



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

DANILO ANTONIO DA SILVA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ESTANHOSILICATOS COMO
CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS.**

SÃO JOSÉ DO RIO PRETO - SP

2016

DANILO ANTONIO DA SILVA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ESTANHOSILICATOS COMO
CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS.**

Tese apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto - SP.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo Nery

SÃO JOSÉ DO RIO PRETO - SP

2016

Silva, Danilo Antonio da.

Síntese, caracterização e aplicação de estanhosilicatos como catalisadores heterogêneos para produção de biocombustíveis / Danilo Antonio da Silva -- São José do Rio Preto, 2016

178 f. : il., tabs.

Orientador: José Geraldo Nery

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Biologia molecular. 2. Biofísica. 3. Biocatálise. 4. Catálise heterogênea. 5. Zeólitos. 6. Biodiesel. 7. Ressonância magnética nuclear. I. Nery, José Geraldo. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 577.3

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

DANILO ANTONIO DA SILVA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ESTANHOSILICATOS COMO
CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS.**

Tese apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo Nery

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Geraldo Nery (Orientador)
UNESP – Campus de São José do Rio Preto
IBILCE – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

Prof. Dr. Tito José Bonagamba
USP – Universidade de São Paulo
IFSC – Instituto de Física de São Carlos

Prof. Dra. Claudia Maria Guimarães de Souza
IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
CQUIM – Centro de Química e Manufaturados

Prof. Dr. Valmir Fadel
UNESP – Campus de São José do Rio Preto
IBILCE – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

Prof. Dra. Ieda Pastre Fertoni
UNESP – Campus de São José do Rio Preto
IBILCE – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

São José do Rio Preto, 23 de junho de 2016.

**Dedico este trabalho à minha família:
Minha mãe Eliana, minha irmã Daniela e à minha querida esposa Mislaine,
que nos presenteou com nosso filho, Arthur.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço à D`us pela saúde e família.

Ao prof. Dr. José Geraldo Nery pela orientação na elaboração desse trabalho, pelo profissionalismo com que sempre conduziu nossa relação, pelo exemplo de seriedade frente à Ciência e pela experiência adquirida em sua carreira profissional, que resultou em ensinamentos aos quais tive o prazer de adquiri-los ao longo desses anos de trabalho.

Ao prof. Dr. Christian Jäger pela orientação e companheirismo durante os nove meses de convivência que tivemos no meu estágio de doutoramento-sanduíche no BAM (Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin - Germany).

Aos membros da banca examinadora pelo aceite ao convite, disponibilidade para leitura e considerações à respeito do trabalho desenvolvido nessa tese de doutoramento: prof. Dr. Tito José Bonagamba (IFSC/USP), Dra. Claudia M. G. de Souza (IPT), prof. Dr. Valmir Fadel (IBILCE/UNESP) e profa. Dra. Ieda Pastre Fertoni (IBILCE/UNESP).

Aos prof. Dr. Leandro Martins (IQ/UNESP) e prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho (FEIS/UNESP) pelas valiosas considerações feitas no exame geral de qualificação.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” por todos esses anos de formação acadêmica e profissional, ao CNPq mediante concessão de bolsas de graduação, mestrado e doutorado (doutorado proc. 142029/2012-2), à CAPES mediante concessão de bolsa CAPES-PDSE (proc. BEX 2428/15-6), à FAPESP pelo suporte financeiro (J.G.N. proc. 11/51851-5) e ao programa de pós-graduação em Biofísica Molecular do IBILCE/UNESP.

Aos meus companheiros de laboratório por todos os anos de trabalho, pelas excelentes amizades e companheirismo. Quero agradecer especialmente ao Dr. Adriano de Vasconcellos pelo auxílio nas discussões sobre imobilização enzimática e pelas análises de cromatografia gasosa, ao Dr. Alex S. Paula pelas análises de difração de raios-X e auxílio nas discussões dos resultados de catálise heterogênea, à Juliana Bergamasco Laurenti pelas análises de potencial zeta e cromatografia gasosa, ao Davi R. Ratero pelas análises de espectroscopia no Infravermelho, ao Tarcísio M. Perfecto pelo auxílio nos experimentos de imobilização enzimática, Roberto A. Luizon Filho pelo auxílio nos experimentos de atividade enzimática e aos amigos Vinícius Semenzin e Glaucia Grazielli Basso pelo apoio quando tudo teve início.

Ao Sebastian Greiser pela grande ajuda nos experimentos de RMN no Estado Sólido e pelo auxílio durante minha estadia em Berlin, ao Dr. Dietmar Pfeifer pelas discussões à respeito dos resultados de ^{119}Sn MAS NMR, à prof. Dra. Franziska Emmerling pelas

sugestões na interpretação dos dados de DRX, aos pesquisadores Carsten Prinz e Annett Zimathies pelas medidas de BET-N₂ (essas últimas cinco pessoas pertencentes ao BAM, 1.3 Structural Analysis Division), à Dra. Kerstin Scheurell e à pesquisadora Sigrid Bäßler pelas análises de medidas de acidez, ao prof. Dr. Erhard Kemnitz e seus orientandos, pesquisadores da Humboldt-Universität zu Berlin pela autorização quanto à utilização de seu laboratório para as reações de adsorção de piridina e contribuições na interpretação dos dados de acidez.

Aos pesquisadores Dr. Jefferson Bettini, Dr. Carlos Ospina, Sidnei R. Araújo e Fabiano E. Montoro do Laboratório de Microscopia Eletrônica (Laboratório Nacional de Nanotecnologia, LNNano, CNPEM) pelas análises de MEV-FEG e MET-HR, aos pesquisadores Dr. Carlos Costa e Evandro Manzoni do Laboratório de Ciência de Superfícies (Laboratório Nacional de Nanotecnologia, LNNano, CNPEM) pelas análises de MFA e SCM.

À profa. Dra. Marcia Perez dos Santos Cabrera pelas análises de potencial zeta, ao Prof. Dr. Maurício Boscolo e ao Olavo M. Perrone do Laboratório de Sucroquímica, Química Analítica e Bio-Orgânica (LSQAB/UNESP) pelas análises de TGA-DTG e ATR-FTIR, ao Dr. Fábio Rogério de Moraes do Centro Multiusuário de Inovação Biomolecular (CMIB/UNESP) pelas análises de ²⁹Si RMN no Estado Sólido, ao pesquisador Elton José de Souza da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS/UNESP) pelas análises de MEV-EDS.

Ao prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda e à Dra. Yordanka R. Cruz do Laboratório de Tecnologias Verdes (Greentec/UFRJ) pelas análises de BET-N₂ e também pelo envio das matérias-primas utilizadas nas reações de transesterificação, à empresa Fertibom pelo fornecimento dos óleos de palma refinados e residuais, à empresa Solazyme pelo fornecimento do óleo de microalgas, à empresa UBCM pelo fornecimento do óleo bruto de macaúba, à empresa Mar & Terra pelo fornecimento do óleo residual de processamento de peixes, ao frigorífico Frango Rico pelo fornecimento das gorduras residuais de aves.

Aos funcionários do Departamento de Física do IBILCE/UNESP: Paulo Salinas, Barbosa, Marcelino, Bruno, Ilva e Valéria pela amizade e auxílio nos momentos aos quais precisei, à todos os funcionários da seção de pós-graduação do IBILCE/UNESP, em especial à Silvia Emiko e Rosemar R. Carvalho Brena pelo auxílio na elaboração da documentação CAPES-PDSE, ao prof. Dr. Marinonio Lopes Cornélio pelo auxílio quanto à coordenação do programa de pós-graduação em Biofísica Molecular.

Fica aqui um agradecimento àquelas pessoas e instituições que não foram citadas, mas que contribuíram para a realização deste trabalho, minha formação pessoal e profissional.

MUITO OBRIGADO A TODOS!!!

“Para os meus orientandos entrego uma corda para que subam a montanha como alpinistas. Talvez eu seja aquele que fica na base da montanha, acompanhando-os pelo rádio e orientando a subida o quanto posso. No meio do caminho podem encontrar uma árvore, uma sombra e descansar... cuidado com o descanso... cuidado com o descanso... se descansar demais, vem o desespero. Diante do desespero vem a vontade de terminar de qualquer modo, mas como não deixo que isto ocorra, pode acontecer que ele ou ela utilize a corda para se enforcar, naquela mesma árvore que um, dois, três dias lhe deu sombra para descansar. **Mas os que chegam ao alto da montanha podem ver um mundo imenso, bonito, porém cheio de novos desafios. Podem, e devem, ver também o caminho que fizeram para chegar até lá, e ao olhar para o pé da montanha já não me enxergam mais.**”

Professor Dr. Washington L. P. de Carvalho (meados de 2008, dificulta-se a elaboração da referência para essa citação por tratar-se de mais um dos ensinamentos obtidos em uma sala de aula, muitas vezes não disponíveis nos livros didáticos e nas bases de dados).

RESUMO

O principal objetivo desse trabalho foi a síntese, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos para produção de biocombustíveis, especificamente a produção de biodiesel (ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos). Os catalisadores sintetizados consistem de materiais com estruturas cristalográficas mistas denominados estanhosilicatos. Além disso, destacam-se como objetivos específicos a obtenção de biocatalisadores compostos por lipases de *Thermomyces lanuginosus* imobilizadas nesses materiais e a sistemática caracterização desses estanhosilicatos por diferentes técnicas físico-químicas, com destaque para a espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação em torno do ângulo mágico (MAS NMR), principalmente os experimentos de correlação heteronuclear ^{29}Si - ^{119}Sn pela técnica de REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR.

A aplicação catalítica dos estanhosilicatos resultou em conversões acima de 99,5wt.% em ésteres metílicos e etílicos utilizando óleos refinados (soja, palma, milho, girassol, canola e microalgas) como matérias-primas. Além dos altos rendimentos, na transesterificação de óleo refinado de palma (*Elaeis guineensis*) foram utilizadas condições reacionais similares às aplicadas industrialmente, porém utilizando-se catalisadores homogêneos básicos no processo. Também foram obtidas altas conversões de matérias-primas residuais, com destaque para rendimentos de ésteres metílicos de 99,0wt.% e 91,2wt.% em conversões de óleos residuais de soja e palma, respectivamente; assim como conversões de 86,8wt.% e 76,5wt.% de gorduras residuais de indústrias processadoras de peixes e frangos, respectivamente.

Os estanhosilicatos sintetizados também mostraram-se ser efetivos suportes para imobilização enzimática, apresentando satisfatórias produções de ésteres etílicos mediante conversão de óleo de palma refinado (rendimentos acima de 70,0wt.% utilizando condições reacionais mais amenas quando comparadas às utilizadas nos experimentos de catálise heterogênea). Além disso, os estanhosilicatos que apresentaram as menores atividades catalíticas nas reações de transesterificação via catálise heterogênea foram os materiais que apresentaram as maiores atividades via catálise enzimática (hidrólise e transesterificação de triacilglicerídeos).

Os experimentos de ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR NMR foram aplicados com sucesso para estudo estrutural de um dos estanhosilicatos sintetizados, sendo obtidas excelentes relações entre os resultados experimentais e as simulações realizadas utilizando o software SIMPSON, principalmente pelo fato de que foram consideradas interações entre sistemas de diferentes spins e suas baixas abundâncias naturais para interpretação dos resultados obtidos.

Palavras-chave: Biodiesel. Biocatalisadores. Catálise Heterogênea. Catálise Enzimática. Estanhosilicatos. RMN no Estado Sólido. REDOR-NMR. Transesterificação. Zeólitas.

ABSTRACT

The main purpose of this work was the synthesis, characterization and application of heterogeneous catalysts for the production of biofuels, specifically the biodiesel production (fatty acid methyl and ethyl esters). The catalysts synthesized consist of materials with mixed crystallographic structures, named stannosilicates. Furthermore, stand out as specific goals of this work the synthesis of biocatalysts, which consist of fungal lipases from *Thermomyces lanuginosus* immobilized by adsorption on the stannosilicates synthesized, and the systematic characterization of these materials by different physico-chemical techniques, especially the magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy (MAS NMR), mainly by the heteronuclear correlation ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR.

