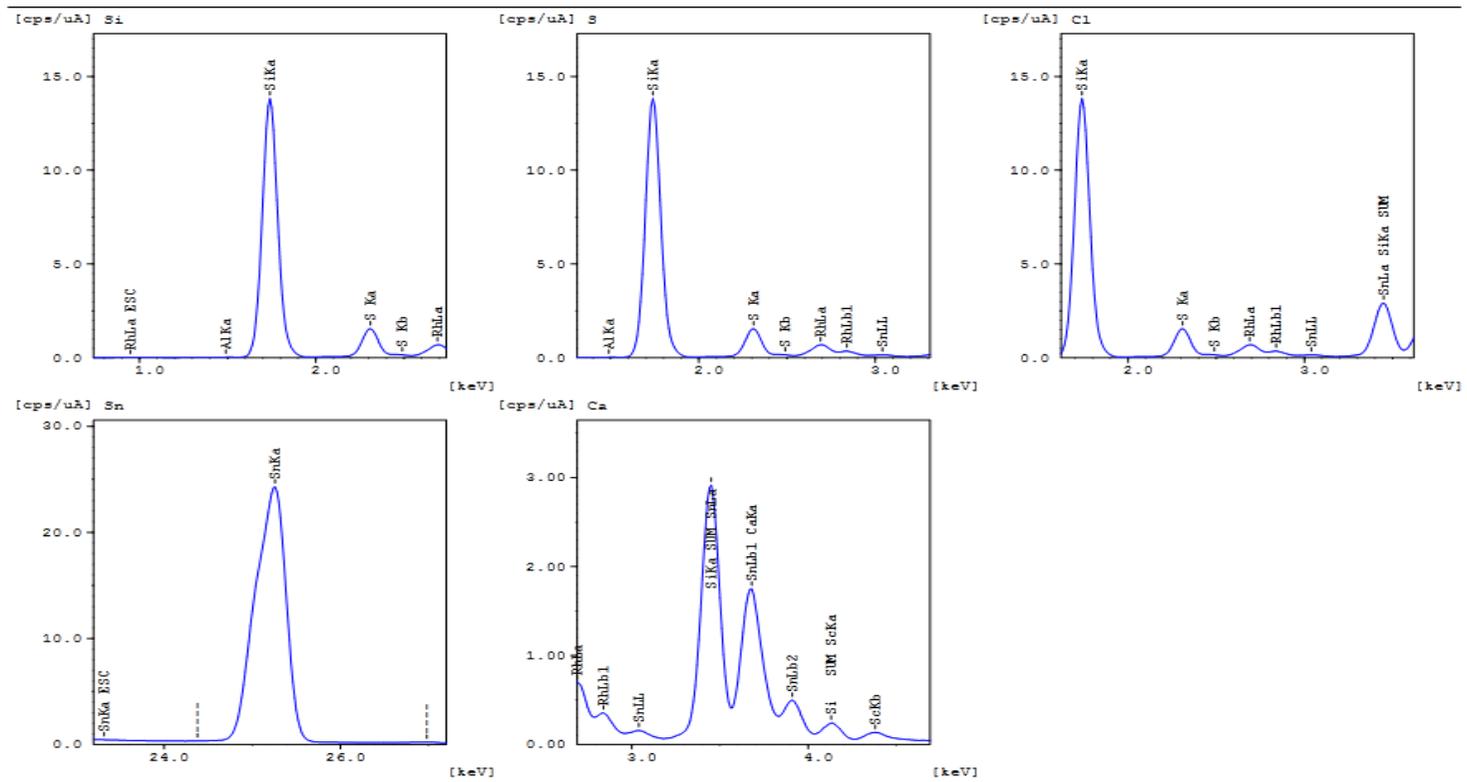
Fonte: Autora, 2019.

APÊNDICE E - Espectro de fluorescência raios-X por dispersão em energia do $\text{SiO}_2\text{-S-SnBu}_2\text{Cl}$.