The catalytic application of the stannosilicates resulted in yields above 99,5 wt.% of methyl and ethyl esters using refined oils (soybean, palm, corn, rapeseed, sunflower and microalgae) as feedstocks. In addition to the high yields, for the transesterification reaction of refined palm oil (*Elaeis guineensis*) were used similar reaction conditions to those applied industrially, but using homogeneous basic catalysts in the catalytic process. It were also obtained high conversions of residual feedstocks, specially methyl esters yields of 99,0 wt.% and 91,2 wt.% by the conversion of residual soybean and palm oils, respectively; as the yields and conversions of 86,8 wt.% and 76,5 wt.% of fish oil and poultry fat, respectively.

The stannosilicates synthesized also shown to be effective inorganic supports for enzyme immobilization, presenting satisfactory yields of ethyl esters production by the enzymatic transesterification of refined palm oil (yields above 70,0wt.% using mild conditions, compared to those used in heterogeneous catalysis experiments). Additionally, the stannosilicates which presented the lowest catalytic activities in transesterification reactions via heterogeneous catalysis were the materials with the highest catalytic activities via enzymatic catalysis (hydrolysis and transesterification reactions of triacylglycerides).

The ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR experiments were successfully applied to the structural studies and characterization for one of the stannosilicate synthesized. It were obtained excellent relations between the experimental results and the simulations, obtained using the SIMPSON software, mainly due the fact that spin-interactions were found between systems of different spins (^{29}Si and ^{119}Sn nuclei) and considering its low natural abundances for interpretation of the obtained results and simulation calculations.

Keywords: Biodiesel. Biocatalysts. Heterogeneous Catalysis. Enzymatic Catalysis. Stannosilicates. MAS NMR. REDOR-NMR. Transesterification. Zeolites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Perfil nacional para utilização de matérias-primas na produção de biodiesel, referente ao mês de fevereiro de 2016, conforme boletim da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).....	23
Figura 2 - Ilustração das unidades poliédricas que resultam na formação de uma zeólita: (a) estrutura tridimensional da zeólita Faujazit (também denominada como zeólita Y) formada por estruturas secundárias chamadas de “gaiola sodalita” que se arranjam formando um material com cavidades de dimensões moleculares; (b) estrutura das zeólitas ZSM-11 e ZSM-5 formada por unidades chamadas “pentasil”.....	29
Figura 3 - Estrutura do titanossilicato ETS-10: os átomos em rosa referem-se ao Ti com geometria octaédrica, número de coordenação 6, enquanto que as estruturas em marrom correspondem ao átomos de Si coordenados tetraedricamente. Esse arranjo estrutural possibilita que esse material possua poros e cavidades nanométricas.....	31
Figura 4 - Representação poliédrica (octaedros SnO_6 e tetraedros SiO_4) para estrutura do estanhosilicato AV-10: Si1, Si2 referem-se aos sítios de silício; Na1, Na2 são os sítios de sódio e O_w refere-se à moléculas de H_2O	33
Figura 5 - (a) Ilustração para a interação entre um par de spins S-I, quando submetido à ação de um campo magnético B_0 e (b) Formalismo para defasagem do sinal de RMN em um sistema onde há interação entre spins.....	34
Figura 6 - Sequência de pulsos utilizada em um experimento de REDOR NMR, exemplificada para o contexto dos experimentos ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR NMR realizados nessa tese, sendo que o canal observado na figura é o ^{29}Si	35
Figura 7 - Espectros de (a) ^{29}Si e (b) ^{119}Sn MAS NMR em função do tempo de evolução dipolar, obtidos nos experimentos de REDOR NMR realizados para um dos estanhosilicatos sintetizados (estanhosilicato II).	36
Figura 8 - Curvas para experimentos de REDOR NMR em função do ângulo entre pares de spins (sistema SI_2).	36
Figura 9 - Reação reversível (esterificação e hidrólise) envolvendo um ácido carboxílico (ácido graxo) na presença de um álcool de cadeia curta, resultando na formação de éster e água.....	39
Figura 10 - Reação global de transesterificação de triacilglicerídeos via rota metílica.	40
Figura 11 - Transesterificação para produção de biodiesel, realizada em etapas consecutivas e reversíveis.....	40
Figura 12 - Potencialidade das regiões brasileiras para a produção de matérias-primas (culturas de oleaginosas e gorduras de origem animal) que podem ser utilizadas na produção de biodiesel em escala industrial.	41
Figura 13 - Frutos obtidos de diferentes palmáceas nativas utilizadas para produção de biodiesel: (a) dendê (<i>Elaeis guineensis</i>) e (b) macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>).	43
Figura 14 - Mecanismos catalíticos para formação de ésteres mediante reações de transesterificação realizados pelos catalisadores homogêneos (a) ácidos e (b) básicos.	47
Figura 15 - Diagrama simplificado para produção de biodiesel em escala industrial utilizando catalisadores homogêneos básicos: embora ocorra em curtos tempos de reação com altas conversões, a grande desvantagem desse tipo de processo é a necessidade de matérias-primas	

com baixa quantidade de ácidos graxos livres, diversas etapas de neutralização e tratamento dos resíduos gerados no processo.....	48
Figura 16 - Formação de íons metóxido (CH_3O^-) na catálise homogênea básica.	48
Figura 17 - Diagrama simplificado para produção de biodiesel em escala industrial utilizando catalisadores homogêneos ácidos: a grande vantagem desse tipo de processo, quando comparado à catálise homogênea básica, é a possibilidade de utilização de matérias-primas com baixo valor agregado.....	49
Figura 18 - Mecanismo de reação de transesterificação para conversão de triacilglicerídeos em ésteres metílicos utilizando CaO (óxido de cálcio) como catalisador heterogêneo básico..	50
Figura 19 - Mecanismo proposto para transesterificação realizada por catalisadores ácidos de Lewis. Nessa reação são utilizados sais metálicos à base de estanho como catalisadores heterogêneos.	51
Figura 20 - Processo simplificado para um sistema de catálise heterogênea para produção de biodiesel.....	52
Figura 21 - Processo simplificado para sistema de catálise heterogênea na empresa Agropalma (Belém-PA).....	53
Figura 22 - Esquema ilustrativo da estrutura de lipases: (a) estrutura secundária do polipeptídeo produzido pelo fungo <i>Rhizomucor miehei</i> , composta por α/β -hidrolases de estruturas dobradas. Os cilindros indicam estruturas de α -hélices enquanto as setas mostram estruturas do tipo folha- β . Na figura inferior, está indicada a posição dos três resíduos catalíticos N (Ser-Cys-Asp). (b) Representação da molécula da lipase derivada do fungo <i>Thermomyces (Humicola) lanuginosa</i> : a parte N-terminal da molécula, em azul, consiste da região hidrofóbica; a α -hélice central é representada em branco, enquanto que a região hidrofílica composta por folhas- β , em verde, representa a região hidrofílica. O <i>lid</i> , que consiste de uma “tampa” contendo uma α -hélice anfifílica representada em rosa, protege o sítio ativo da lipase composto pelos aminoácidos Asp-His-Ser.	55
Figura 23 - Mecanismo catalítico realizado pelas lipases triacilglicerídicas em reações de transesterificação.	57
Figura 24 - Classificação básica dos processos de imobilização enzimática.	58
Figura 25 - Ilustração do sistema utilizado e condições reacionais para síntese hidrotérmica dos estanhosilicatos.	62
Figura 26 - Exemplo de curvas teóricas obtidas para as distâncias interatômicas entre Si-Sn-Sn (sistema SI_2).	65
Figura 27 - Padrão de difração de raios-X para os diferentes estanhosilicatos sintetizados, conforme composição de gel e fonte de estanho utilizados nas sínteses hidrotérmicas (informações mostradas nas tabelas 4 e 5).	67
Figura 28 - Resultados de transmitância na região do infravermelho (FTIR) para os estanhosilicatos, conforme composição de gel e fonte de estanho (resultados apresentados nas regiões $400\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ e $1800\text{-}4000\text{cm}^{-1}$).	70
Figura 29 - Resultados obtidos para análise termogravimétrica TGA-DTG (curvas apresentadas em preto e azul, respectivamente) dos estanhosilicatos II, IV (composição do gel: $1\text{-}2\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$) além resultados obtidos para os estanhosilicatos V, VII, VIII (composição do gel: $1\text{-}2\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:10\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$) e estanhosilicato X (composição do gel utilizado na síntese hidrotérmica: $5\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:10\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$).	73

- Figura 30** - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para todos os estanhosilicatos sintetizados, conforme composição de gel mostradas na tabela 5 e resultados para área superficial apresentados na tabela 7. 75
- Figura 31** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os estanhosilicatos sintetizados conforme procedimentos descritos na literatura (CORCORAN et al., 1992): **(a)** I, **(b)** II, **(c)** III e **(d)** IV. 77
- Figura 32** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os estanhosilicatos sintetizados com composições gel diferentes das relatadas na literatura: **(a)** V, **(b)** VI, **(c)** VII e **(d)** VIII. 78
- Figura 33** - Microscopia força atômica (MFA) do estanhosilicato VI utilizando diferentes técnicas: **(a)** imagem obtida por contraste de fase; **(b)** imagem de condutividade superficial (Scanning Capacitance Microscopy: contraste na imagem é obtido devido à uma carga superficial induzida pelo cristal piezoelétrico do microscópio). 79
- Figura 34** - Microscopia de força atômica para os estanhosilicatos **(a.1, a.2)** VI e **(b.1, b.2)** VIII obtidas utilizando diferentes magnificações: observa-se a formação de agregados de partículas esféricas com tamanhos inferiores à 100nm para ambos os estanhosilicatos (morfologia irregular para as partículas obtidas na síntese do estanhosilicato VIII enquanto partículas com morfologia mais definida foram obtidas para o estanhosilicato VI). 79
- Figura 35** - Imagens de MEV para os estanhosilicato IX e X, materiais que foram sintetizados conforme procedimentos reportados por Corcoran et al., 1992: **(a)** e **(b)** Estanhosilicato IX; **(c)** e **(d)** Estanhosilicato X; **(c.1)** e **(c.2)** Nas imagens de campo claro e campo escuro obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo transmissão (STEM, Scanning Transmission Electron Microscope) utilizando feixes de elétrons de 20KV fica evidente o tamanho das partículas sintetizadas (partículas com dimensões entre 200nm-300nm de diâmetro). 80
- Figura 36** - **(a)** Padrão de difração de raios-X e **(b)** Espectros de FTIR ($400-1800\text{cm}^{-1}$) para o estanhosilicato II ($1\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$; fonte de estanho = Sn^{4+}) sintetizado com diferentes tempos de síntese hidrotérmica. 81
- Figura 37** - Resultados para análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o estanhosilicato II sintetizado com diferentes tempos de síntese hidrotérmica: **(a)** 4 dias, **(b)** 16 dias e **(c)** 24 dias de cristalização. 81
- Figura 38** - **(a)** Padrão de difração de raios-X e **(b)** Espectros de FTIR ($1800-400\text{cm}^{-1}$ e $4000-1800\text{cm}^{-1}$) para o estanhosilicato IX ($5\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:10\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$; estanho = Sn^{4+}) sintetizado com diferentes tempos de síntese. 82
- Figura 39** - Imagens de MEV para o estanhosilicato IX: **(a)** 7 dias, **(b)** 21 dias e **(c)** 42 dias de cristalização. 82
- Figura 40** - Espectros de ^{23}Na MAS NMR obtidos para os estanhosilicatos I e II. Condições experimentais para aquisição dos espectros: duração do pulso p1 (pulso 90°) = $3,5\mu\text{s}$, potência p1 = 9dB, delay time = 20s, número de aquisições = 64, frequência MAS spinning = 25kHz, probe (dual) = 2,5mm, referência NaCl = -7,3ppm. 83
- Figura 41** - Espectros de ^{23}Na MAS NMR obtidos para os estanhosilicatos III e IV (condições experimentais para aquisição dos espectros foram as mesmas utilizadas para os estanhosilicatos I e II, descritas na figura 40). 84
- Figura 42** - Espectros de ^{23}Na MAS NMR obtidos para os estanhosilicatos IX e X (condições experimentais para aquisição dos espectros foram as mesmas utilizadas para os estanhosilicatos I e II, descritas na figura 40). 85

- Figura 43** - Possíveis distribuições e vizinhanças do núcleo de silício na estrutura de uma zeólita: para os estanhosilicatos sintetizados, há substituição dos átomos de Al por átomos de Sn na rede cristalográfica. 87
- Figura 44** - Espectros de ^{29}Si MAS NMR para os estanhosilicatos II-4dias e II-24dias. Condições para aquisição: duração do pulso p1 (pulso 90°) = $7,7\mu\text{s}$, potência p1 = -1dB, tempo de repetição = 600s, número de aquisições = 32, frequência MAS = 6,5kHz, probe (dual channel) = 7mm, referência Caolin = -91,5ppm. 88
- Figura 45** - Espectros de ^{29}Si MAS NMR para os dos estanhosilicatos III e IV. Os espectros em preto, na parte superior, referem-se aos resultados obtidos para os experimentos de ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR. Condições para aquisição dos espectros de ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR: duração do pulso p3 (pulso 90° aplicado no ^1H) = $6,5\mu\text{s}$, potência p3 = 4dB, tempo contato ^1H - ^{29}Si = 8ms, tempo de repetição = 3s, número de aquisições = 64. 89
- Figura 46** - Espectro de ^1H MAS NMR obtido para o estanhosilicato IX (*spinning sidebands, condições experimentais para aquisição do espectro: duração do pulso p1 (pulso 90°) = $7,0\mu\text{s}$, potência p1 = 4dB, tempo de repetição = 2s, número de aquisições = 256, frequência MAS = 6,5kHz, probe (dual channel) = 7mm). 90
- Figura 47** - Espectro de ^1H MAS NMR obtido para o estanhosilicato III (*spinning sidebands, condições para aquisição dos espectros foram as mesmas utilizadas para o estanhosilicatos IX, número de aquisições = 16). 91
- Figura 48** - Espectro de ^1H - ^{29}Si WISE NMR (^1H Wideline Separation) obtido para o estanhosilicato III. Condições experimentais: tempo contato ^1H - ^{29}Si = 8ms, tempo de repetição = 3s, número de aquisições = 256. 91
- Figura 49** - Espectros de ^{29}Si MAS NMR obtidos para os estanhosilicatos V e VI (condições experimentais para aquisição dos espectros foram as mesmas utilizadas para o estanhosilicatos IX, descritas na figura 50). 92
- Figura 50** - Espectros de ^{29}Si MAS NMR e ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR para o estanhosilicato IX. Condições para os experimentos de ^{29}Si MAS NMR: duração do pulso p1 (pulso 90°) = $7,7\mu\text{s}$, potência p1 = -4dB, tempo de repetição = 900s, número de aquisições = 64, MAS = 6,5kHz, probe (dual) = 7mm. Condições para aquisição do espectro de ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR: duração do pulso p3 (pulso 90° aplicado no ^1H) = $6,5\mu\text{s}$, tempo contato ^1H - ^{29}Si = 2ms, tempo de repetição = 3s, número de aquisições = 2048, referência Caolin = -91,5ppm. 93
- Figura 51** - Espectros de ^{29}Si MAS NMR e ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR para o estanhosilicato X (condições para aquisição dos espectros foram as mesmas utilizadas para o estanhosilicatos IX, descritas na figura 50). 94
- Figura 52** - Espectros de ^{29}Si MAS NMR obtidos para o estanhosilicato IX sintetizado com diferentes tempos de cristalização (2d, 7d, 21d e 42 dias de síntese hidrotérmica) e temperatura constante = 200°C 95
- Figura 53** - Espectros de ^{119}Sn MAS NMR para os materiais SnS, SnS₂ e Sn₂S₃. 96
- Figura 54** - Espectros de ^{119}Sn MAS NMR para os estanhosilicatos II e VI (*spinning sidebands). Condições experimentais: duração pulso p1 (pulso 90°) = $3\mu\text{s}$, potência = -3dB, tempo de repetição = 600s, número de aquisições = 64, frequência MAS = 12,5kHz, probe (triple channel) = 4mm, referência SnO₂ = -604ppm. 97
- Figura 55** - Espectros de ^{119}Sn MAS NMR dos estanhosilicatos III, IV, IX e X (*spinning sidebands, condições experimentais para aquisição dos espectros foram as mesmas utilizadas para os estanhosilicatos II e VI). 97

Figura 56 - Espectros de ^1H - ^{119}Sn WISE NMR (^1H Wideline Separation) dos estanhosilicatos (a) III e (b) IV. Condições experimentais: tempo contato ^1H - ^{29}Si = 4ms, tempo repetição = 3s, número de aquisições = 256.	98
Figura 57 - Espectros de ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR NMR: resultados para diferenças $\Delta S = S_0 - S$ em função de $N\text{Tr} = (n + 1) \times \text{Tr}$	99
Figura 58 - Resultados para experimentos de ^1H - ^{29}Si e ^1H - ^{119}Sn REDOR NMR para o estanhosilicato II.....	101
Figura 59 - Resultados para os experimentos de ^{29}Si - ^{119}Sn e ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR NMR para o estanhosilicato II.....	101
Figura 60 - Resultados experimentais (pontos em preto) e simulações para as curvas de ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR NMR considerando o sistema de dois-spins (resultados referentes ao sítio com deslocamento químico $\text{Si1} = -88,7\text{ppm}$).....	104
Figura 61 - Resultados experimentais (pontos em preto) e simulações teóricas para as curvas de ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR NMR considerando o sistema de três-spins, obtidas utilizando o software SIMPSON referente ao sítio de ^{29}Si do estanhosilicato II ($\text{Si1} = -88,7\text{ppm}$): (a) Simulações para o sítio $\text{Si1} = -88,7\text{ppm}$ enquanto em (b) foram apresentados os dados experimentais e as simulações para as curvas de ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR NMR.	105
Figura 62 - Resultados experimentais (pontos em preto) e simulações teóricas para as curvas de ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR NMR considerando a soma 2 + 3spins (conforme quantidade de átomos de estanho) obtidas utilizando o software SIMPSON referente ao sítio de ^{29}Si do estanhosilicato II ($\text{Si1} = -88,7\text{ppm}$).	106
Figura 63 - (a) Resultados experimentais (pontos em preto) e simulações para as curvas de ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR considerando sistema de dois-spins, obtidas utilizando o software SIMPSON referente ao sítio de ^{29}Si do estanhosilicato II ($\text{Si2} = -87,0\text{ppm}$) e (b) resultados e simulações apresentadas para valores de $N\text{TR} \leq 0,02\text{s}$	107
Figura 64 - Resultados experimentais (pontos em preto) e simulações teóricas para as curvas de ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR NMR considerando a soma 2 + 3spins, obtidas utilizando o software SIMPSON referente ao sítio de ^{29}Si do estanhosilicato II ($\text{Si2} = -87,0\text{ppm}$) e (b) resultados e simulações apresentadas para valores de $N\text{TR} \leq 0,02\text{s}$	108
Figura 65 - Resultados experimentais (pontos em preto) e simulações teóricas para as curvas de ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR NMR considerando o sistema de dois-spins referente ao sítio de ^{119}Sn do estanhosilicato II ($\text{Sn} = -706,0\text{ppm}$).	109
Figura 66 - Resultados experimentais (pontos em preto) e simulações teóricas para as curvas de ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR NMR considerando o sistema de três-spins, obtidas utilizando o software SIMPSON referente ao sítio de ^{119}Sn do estanhosilicato II ($\text{Sn} = -706,0\text{ppm}$): (a) Simulações para o sítio de $\text{Sn} = -706,0\text{ppm}$ enquanto em (b) foram apresentados os dados experimentais e as simulações para as curvas de ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR NMR.	110
Figura 67 - (a) Resultados experimentais (pontos em preto) e simulações teóricas para as curvas de ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR NMR considerando a soma 2 + 3spins obtidas utilizando o software SIMPSON referente ao sítio de ^{119}Sn do estanhosilicato II ($\text{Sn} = -706,0\text{ppm}$) e (b) resultados e simulações apresentadas para valores de $N\text{TR} \leq 0,01\text{s}$	111
Figura 68 - (a) Esquema do aparato experimental utilizado nas reações de transesterificação em pressão atmosférica, (b) Aparato utilizado nas reações com alta pressão e temperatura reacionais e (c) Detalhe do reator da Parr Company, modelo 4575A, utilizado nas reações simultâneas de esterificação e transesterificação.....	115

- Figura 69** - Acidez superficial (sítios de Brønsted e/ou Lewis) dos estanhosilicatos obtidas pelas seguintes técnicas: **(a)** espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) utilizando a molécula de piridina como sonda (absorbância da molécula de piridina adsorvida nos estanhosilicatos III, IX e X). Os espectros mostrados referem-se à subtração dos resultados obtidos para os materiais após e antes a adsorção de piridina; **(b)** resultado para dessorção programada de amônia (TPD-NH₃) obtido para o estanhosilicato IX. 118
- Figura 70** - Matéria-primas, ésteres metílicos e glicerol obtidos nas diferentes reações catalíticas (legenda para a figura: índice 1 = óleo/gordura, 2 = ésteres metílicos e 3 = glicerol): A = óleo de microalgas, B = óleo de soja refinado, C = óleo de palma refinado, D = óleo de soja residual, E = óleo de soja não-refinado, F = ácido oleico, G = óleo de palma não-refinado, H = óleo de palma macaúba não-refinado, I = óleo residual de frango, J = óleo residual de peixe, K = gordura residual suína e L = gordura/sebo residual bovina..... 124
- Figura 71** - Reutilização do estanhosilicato IX após vários ciclos de transesterificação de óleo de soja (*Glycine max*) refinado via rota metílica. Foram testadas duas condições de pré-tratamento do catalisador: **(1)** estanhosilicato IX é utilizado sem calcinação prévia e **(2)** após ser submetido por uma calcinação à 500°C durante 6h (taxa de aquecimento = 2°C/min, atmosfera = ar). Condições experimentais para reação de transesterificação: temperatura = 100°C, tempo de reação = 6h, razão molar óleo:álcool inicial = 1:50, catalisador = 3% referente à massa de óleo, reações realizadas à pressão atmosférica). 125
- Figura 72** - Resultados para **(a)** Padrão de DRX e **(b)** Espectro de FTIR para o estanhosilicato IX antes e após sua utilização em uma reação de transesterificação de óleo refinado de soja (*Glycine max*) via rota metílica. 126
- Figura 73** - Resultados para reutilização do estanhosilicato IX após vários ciclos de reações simultâneas de esterificação e transesterificação de óleo de soja residual (pós-fritura, obtido em restaurantes) via rota metílica. O estanhosilicato IX foi utilizado após ser submetido por uma calcinação à 500°C durante 6 horas. Condições de reação catalítica: temperatura = 150°C, tempo de reação = 6h, razão molar óleo:álcool inicial = 1:50, quantidade de catalisador = 3% de catalisador referente à massa de óleo, pressão reacional = 8-10 bar). 127
- Figura 74** - Resultados para **(a)** DRX e **(b)** FTIR (400-1800cm⁻¹ e 1800-4000cm⁻¹) para o estanhosilicato IV (quantidade percentual de níquel = 4,5 ± 0,1%) antes e após os experimentos de troca iônica com Ni²⁺. 133
- Figura 75** - Comparação entre os valores obtidos para potencial zeta dos estanhosilicatos antes e após os experimentos de troca iônica com Ni²⁺ (gráficos apresentados nas cores preto e cinza, respectivamente). 134
- Figura 76** - Comparação entre a quantidade percentual de lipase de *Thermomyces lanuginosus* imobilizada nos estanhosilicatos puros e nos materiais após troca iônica com Ni²⁺. 135
- Figura 77** - Superfície de potencial eletrostático para a lipase de *Thermomyces lanuginosus*, conforme informações obtidas no *Protein Data Bank* e simulações utilizando o software PYMOL (a elipse tracejada mostra a localização da “lid” que protege o sítio ativo dessa lipase triacilglicerídica). 136
- Figura 78** - Resultados para análise de microscopia de força atômica para o estanhosilicato VI-puro: **(a)** imagem de contraste por amplitude, **(b)** imagem de contraste por fase e **(c)** condutividade superficial do material. As imagens foram obtidas em diferentes magnificações (índices 1: escala = 100nm e índice 2: escala = 50nm). 139