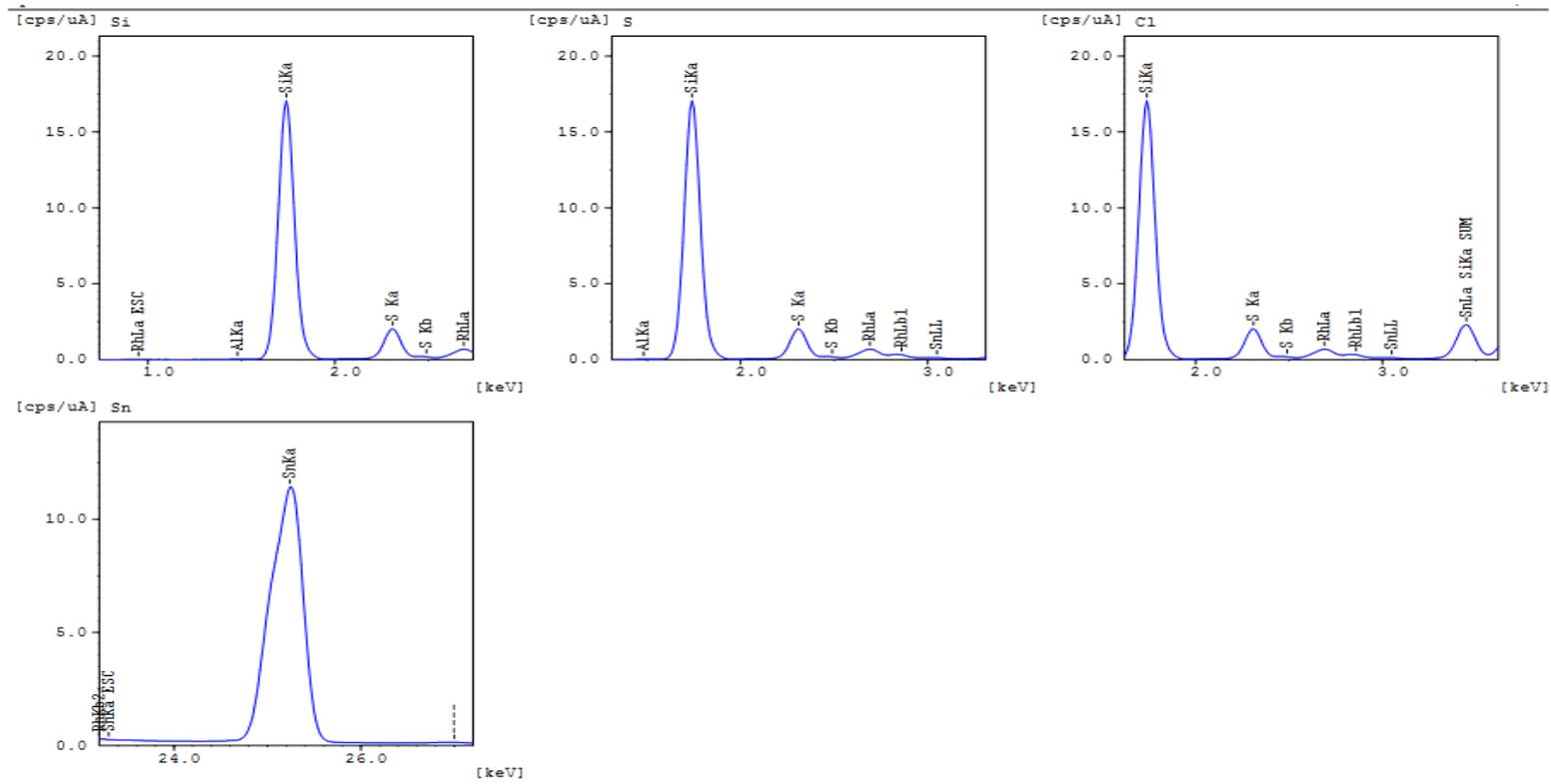
Fonte: Autora, 2019.

APÊNDICE F - Espectro de fluorescência raios-X por dispersão em energia do SiO₂-S-SnBu₂OME.



Fonte: Autora, 2019.

APÊNDICE G - Espectro de fluorescência raios-X por dispersão em energia do SiO₂-S-SnBu₃.



Fonte: Autora, 2019.