Figura 79 - Resultados para microscopia de força atômica do complexo estanhosilicato VI-puro-lípase: (a) imagem de contraste por amplitude, (b) imagem de contraste por fase e (c) condutividade superficial. As imagens foram obtidas em diferentes magnificações (índices 1: escala = 100nm e índice 2: escala = 50nm).....	139
Figura 80 - Comparação entre os valores obtidos para produção de ésteres etílicos mediante transesterificação de óleo de palma (<i>Elaeis guineensis</i>) refinado utilizando reações de catálise enzimática (os biocatalisadores utilizados foram os complexos estanhosilicatos-Ni ²⁺ -lipases) e catálise heterogênea (catalisadores heterogêneos foram os estanhosilicatos sintetizados, conforme resultados descritos no capítulo anterior).....	142
Figura 81 - Resultados para os experimentos de ²⁹ Si- ¹¹⁹ Sn REDOR NMR, referente aos sítios de silício, dos estanhosilicatos II e III (deslocamentos químicos foram apresentados na figura).	146
Figura 82 - Resultados para os experimentos de ²⁹ Si- ¹¹⁹ Sn REDOR, referente ao sítio de estanho, para o estanhosilicato II ($\delta = -706,0\text{ppm}$) e estanhosilicato III ($\delta = -687,5\text{ppm}$)...	147
Figura 83 - Resultados obtidos para os experimentos de ¹¹⁹ Sn- ²⁹ Si REDOR NMR, referente aos sítios de silício e estanho, para o estanhosilicato III (deslocamentos químicos foram apresentados na figura).....	147
Figura 84 - Padrão de DRX dos estanhosilicatos I, II, V e VI antes e após serem submetidos aos experimentos de calcinação (atmosfera = ar, temperatura = 900°C) por diferentes tempos de reação = 2h, 6h e 12h (materiais obtidos foram chamados de estanhosilicatos I-A, II-A, V-A e VI-A = “A” após calcinação).....	148
Figura 85 - Resultados para microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos estanhosilicatos obtidos após realização do estudo de estabilidade térmica (estanhosilicatos submetidos à procedimentos de calcinação, 900°C por 2h): (a) I-A, (b) II-A, (c) III-A, (d) IV-A, (e) V-A, (f) VI-A, (g) VII-A, (h) VIII-A, (i) IX-A e (j) X-A.	149
Figura 86 - Espectros de ¹ H MAS NMR dos materiais III, III-A, IX e IX-A (III-A e IX-A após calcinação).....	149
Figura 87 - Padrão de DRX dos estanhosilicatos III e IX após serem submetidos à calcinação em atmosfera = ar à temperatura de 900°C-2h (materiais obtidos foram chamados de estanhosilicato III-A e estanhosilicato IX-A).	150
Figura 88 - Espectros de ²⁹ Si MAS NMR dos materiais III, III-A, IX e IX-A (III-A e IX-A após calcinação).....	150
Figura 89 - Microscopia eletrônica de varredura dos estanhosilicatos (a) IX e (b) IX-A....	151
Figura 90 - Resultados obtidos para o estanhosilicato IX-A por microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (MET-HR) utilizando diferentes magnificações: trata-se de um resultado característico de um material policristalino, conforme difratograma mostrado no inset 1, obtido mediante transformada de Fourier da imagem apresentada também no inset 1; nos insets 2, 3, 4 e 5 são mostradas ampliações de quatro regiões apresentadas no inset 1, também com os respectivos difratogramas obtidos.	151
Figura 91 - Recibo de peticionamento eletrônico (página 1/2) para depósito de pedido de patente realizado pela Agência de Inovação da UNESP (AUIN) junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI).	162
Figura 92 - Recibo de peticionamento eletrônico (página 2/2) para depósito de pedido de patente realizado pela Agência de Inovação da UNESP (AUIN) junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI).	163

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reduções percentuais das emissões de poluentes devido à incorporação de biodiesel ao petrodiesel como fonte de combustível (LOTERO et al., 2005).....	38
Tabela 2 - Principais ácidos graxos que compõem diferentes matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (ISSARIYAKUL et al., 2014; GEORGOGIANNI et al., 2009; GOODRUM et al., 2003; LOTERO et al., 2005).....	42
Tabela 3 - Propriedades de ésteres metílicos obtidos a partir da utilização de diferentes matérias-primas no processo de produção do biodiesel (SINGH et al., 2010; LEUNG et al., 2010).....	43
Tabela 4 - Resumo dos procedimentos realizados para síntese dos estanhosilicatos I-X, conforme fonte de estanho e composição do gel utilizada no preparo das amostras (temperature de síntese hidrotérmica = 200°C).	61
Tabela 5 - Composição química de gel utilizada, tempo de síntese, quantidade em massa (rendimento da síntese) e respectivos produtos obtidos na síntese dos estanhosilicatos (conforme resultados relatados na literatura).	66
Tabela 6 - Padrão DRX para os estanhosilicatos II, IV e X que possuem resultados similares aos relatados por CORCORAN et al., 1992 e apresentam diferenças devido à composição do gel precursor utilizada na síntese.....	68
Tabela 7 - Composição percentual atômica determinada pela técnica de EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X) além dos resultados para área superficial e volume de microporos dos estanhosilicatos.	74
Tabela 8 - Resultados para os deslocamentos químicos do núcleo de ^{29}Si , após deconvolução dos espectros de ^{29}Si MAS NMR, obtidos para todos os estanhosilicatos (deslocamento químicos para caolin, $\delta = -91,5\text{ppm}$ utilizado como referência).	86
Tabela 9 - Percentual de ácidos graxos livres (wt.%) e índice de acidez (mg KOH/g) para as diferentes fontes de matéria-prima lipídica utilizadas nas reações catalíticas para produção de biodiesel (ésteres metílicos e etílicos).	113
Tabela 10 - Resultados para transesterificação dos óleos de palma (<i>Elaeis guineensis</i>) e soja (<i>Glycine max</i>) via rotas metílica e etílica (condições experimentais: temperatura = 100°C, tempo de reação = 12h, razão molar óleo:álcool inicial = 1:50, quantidade de catalisador = 3% de catalisador referente à massa de óleo).	117
Tabela 11 - Resultados para transesterificação dos óleos refinados de milho (<i>Zea mays</i>), canola (<i>Brassica napus</i>), girassol (<i>Helianthus annuus</i>) e microalgas (condições experimentais: catalisador = estanhosilicato IX, temperatura = 100°C, razão molar óleo:álcool = 1:50, tempo de reação = 12h, quantidade de catalisador = 3% referente à massa de óleo).....	118
Tabela 12 - Variação nas condições experimentais de transesterificação de óleo refinado de palma (<i>Elaeis guineensis</i>) via rotas metílica e etílica (condições experimentais: catalisadores utilizados = estanhosilicatos IX e X, quantidade de catalisador = 3% referente à massa de óleo).	121
Tabela 13 - Reações de transesterificação utilizando o estanhosilicato IX, óleo refinado de palma (<i>Elaeis guineensis</i>) e álcool metílico, com as seguintes condições reacionais: temperatura = 60°C, razão molar óleo:álcool = 1:20 e tempo de reação = 90min.	122

Tabela 14 - Reações de esterificação de ácidos graxos, esterificação e transesterificação simultâneas utilizando óleos não-refinados, residuais e gorduras de origem animal via rotas metílica e etílica (condições experimentais: catalisador = estanhosilicato IX, temperatura reacional = 150°C, razão óleo:álcool inicial = 1:50, tempo de reação = 6h, quantidade de catalisador = 3% referente à massa de óleo, reações feitas em reator de alta pressão). 123

Tabela 15 - Resultados obtidos para quantidade de enzima imobilizada e atividade enzimática para reações de hidrólise dos biocatalisadores compostos por lipases de *Thermomyces Lanuginosus* imobilizadas no estanhosilicato IX-Ni²⁺: estudo de influência da concentração e fonte de Ni²⁺ no processo de troca iônica (condições experimentais de troca iônica: tempo de reação = 24h e temperatura = 80°C). 131

Tabela 16 - Resultados obtidos para quantidade de enzima imobilizada e atividade enzimática para reações de hidrólise dos biocatalisadores compostos por lipases de *Thermomyces Lanuginosus* imobilizadas no estanhosilicato IX-Ni²⁺: influência do tempo de reação no processo de troca iônica (condições experimentais de troca iônica: solução com concentração e fonte de Ni²⁺ = 0,5M e NiSO₄·6H₂O, temperatura = 80°C). 132

Tabela 17 - Resultados para potencial zeta (antes e após os experimentos de troca iônica) e quantidade de Ni²⁺ (composição percentual atômica) dos estanhosilicatos aplicados como suportes para imobilização enzimática. 133

Tabela 18 - Resultados para quantidade de lipase de *Thermomyces lanuginosus* imobilizada nos estanhosilicatos puros e nos materiais após troca iônica com Ni²⁺. Para cada um dos biocatalisadores sintetizados, também são apresentados os valores obtidos para atividade enzimática em reações de hidrólise. 135

Tabela 19 - Resultados para transesterificação de óleo de palma (*Elaeis guinensis*) refinado utilizando os biocatalisadores obtidos após experimentos de troca iônica com Ni²⁺ (condições experimentais de transesterificação: temperatura = 40 ± 2°C, tempo de reação = 48h, razão molar óleo:álcool = 1:4, quantidade de catalisador = 5% referente à massa de óleo). 141

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASB	Albumina de Soro Bovino
AUIN	Agência UNESP de Inovação
BET	Brunauer–Emmett–Teller
CIF	Crystallographic Information File
CPMAS NMR	Cross-Polarization MAS NMR
DRX	Difração de raios-X
DTG	Derivative Thermogravimetric Graphic
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X
ETS	Engelhard Titanosilicate
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
INPI	Instituto Nacional de Propriedade Industrial
MAS NMR	Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET-HR	Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução
MFA	Microscopia de Força Atômica
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PDB	Protein Data Bank
REDOR	Rotational-Echo Double-Resonance
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SCM	Scanning Capacitance Microscopy
SDA	Structure Directing Agents
TGA	Thermogravimetric Analysis
TPD	Temperature Programmed Desorption
WISE NMR	¹ H Wideline-Separation NMR
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS.....	22
1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	28
1.1. ZEÓLITAS, ALUMINOSILICATOS E ESTANHOSILICATOS	28
1.1.1. Zeólitas e aluminosilicatos: propriedades físico-químicas e aplicações	28
1.1.2. Materiais inorgânicos com estruturas cristalográficas mistas	30
1.1.3. Estanhosilicatos: materiais com unidades cristalográficas formadas por $\text{SiO}_4\text{-SnO}_6$	32
1.1.4. Ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação em torno do ângulo mágico: fundamentos da técnica de REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR.....	34
2. CATÁLISE HETEROGÊNEA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	37
2.1. Biodiesel: definição e características.....	37
2.1.1. Vantagens e desvantagens do biodiesel.....	37
2.2. Reações de esterificação e transesterificação para produção de biodiesel	39
2.3. Matérias-primas para produção de biodiesel	41
2.3.1. Óleos vegetais para a produção de biodiesel	41
2.3.2. Óleos residuais, não-comestíveis e gorduras para a produção de biodiesel	44
2.3.3. Álcoois de baixa massa molecular para produção de biodiesel.....	45
2.4. Catalisadores para produção de biodiesel.....	46
2.4.1. Catalisadores homogêneos para produção de biodiesel	46
2.4.2. Catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel.....	50
2.4.2.1. Literatura patentária relacionada à aplicação de catalisadores heterogêneos em processos para produção de biodiesel.....	53
2.4.3. Catalisadores enzimáticos e biocatalisadores para produção de biodiesel	54
2.4.3.1. Lipases triacilglicerídicas para produção de biodiesel	54
2.4.3.2. Mecanismos catalíticos das lipases e processos de imobilização enzimática	56
3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ESTANHOSILICATOS	59
3.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.1.1. Síntese dos estanhosilicatos: variações na composição de gel, fonte de estanho e tempo de síntese hidrotérmica	59
3.1.1.1. Síntese dos estanhosilicatos I, III, V, VII e IX (fonte de Estanho: Sn^{2+})	59
3.1.1.2. Síntese dos estanhosilicatos II, IV, VI, VIII e X (fonte de Estanho: Sn^{4+})	60
3.1.2. Caracterização físico-química dos estanhosilicatos utilizando as técnicas de DRX, FTIR, TGA-DTG, BET- N_2 , EDS, MEV e MFA	62
3.1.3. Caracterização dos estanhosilicatos utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear do estado sólido com rotação em torno do ângulo mágico (MAS NMR)	63
3.1.3.1 Simulação dos resultados de REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR utilizando o software SIMPSON: estudo para o estanhosilicato II	64
3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66

3.2.1. Caracterização físico-química dos estanhosilicatos sintetizados utilizando as técnicas de DRX, FTIR, TGA-DTG, EDS, BET-N ₂ , MEV e MFA: variação na composição de gel e fonte de estanho na síntese hidrotérmica dos estanhosilicatos	66
3.2.1.1. Difração de Raios-X de materiais policristalinos (DRX)	66
3.2.1.2. Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	69
3.2.1.3. Análise termogravimétrica (TGA-DTG)	72
3.2.1.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	73
3.2.1.5. Área superficial determinada por adsorção-dessorção de N ₂ (BET-N ₂)	74
3.2.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Força Atômica (MFA)	76
3.2.2. Influência do tempo de síntese hidrotérmica na estrutura dos materiais sintetizados: estudo para os estanhosilicatos II e IX	81
3.2.3. Caracterização dos estanhosilicatos utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação em torno do ângulo mágico (MAS NMR)	83
3.2.3.1. Caracterização dos estanhosilicatos por experimentos de ²³ Na MAS NMR	83
3.2.3.2. Caracterização dos estanhosilicatos por ¹ H, ²⁹ Si e ¹ H- ²⁹ Si MAS NMR	86
3.2.3.3. Caracterização dos estanhosilicatos por experimentos de ¹¹⁹ Sn MAS NMR	96
3.2.3.4. Experimentos de correlação heteronuclear ²⁹ Si- ¹¹⁹ Sn pela técnica de REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR: estudo para o estanhosilicato II	99
4. APLICAÇÃO DOS ESTANHOSILICATOS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO	112
4.1. MATERIAIS E MÉTODOS	112
4.1.1. Reações para produção de biodiesel (ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos)....	112
4.1.1.1. Matérias-primas: fonte de triacilglicerídeos e álcoois de baixa massa molecular.....	112
4.1.1.2. Reações de transesterificação utilizando óleos refinados e comestíveis	113
4.1.1.2.1. Variação nas condições experimentais para as reações de transesterificação	114
4.1.1.3. Esterificação, reações simultaneas de esterificação e transesterificação utilizando óleos residuais, óleos não-comestíveis e gorduras residuais de origem animal	114
4.1.1.4. Experimentos de reutilização do catalisador heterogêneo.....	114
4.1.2. Análise da quantidade de ésteres formados por cromatografia gasosa	115
4.1.3. Medidas de acidez dos estanhosilicatos pelas técnicas de FTIR (adsorção da molécula de piridina) e dessorção programada de amônia (TPD-NH ₃).....	116
4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	117
4.2.1. Produção de ésteres metílicos e etílicos por reações de transesterificação utilizando óleos vegetais refinados como fontes de matéria-prima.....	117
4.2.1.1. Variação nas condições experimentais para as reações de transesterificação	120
4.2.2. Produção de ésteres mediante esterificação e reações simultâneas de esterificação e transesterificação (óleos residuais, óleos não-comestíveis e gorduras animais)	123
4.2.2.1. Experimentos de reutilização do catalisador heterogêneo.....	124
5. APLICAÇÃO DOS ESTANHOSILICATOS COMO SUPORTES PARA IMOBILIZAÇÃO ENZIMÁTICA E BIOCATALISADORES EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO	128

5.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	128
5.1.1. Reações de troca iônica dos estanhosilicatos com Ni^{2+}	128
5.1.1.1. Potencial zeta e quantidade de Ni^{2+} incorporada nos estanhosilicatos	129
5.1.2. Imobilização enzimática, síntese e caracterização dos biocatalisadores (complexos lipases de <i>Thermomyces lanuginosus</i> imobilizadas nos estanhosilicatos)	129
5.1.3. Reações de hidrólise e transesterificação enzimática para produção de FAEEs	130
5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	131
5.2.1. Reações de troca iônica dos estanhosilicatos com Ni^{2+}	131
5.2.1.1. Potencial zeta e quantidade de Ni^{2+} incorporada nos estanhosilicatos	132
5.2.2. Imobilização enzimática e atividade de hidrólise dos biocatalisadores sintetizados....	134
5.2.2.1. Imobilização enzimática e considerações à respeito das interações entre os estanhosilicatos e as lipases de <i>Thermomyces lanuginosus</i>	134
5.2.2.2. Microscopia de força atômica (MFA) aplicada à caracterização de complexos estanhosilicato-enzimas: estudo para o estanhosilicato VI.....	138
5.2.2.3. Atividade enzimática de hidrólise dos biocatalisadores sintetizados	140
5.2.3. Reações de transesterificação enzimática para conversão de óleo refinado de palma (<i>Elaeis guineensis</i>) em ésteres etílicos utilizando os biocatalisadores sintetizados	141
6. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	143
6.1. Conclusões e considerações quanto à síntese e caracterização dos estanhosilicatos	143
6.2. Conclusões e considerações quanto à aplicação dos estanhosilicatos como catalisadores heterogêneos para produção de biocombustíveis	144
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	145
7.1. Perspectivas futuras quanto à síntese e caracterização de estanhosilicatos.....	145
7.1.1. Experimentos de correlação heteronuclear ^{29}Si - ^{119}Sn pela técnica de REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR: estudo para o estanhosilicato III.....	145
7.1.2. Estudo de propriedades de estabilidade térmica dos estanhosilicatos	148
7.1.3. Aplicação de estanhosilicatos como catalisadores heterogêneos e biocatalisadores (complexos estanhosilicatos-lipases) para produção de biocombustíveis	152
REFERÊNCIAS.....	153
Apêndice A - Recibo para depósito de patente referente à utilização de estanhosilicatos como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel (ésteres metílicos e etílicos).....	162
Apêndice B – Publicações e apresentações de trabalhos em eventos científicos nacionais como resultado da pesquisa desenvolvida nessa tese de doutoramento	163
Apêndice C - Valores das constantes de acoplamento dipolar referentes à estrutura cristalográfica do estanhosilicato II obtidas para simulação das curvas de REDOR NMR ...	164
Apêndice D - Valores para distâncias interatômicas referentes à estrutura cristalográfica do estanhosilicato II, relatada na literatura por Ferreira et al., 2001 (arquivo .cif).....	165
Apêndice E - Conteúdo do arquivo experimental (.txt) utilizado para simulação das curvas de REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR no software SIMPSON	175
Apêndice F - Termo de reprodução xerográfica.....	176

INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

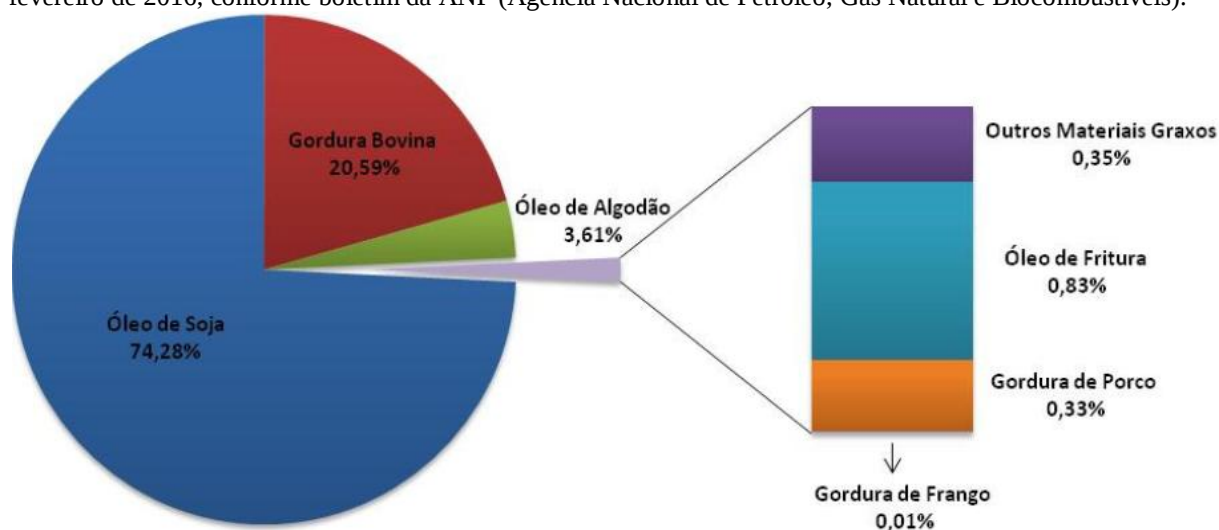
A pesquisa sobre obtenção de novas fontes energéticas sempre foi um tema de grande importância e destaque no desenvolvimento da humanidade, visto que o consumo energético é necessário para que a sociedade humana consiga manter um confortável modo de vida. Em meados do século XIX houve um aumento exponencial da industrialização, que resultou em um crescimento da demanda mundial por combustíveis. O século XX destacou-se como sendo a era da indústria petroquímica, não somente pelo fornecimento de energia à sociedade mediante exploração dos combustíveis fósseis, mas também devido à um vasto número de outros produtos que influenciam consideravelmente nossa vida moderna. A dependência energética de países em desenvolvimento intensificou a utilização de fontes energéticas e combustíveis fósseis, sendo grande parte relacionado diretamente ao consumo de países emergentes como Brasil, Rússia, China e Índia (DAVDA et al., 2005; XUAN et al., 2009). Dessa forma, há uma preocupação crescente com os suprimentos cada vez menores dos recursos fósseis, além dos vários problemas ambientais que surgiram e agravaram-se ao longo do tempo, como o efeito estufa e o aquecimento global. Esses problemas influenciaram o desenvolvimento de pesquisas para geração de novas fontes de energia limpas, renováveis e sustentáveis. Nesse contexto, o século XXI iniciou-se com a promessa de abrir novos caminhos para aumentar o uso de recursos renováveis e sustentáveis na economia global.

O balanço energético de 2015 (referente ao ano de 2014) aponta que 43,5% da matriz energética brasileira é composta por fontes renováveis: 18,1% referente à biomassa oriunda da produção sucroalcooleira (cana-de-açúcar); 11,8% referente à produção de eletricidade por usinas hidroelétricas; 9,1% referente à energia oriunda de lenha e 4,6% correspondentes à outras fontes renováveis.¹ Embora existam diversas fontes renováveis de energia (tais como a energia solar, eólica e hidroelétrica) somente a biomassa é uma fonte renovável que pode ser utilizada para a produção de combustíveis líquidos e gasosos, além do desenvolvimento de materiais e produtos químicos com importantes aplicações (PASQUALINO et al., 2006; LEUNG et al., 2010). O Brasil possui posição de destaque mundial nessa busca por novas fontes renováveis de energia devido à seu território de proporções continentais e sua diversidade climática, que propiciam o desenvolvimento de diferentes matérias-primas com potencial aplicação na produção de energia renovável. Esses fatores resultam em uma considerável vantagem em termos de produção de energia oriunda da biomassa, principalmente considerando a experiência adquirida com o desenvolvimento do bioetanol.

¹Balanço Energético Nacional 2015, elaborado pela Empresa de Pesquisa Energética – EPE. Disponível em: https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2015.pdf Acesso em 08/07/2016.

Além desse biocombustível, o biodiesel também se destaca nessa perspectiva por tratar-se de um biocombustível sustentável, composto por ésteres de ácidos graxos e obtido mediante utilização de matérias-primas renováveis e residuais (óleos vegetais e gorduras residuais oriundas de processos industriais) podendo ser usado exclusivamente como biocombustível ou adicionado ao diesel de petróleo em diferentes proporções. Além disso, sua utilização é aprovada pelas principais fábricas automotivas sem necessidade de grandes intervenções técnicas nos motores e sistemas de injeção de combustível (SINGH et al., 2010). A figura 1 mostra os dados do boletim mensal da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) para fevereiro de 2016, referente ao perfil industrial brasileiro quanto à utilização de matérias-primas para produção de biodiesel, observando-se que ainda há uma grande dependência da utilização de soja (*Glycine max*) na cadeia produtiva nacional.

Figura 1 - Perfil nacional para utilização de matérias-primas na produção de biodiesel, referente ao mês de fevereiro de 2016, conforme boletim da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).



Fonte - Disponível em: www.anp.gov.br/?dw=79733 Acesso em 08/07/2016.

Apesar das informações mostradas na figura 1, as matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel variam em cada região brasileira. Essas matérias-primas dividem-se em dois tipos: **(1)** fontes de triacilglicerídeos, principalmente óleos vegetais e gorduras residuais de origem animal e **(2)** álcoois de baixas massas moleculares, com destaque para o metanol (álcool metílico) e etanol (álcool etílico). Quanto à disponibilidade brasileira para produção de matérias-primas lipídicas para obtenção de triacilglicerídeos, há um grande destaque para o óleo de palma/dendê (*Elaeis guineensis*) pois não compete diretamente com a soja (*Glycine max*) no suprimento da demanda produtiva no setor alimentício, além de possuir uma produtividade 10 vezes superior (4000Kg/hectare/ano) que resulta em uma maior viabilidade econômico-ambiental (MEKHILEF et al., 2011; ISSARIYAKUL et al., 2014). Quanto à fonte de álcool de baixa massa molecular, o Brasil é modelo mundial de produção e distribuição de

etanol obtido à partir da cana-de-açúcar (*Saccharum L.*) sendo que a síntese de biodiesel mediante reação de etanolise (utilização de etanol na reação) é um grande interesse de pesquisa nas áreas acadêmica e industrial. A produção de biodiesel utilizando etanol, quando comparado à utilização de metanol (solvente mais empregado nos processos industriais) torna-se vantajosa por tratar-se de um solvente não-tóxico, biodegradável e apresentar melhor balanço energético por ser derivado de fontes renováveis (ALBUQUERQUE et al., 2009).

Além das diferentes matérias-primas, o biodiesel pode ser produzido mediante diferentes tipos de reações catalíticas. A reação tradicionalmente utilizada é a transesterificação, na qual ocorre a alcoólise dos triacilglicerídeos presentes nos óleos vegetais, transformando-os em ésteres. A maior parte da produção atual de biodiesel utiliza a catálise homogênea básica (hidróxido e/ou metóxido de sódio como catalisadores homogêneos) por possuir menor custo de produção e apresentar altos índices de rendimento com reduzidos tempos de reação catalítica. A grande desvantagem é a necessidade de neutralização do catalisador para seu descarte, sua impossibilidade de recuperação e reutilização, além da difícil separação no meio reacional dos produtos e subprodutos obtidos. Nesse aspecto, os catalisadores heterogêneos são mais vantajosos, principalmente pelo fato de serem recuperados e reutilizados ao final do processo catalítico (HELWANI et al., 2009).

Apesar do objetivo principal do presente trabalho estar no desenvolvimento de catalisadores que possibilitem rotas alternativas à catálise homogênea, predominantemente utilizada nos parques industriais brasileiros, essa tese de doutoramento não pode ignorar o fato de que 60-75% do custo total para produção do biodiesel refere-se à obtenção de matérias-primas (SINGH et al., 2010). O desenvolvimento de tecnologias que permitam diminuir os custos operacionais, diversificar as fontes de matérias-primas, reduzir a produção de resíduos e viabilizar o seu reaproveitamento, assim como a viabilização do processamento dos produtos da produção de biodiesel de maneira eficiente e ambientalmente favorável, constituem grandes desafios nesse seguimento, tanto no âmbito acadêmico quanto industrial. Esse cenário torna-se mais importante principalmente quando consideramos que o Brasil está entre os maiores produtores mundiais de biodiesel, atualmente com 52 plantas produtoras autorizadas pela ANP para operação, com capacidade total autorizada de 20.310,11 m³/dia.²

Diante desse contexto, essa tese de doutoramento teve como principais motivações a síntese de catalisadores heterogêneos para serem aplicados na produção biodiesel utilizando diferentes matérias-primas, além do interesse em explorar técnicas de

²Boletim mensal da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) referente ao mês de fevereiro de 2016. Disponível em: www.anp.gov.br/?dw=79733 Acesso em 08/07/2016.

caracterização físico-química e estrutural no estudo desses catalisadores, principalmente a técnica de ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação em torno do ângulo mágico (MAS NMR). Os catalisadores sintetizados consistem de materiais microporosos com estruturas cristalográficas mistas denominados estanhosilicatos, escolhidos para esse tipo de estudo por apresentarem atividade catalítica para diversos tipos de reações.

Estanhosilicatos e/ou materiais zeolíticos contendo estanho em suas estruturas cristalográficas mostraram-se efetivos como catalisadores heterogêneos e adsorbentes em reações como redução de H_2S visando purificação de gás natural (CORCORAN et al., 1993), oxidação de hidrocarbonetos (cicloexeno, C_6H_{10}) e desidratação de propan-2-ol (JANISZEWSKA et al., 2009), isomerização de monossacarídeos (MOLINER et al., 2010; ROMÁN-LESHKOV et al., 2010), reações redox Meerwein–Ponndorf–Verley–Oppenauer (MPVO) (CORMA et al., 2003; BORONAT et al., 2006) e reações de oxidação Baeyer–Villiger (LI et al., 2011). **Apesar dessas aplicações, a utilização de estanhosilicatos similares aos materiais descritos nesse trabalho como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel ainda não foi relatada na literatura científica e patentária.**

Além da síntese, caracterização e aplicação desses materiais como catalisadores heterogêneos, outra etapa importante da tese de doutoramento é a utilização desses materiais como suportes inorgânicos para imobilização enzimática. As enzimas utilizadas consistem de lipases triacilglicerídicas derivadas do fungo *Thermomyces (Humicola) lanuginosa*, com alta atividade catalítica para hidrolisar ligações ésteres de triacilglicerídeos, imobilizadas por adsorção física nos materiais sintetizados. Esses biocatalisadores (complexos estanhosilicatos e lipases) foram aplicados em reações de transesterificação de óleo vegetal de palma refinado (*Elaeis guineensis*) como uma alternativa aos tradicionais processos de catálise homogênea.

A apresentação do trabalho divide-se em seis partes: primeiramente foi apresentada a fundamentação teórica que direcionou a realização da pesquisa, composta por uma descrição sobre zeólitas, materiais com estruturas cristalográficas mistas, estanhosilicatos e a técnica de ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação em torno do ângulo mágico (MAS NMR). Em seguida foi apresentada uma revisão sobre biodiesel, fundamentos das reações de esterificação e transesterificação, descrição das matérias-primas e catalisadores utilizados para produção de biodiesel. A segunda parte consiste dos procedimentos experimentais e caracterização físico-química dos estanhosilicatos sintetizados utilizando diferentes técnicas, com destaque para a caracterização por MAS NMR, principalmente os experimentos de correlação heteronuclear utilizando a técnica de REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR. A terceira parte do trabalho consiste da aplicação dos

estanhosilicatos sintetizados como catalisadores heterogêneos para produção de ésteres metílicos e etílicos utilizando diferentes matérias-primas (óleos vegetais refinados, residuais, não-comestíveis e gorduras de origem animal). A quarta parte consiste da aplicação dos materiais sintetizados em reações de catálise enzimática: síntese de biocatalisadores compostos por lipases de *Thermomyces lanuginosus* imobilizadas por adsorção física nos estanhosilicatos e produção de ésteres etílicos pela reação de transesterificação do óleo de palma refinado (*Elaeis guineensis*). Na quinta parte foram apresentadas as conclusões do trabalho e as considerações finais, enquanto que na sexta parte do trabalho foram apresentadas as perspectivas futuras para continuidade da pesquisa iniciada com essa tese de doutoramento.

OBJETIVOS GERAIS DA TESE DE DOUTORAMENTO

Os objetivos gerais da tese de doutoramento dividem-se em três partes principais:

- (1) Síntese de estanhosilicatos e caracterização físico-química desses materiais utilizando diferentes técnicas de caracterização, com destaque para a técnica de MAS NMR, principalmente a realização de experimentos de correlação heteronuclear como ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR. **Essa etapa do trabalho foi realizada como parte do estágio de doutoramento-sanduíche no Bundesanstalt Für Materialforschung Und Prüfung (Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin - Germany) sob orientação e supervisão do professor Dr. Christian Jäger;**
- (2) Aplicação dos estanhosilicatos sintetizados como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel (ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos) utilizando diferentes fontes de matéria-prima pelas rotas metílica e etílica: óleos vegetais refinados, residuais, óleos não-comestíveis e gorduras animais oriundas de processos industriais;
- (3) Aplicação dos estanhosilicatos sintetizados como suportes inorgânicos para imobilização de lipases comerciais com potencial para aplicação em reações catalíticas para produção de biodiesel. Posteriormente, utilizar esses biocatalisadores (complexos estanhosilicatos-enzima) como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação de óleos vegetais.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS DA TESE DE DOUTORAMENTO

Os objetivos gerais descritos acima dividem-se nos seguintes objetivos específicos:

- (1) Estudo de variações dos seguintes parâmetros de síntese e sua influência na estrutura dos estanhosilicatos sintetizados: composição do gel utilizado na síntese hidrotérmica dos materiais (frações molares de Na_2O e SiO_2), fonte de estanho (Sn^{2+} e Sn^{4+}) e tempo de síntese;
- (2) Caracterização dos estanhosilicatos obtidos pelas seguintes técnicas de caracterização físico-química: DRX, FTIR, BET- N_2 , EDS, TGA-DTG, MEV e MFA;

- (3) Caracterização dos estanhosilicatos obtidos utilizando a técnica de RMN no estado sólido com rotação em torno do ângulo mágico para os núcleos de ^1H , ^{23}Na , ^{29}Si e ^{119}Sn ;
- (4) Realização de experimentos de correlação heteronuclear ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR-NMR e simulações utilizando o software SIMPSON, conforme distâncias interatômicas entre os átomos de Si-Sn, para um dos estanhosilicatos que possui estrutura descrita na literatura;
- (5) Avaliação da potencialidade de aplicação dos estanhosilicatos como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel utilizando diferentes fontes de matérias-primas pelas rotas metílica e etílica. Inicialmente, utilizar todos os materiais sintetizados como catalisadores em reações de transesterificação dos óleos refinados de soja (*Glycine max*) e palma (*Elaeis guineensis*);
- (6) Para o material que apresentar maior atividade catalítica nas reações de transesterificação descritas no item anterior, realizar reações de transesterificação com outras fontes de óleos vegetais refinados com baixa quantidade de ácidos graxos livres: óleos refinados de milho (*Zea mays*), girassol (*Brassica napus*), canola (*Helianthus annuus*) e microalgas;
- (7) Avaliação do potencial catalítico do estanhosilicato utilizado nas reações descritas no item anterior como catalisador heterogêneo em reações utilizando matérias-primas com alta concentração de ácidos graxos livres e baixo valor agregado: óleos residuais, não-refinados e gorduras animais residuais oriundas de processos industriais;
- (8) Avaliação do potencial de reutilização do catalisador heterogêneo aplicado nos itens 6 e 7 utilizando duas fontes de matéria-prima: óleos de soja (*Glycine max*) refinado e residual (óleo descartado após utilização em frituras). Nessa etapa, o intuito é a verificação da potencialidade de aplicação desse material como catalisador heterogêneo, ou seja, produção de ésteres metílicos mediante conversão dessas matérias-primas após vários ciclos de reação;
- (9) Realização de experimentos de troca iônica com Ni^{2+} para todos os estanhosilicatos sintetizados. Posteriormente, caracterizar os materiais obtidos quanto à quantidade de Ni^{2+} incorporada e potencial zeta dos estanhosilicatos antes e após os experimentos de troca iônica;
- (10) Avaliação do potencial de utilização desses materiais para imobilização enzimática em duas situações: imobilização da lipase comercial de *Thermomyces lanuginosus* nos estanhosilicatos sintetizados antes e após experimentos de troca iônica com Ni^{2+} ;
- (11) Determinação da atividade enzimática para todos os biocatalisadores sintetizados (complexos estanhosilicatos-lipases de *Thermomyces lanuginosus*) no item anterior;
- (12) Para os biocatalisadores que apresentarem as maiores atividades enzimáticas, submeter à reações de transesterificação de óleo refinado de palma (*Elaeis guineensis*) via rota etílica.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nessa parte do trabalho foi apresentada a revisão bibliográfica que suporta a pesquisa desenvolvida nessa tese de doutoramento. A primeira parte consiste de uma breve descrição sobre zeólitas, materiais com estruturas cristalográficas mistas, estanhosilicatos microporosos e uma introdução sobre a técnica de RMN no estado sólido com rotação em torno do ângulo mágico, principalmente os princípios de REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR. A segunda parte desse capítulo refere-se aos fundamentos sobre catálise heterogênea para produção de biodiesel: reações de esterificação, transesterificação, matérias-primas e uma revisão sobre a aplicação de catalisadores, lipases triacilglicerídicas e biocatalisadores para síntese de biodiesel (ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos).

1. ZEÓLITAS, ALUMINOSILICATOS E ESTANHOSILICATOS

1.1. Zeólitas e aluminosilicatos: propriedades físico-químicas e aplicações

As zeólitas constituem uma classe de materiais microporosos que são caracterizados por suas estruturas constituídas por poros, canais e cavidades: são materiais cristalinos, hidratados e geralmente contêm cátions alcalinos e/ou alcalinos terrosos em sua composição química (LAI et al., 2003). Esses materiais são comumente sintetizados por processos hidrotérmicos, necessitando de uma fonte de silício, uma fonte de alumínio, um agente mineralizante como OH^- ou moléculas orgânicas que podem atuar como agentes direcionadores de estruturas (templates orgânicos ou SDAs = structure-directing agents). Normalmente, o agente mineralizante consiste de um metal alcalino na forma de hidróxidos, tais como os hidróxidos de sódio (NaOH), potássio (KOH) ou íons fluoreto (F^-). Os processos físico-químicos que ocorrem durante as sínteses de zeólitas são sensíveis à diversos fatores, como tipo de reagentes e ordem de adição dos mesmos, velocidade de agitação (homogeneização da mistura reacional), envelhecimento do gel preparado na síntese, temperatura reacional e tempo de cristalização; visto que ocorrem diversas reações químicas durante o processo de cristalização e as interações entre as espécies orgânicas e inorgânicas são relativamente complexas. Dessa forma, variações na composição do gel utilizado na síntese e nas condições reacionais podem resultar em materiais com estruturas e composições químicas completamente diferentes (CUNDY, COX; 2005).

Quando a estrutura desses materiais inorgânicos é composta apenas por tetraedros de silício $[\text{SiO}_4]$, a carga total da rede cristalina é neutra. Entretanto, quando uma estrutura zeolítica é composta por tetraedros mistos do tipo $[\text{SiO}_4]$ e $[\text{AlO}_4]^{-1}$ ligados por oxigênios

comuns, a carga da rede cristalográfica é negativa. Essa característica das zeólitas lhes confere uma interessante propriedade de troca iônica: a substituição de Si^{4+} por Al^{3+} resulta numa densidade de carga negativa, balanceada por cátions trocáveis de metais alcalinos (Na^+ e K^+ , por exemplo) ou alcalino terrosos (Mg^{2+} e Ca^{2+} , por exemplo). Os três componentes básicos de construção de uma estrutura zeolítica são: esqueleto cristalino = $(\text{SiO}_2)_x(\text{AlO}_2)_y$; os cátions extra-rede e a fase de água adsorvida. Esses elementos podem ser modificados na síntese das zeólitas conforme a aplicação desejada para o material obtido (CUNDY, COX; 2003). Resumidamente, a fórmula molecular típica de uma zeólita pode ser escrita da seguinte forma:



M = cátion de compensação, que pode ser alcalino e/ou alcalino terroso;

n = número de valência do cátion de compensação;

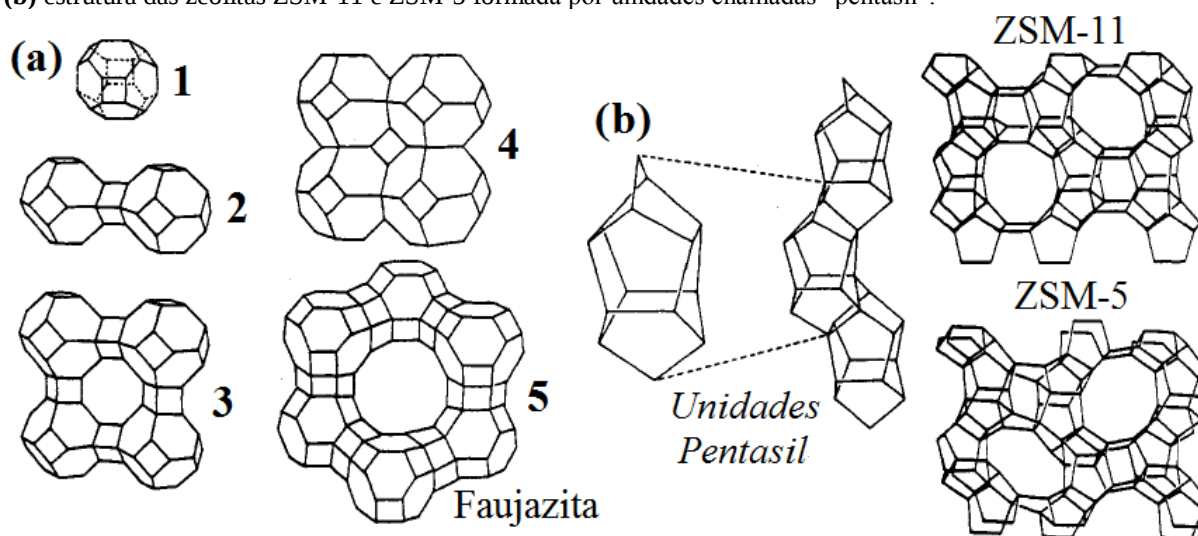
x = número de alumínio por fórmula unitária;

y = número de silício por fórmula unitária;

z = número de moléculas de água adsorvidas no sistema de cavidades.

A figura 2 ilustra diferentes estruturas zeolíticas (zeólitas Faujazit, ZSM-11 e ZSM-5) com a apresentação das unidades primárias e secundárias de construção desses materiais:

Figura 2 - Ilustração das unidades poliédricas que resultam na formação de uma zeólita: **(a)** estrutura tridimensional da zeólita Faujazit (também denominada como zeólita Y) formada por estruturas secundárias chamadas de “gaiola sodalita” que se arranjam formando um material com cavidades de dimensões moleculares; **(b)** estrutura das zeólitas ZSM-11 e ZSM-5 formada por unidades chamadas “pentasil”.



Fonte - Adaptação do trabalho de Fyfe et al., 1991.

As zeólitas são materiais de grande interesse econômico e objeto de intensa pesquisa, tanto nos laboratórios acadêmicos quanto nos industriais, por serem eficientes catalisadores heterogêneos, aplicados em inúmeras reações catalíticas. Além disso, diversos fatores motivam o estudo e desenvolvimento desses materiais inorgânicos: **(a)** as zeólitas possuem

uma grande área superficial; **(b)** possuem uma estrutura bem definida, com um sistema microporoso e uma complexa rede de canais, fatores pelos quais também são consideradas excelentes peneiras moleculares; **(c)** as zeólitas são catalisadores que apresentam uma alta estabilidade térmica, podendo ser utilizadas em reações com elevadas temperaturas e mantendo sua atividade catalítica sem sofrer alterações em sua estrutura cristalográfica; **(d)** as zeólitas são facilmente regeneradas e recuperadas, já que são catalisadores sólidos que podem ser separadas por processos simples; **(e)** possuem poros uniformes, fazendo-as específicas para determinadas reações catalíticas; **(f)** apresentam canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, podendo ser preenchidos por água, sais e íons de compensação. Essa propriedade possibilita que tenham capacidade de troca iônica e seletividade catalítica (SMART, MOORE, 1995; CUND, COX; 2003); **(g)** apresentam diferentes tipos de seletividade devido à sua variedade de tamanho de poros. Essa característica possui grande destaque, pois são nesses poros zeolíticos que podem ocorrer diferentes reações catalíticas na direção de produtos específicos, evitando reações paralelas indesejáveis.

As zeólitas têm sido obtidas sinteticamente desde o início dos anos 1950s, pesquisas que resultaram no desenvolvimento de novas famílias de materiais, descobertas nas últimas décadas, principalmente após os anos 1980s. Tratam-se de materiais com estruturas cristalográficas mistas (ROCHA, ANDERSON; 2000) que foram descritos na próxima seção.

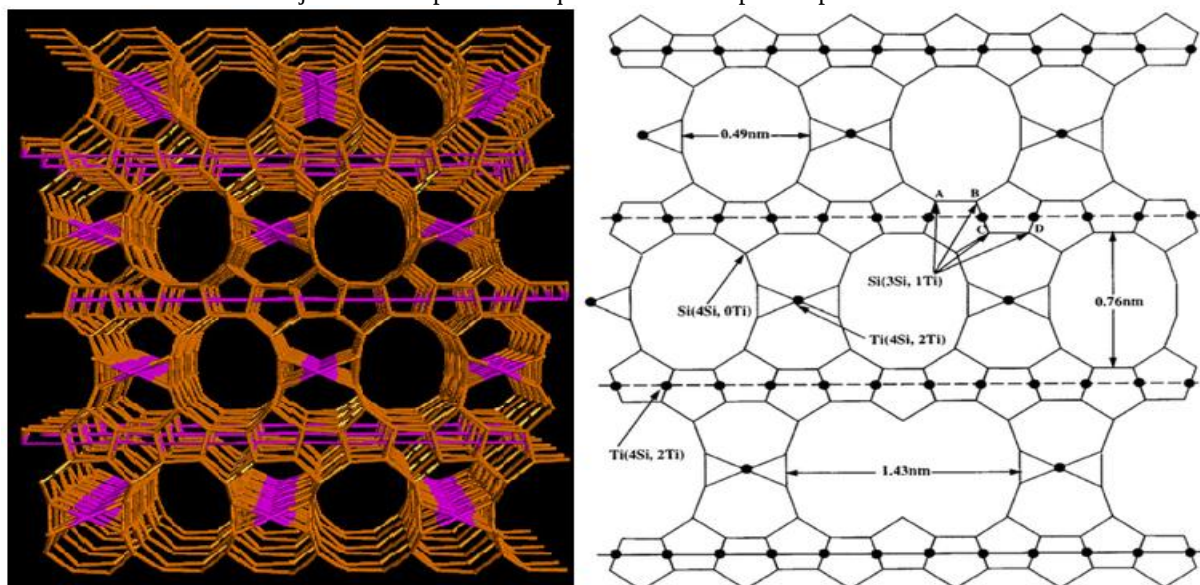
1.2. Materiais inorgânicos com estruturas cristalográficas mistas

Materiais microporosos contendo átomos de silício com geometria tetraédrica e átomos de metais de transição com geometria octaédrica e/ou pentaédrica são definidos como materiais microporosos de estruturas cristalográficas mistas (também denominados de materiais OPT, octahedral-pentahedral-tetrahedral materials): as unidades monoméricas de formação destes polímeros inorgânicos são os tetraedros de silício (SiO_4) e os octaedros (MO_6) ou pentaedros (MO_5) de metais de transição, tais como $M = \text{Ti, V, Cr, Zr, Ge, Sn, Y, Bi, Nb}$; etc. Esses materiais possuem características físico-químicas interessantes, como a capacidade de troca iônica e alta estabilidade térmica, possibilitando que sejam empregados como catalisadores em vários processos químicos (ROCHA, ANDERSON; 2000).

Os primeiros trabalhos relacionados à síntese e caracterização de materiais microporosos com estruturas mistas datam do início da década de 1990, com a elucidação estrutural dos titanossilicatos ETS-10 e ETS-4 (ANDERSON et al., 1995; PHILIPPOU, ANDERSON; 1996). A caracterização desse primeiro material microporoso de estrutura mista (titanossilicato ETS-10) apresentou evidências do titânio estar coordenado octaedricamente,

com número de coordenação 6, enquanto que a geometria comumente observada do átomo de titânio era tetraédrica. Esse titanossilicato ETS-10 apresenta 4 diferentes estruturas cristalinas, responsáveis pela formação dos poros e cavidades, conforme ilustração da figura 3: projeção estrutural de um sólido com átomos coordenados octaédricamente e tetraedricamente, resultando em poros e cavidades com diferentes dimensões (ANDERSON et al., 1994).

Figura 3 - Estrutura do titanossilicato ETS-10: os átomos em rosa referem-se ao Ti com geometria octaédrica, número de coordenação 6, enquanto que as estruturas em marrom correspondem aos átomos de Si coordenados tetraedricamente. Esse arranjo estrutural possibilita que esse material possua poros e cavidades nanométricas.



Fonte - Adaptação do trabalho de Anderson et al., 1994. Disponível em: <http://www.manchester.ac.uk/research/Mike.anderson/research> Acesso em 12/07/2016.

As sínteses desses materiais inorgânicos de estrutura cristalográfica mista são geralmente realizadas em autoclaves, em condições hidrotérmicas com temperaturas variando entre 150°C a 230°C, tempos de cristalização entre algumas horas até semanas (ROCHA, ANDERSON; 2000). A principal referência dos grupos de pesquisa que trabalham com a síntese desses materiais microporosos visando sua elucidação estrutural são os minerais naturais estudados extensivamente por pesquisadores nas áreas de geologia e mineralogia, principalmente. Como exemplo podemos citar a estrutura do titanossilicato sintético ETS-4, que apresenta relação com resultados estruturais observados para o mineral zorite (MER'KOV et al., 1973; ANDERSON et al., 1995); a síntese de zirconsilicatos sintéticos com estruturas similares aos minerais gaidonnayite e umbite (JALE et al., 1999) e a síntese dos estanhosilicatos AV-6 e AV-7, com estruturas cristalográficas similares aos minerais umbite e kostylevite, respectivamente (LIN et al., 1999; LIN et al., 2000); além de materiais sintéticos que não possuem minerais com estruturas cristalográficas similares, como ocorre para o niobiosilicato sintético AM-11 (ROCHA et al., 1998). **Nesse contexto, a presente tese de doutoramento teve como objetivo a pesquisa sobre estanhosilicatos, exemplos desses**

materiais com estruturas mistas, onde há substituição do alumínio por estanho na rede cristalográfica, formada por tetraedros de silício (SiO_4) e octaedros de estanho (SnO_6).

1.3. Estanhosilicatos: materiais com unidades cristalográficas formadas por SiO_4 - SnO_6

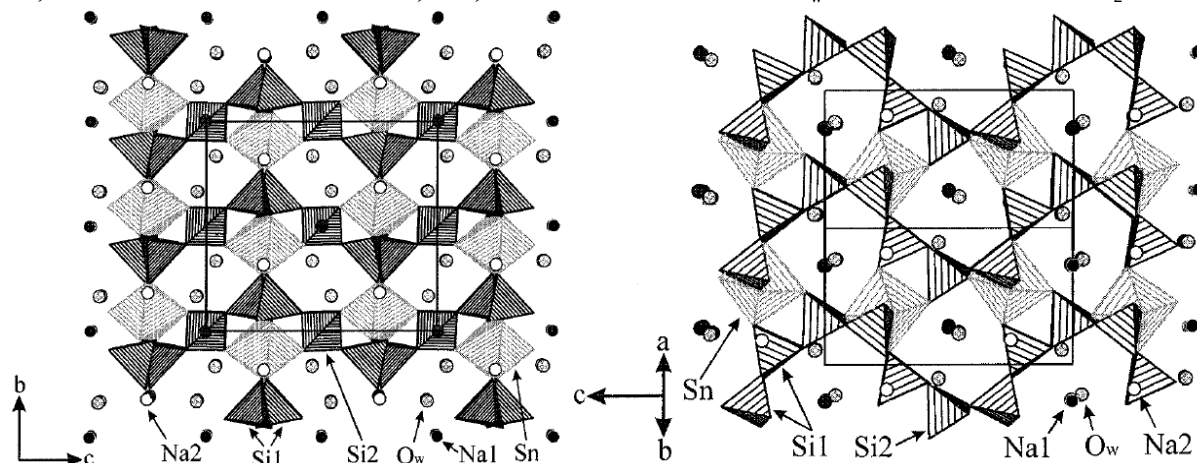
Basicamente, a síntese de estanhosilicatos consiste da reação de uma fonte de estanho (Sn^{2+} ou Sn^{4+}), uma fonte de silício e um hidróxido metálico dos grupos IA ou IIA, também podendo ser utilizados derivados de amina quaternária como, por exemplo, TPABr (brometo de tetrapropilamônio) (JANISZEWSKA et al., 2009). Os primeiros trabalhos descrevendo a síntese hidrotérmica e aplicação catalítica de materiais microporosos contendo estanho(II) ou estanho(IV) em suas estruturas foram relatadas no início da década de 1990 (CORCORAN et al., 1989, 1992): os autores descreveram diversas variações em parâmetros reacionais como fonte de SiO_2 e Na_2O , temperatura e tempo de síntese hidrotérmica, obtendo cinco materiais diferentes denominados Fase-A, Fase-B, Fase-L, Fase-G (potássio-estanhosilicato) e Fase-K (césio-estanhosilicato). Os materiais mostraram-se altamente efetivos em reações catalíticas para redução de H_2S visando purificação de gás natural (CORCORAN et al., 1993). Esse trabalho pioneiro foi seguido pelo trabalho de Dyer & Jafar (1990) que relataram a síntese hidrotérmica de um estanhosilicato com composição química $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,38\text{SnO}_2 \cdot 2,05\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Os autores também descreveram interessantes propriedades de troca iônica desse estanhosilicato com diversos íons monovalentes e divalentes (DYER, JAFAR; 1991).

Após esses trabalhos publicados no início da década de 1990, vários estanhosilicatos microporosos foram sintetizados e alguns tiveram suas estruturas cristalográficas determinadas, principalmente na última década com grande destaque para os trabalhos do grupo de pesquisa português comandado pelo prof. João Rocha (Universidade de Aveiro, CICECO: Aveiro Institute of Materials). A seguir serão descritos alguns desses materiais, que são representativos quanto ao estado da arte para síntese e caracterização de estanhosilicatos microporosos: Lin *et al.*, (1999) relataram a síntese do estanhosilicato microporoso AV-6, com estrutura cristalográfica similar ao mineral Umbite. Posteriormente, os mesmos autores apresentaram a determinação estrutural para o estanhosilicato AV-7, material similar ao zirconosilicato mineral Kostylevite e ao titanosilicato UND-1 (LIN et al., 2000).

Esse mesmo grupo de pesquisa também relatou a síntese e determinação estrutural por métodos *Ab Initio*, utilizando dados de DRX, do estanhosilicato AV-10 que possui estrutura cristalográfica similar ao estanhosilicato Sn-A descrito por Corcoran & Vaughan (1989). Trata-se de um estanhosilicato com composição química $\text{Na}_2\text{SnSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e estrutura composta por octaedros de estanho (SnO_6) e tetraedros de silício (SiO_4): cada SnO_6 está

conectado por átomos de oxigênio à seis SiO_4 , enquanto que cada SiO_4 está conectado com outros dois SnO_6 e dois SiO_4 . Esse arranjo estrutural forma uma hélice de SiO_4 , repetindo-se periodicamente a cada seis SiO_4 (separados por um octaedro SnO_6). Assim, não há conexões entre os octaedros SnO_6 (não há ligações Sn-O-Sn). O estanhosilicato AV-10 possui dois sítios de sódio: Na1 é octaedricamente coordenado com quatro átomos de oxigênio e duas moléculas de água, enquanto que Na2 está pentaedricamente coordenado com três átomos de oxigênio e duas moléculas de água. A estrutura desse material é reproduzida na figura 4:

Figura 4 - Representação poliédrica (octaedros SnO_6 e tetraedros SiO_4) para estrutura do estanhosilicato AV-10: Si1, Si2 referem-se aos sítios de silício; Na1, Na2 são os sítios de sódio e O_w refere-se à moléculas de H_2O .



Fonte - Adaptação do trabalho de Ferreira et al., 2001.

Lin et al., (2003) descreveram a síntese do estanhosilicato AV-11: esse material foi obtido mediante calcinação (1000°C por 5h, atmosfera = ar) do estanhosilicato AV-6 (material similar ao mineral Umbite) e obtiveram um material cristalino, com célula unitária trigonal e parâmetros: $a = 10,012\text{\AA}$; $c = 14,841\text{\AA}$; $\gamma = 120^\circ$ e $V = 1289\text{\AA}^3$. Ferreira et al., (2003) descreveram a estrutura por métodos *Ab Initio* do estanhosilicato AV-13, que possui composição química $\text{Na}_{2,26}\text{SnSi}_3\text{O}_9\text{Cl}_{0,26} \cdot x\text{H}_2\text{O}$: trata-se de um material com padrão de DRX similar ao obtido para o estanhosilicato Sn-B (CORCORAN, VAUGHAN; 1989) porém esse material apresenta cátions (Na^+) e ânions (Cl^-) localizados em seus poros e cavidades, resultado interessante considerando que em materiais zeolíticos convencionais as espécies catiônicas estão localizadas extra-framework, atuando apenas como cátions de compensação.

Recentemente, Millini et al., (2007) também descreveram a síntese de um novo estanhosilicato denominado EMS-2, material similar ao zirconosilicato mineral Lemoyne e que apresenta três ambientes químicos distintos para os sítios de silício, sendo o primeiro relato na literatura de um estanhosilicato contendo Si(4Si). Assim como Dyer & Jafar (1991) os autores também relataram resultados para estudo de troca iônica desse estanhosilicato EMS-2 com cátions divalentes (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) (ZANARDI et al., 2009).

1.4. Ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação em torno do ângulo mágico: fundamentos da técnica de REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação em torno do ângulo mágico (MAS NMR) é uma interessante técnica para caracterização estrutural de zeólitas, aluminosilicatos e materiais OPTs, tais como estanhosilicatos. Dentre os experimentos possíveis de serem realizados, considerando-se os princípios e fundamentos dessa técnica de caracterização, nesse trabalho objetivou-se a utilização de REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR, uma técnica apresentada por Terry Gullion e Jacob Schaefer na década de 1980 (GULLION, SCHAEFER; 1988). Consiste basicamente de um experimento para medidas de acoplamento dipolar entre pares heteronucleares com núcleos de spin = 1/2 (em certas condições, podendo também ser aplicado à núcleos quadrupolares), possibilitando que sejam feitas estimativas de distâncias interatômicas, com aplicações para caracterização de diferentes tipos de materiais incluindo proteínas, peptídeos, zeólitas, silicatos, óxidos, minerais, vidros; entre outros (GULLION, 2008).

O princípio básico do experimento de REDOR NMR, que permite que sejam feitas medidas de distâncias interatômicas, está no fato de que ocorre uma defasagem no sinal de RMN quando um par de spins S-I é submetido à rotação em torno do ângulo mágico (conforme ilustração apresentada na figura 5a), definida pelo termo S_d mostrado na figura 5b. Entre outros fatores, essa defasagem na intensidade do sinal está diretamente relacionada com o acoplamento dipolar, definido como $d = \frac{\mu_0 \gamma_S \gamma_I \hbar}{4\pi r^3}$ entre esse par de spins, valor que varia com um termo $1/r^3$, sendo r a distância entre o par heteronuclear de núcleos com spin = 1/2.

Figura 5 - (a) Ilustração para a interação entre um par de spins S-I, quando submetido à ação de um campo magnético B_0 e **(b)** Formalismo para defasagem do sinal de RMN em um sistema onde há interação entre spins.

(a)

$\theta = 54,74^\circ$

$\theta_{ij} = \text{ângulo entre vetor internuclear } (r_{ij}) \text{ e } B_0$

(b)

$$S_d = \cos \bar{\omega}_d \tau$$

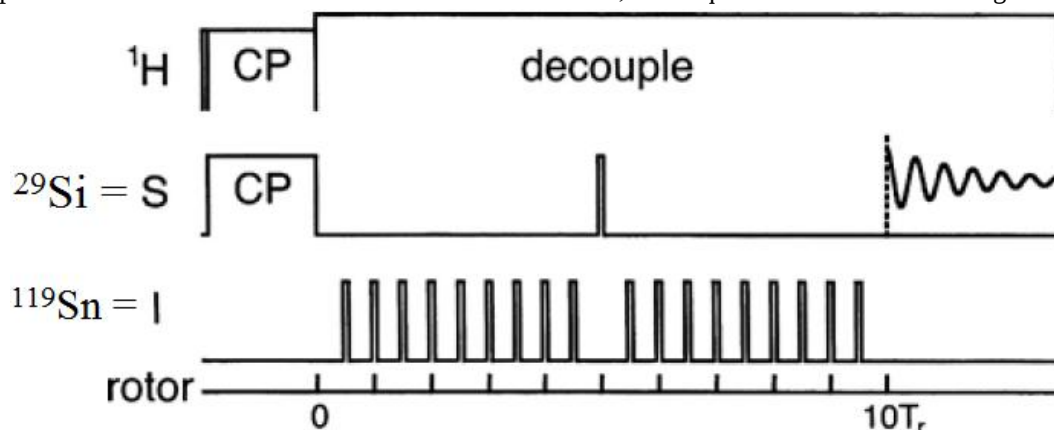
$$\bar{\omega}_d = 2\sqrt{2}D \sin 2\beta \sin \alpha$$

$$\left\{ \begin{array}{l} D = d/2\pi \text{ (unidade = Hz)} \\ d = \frac{\mu_0 \gamma_S \gamma_I \hbar}{4\pi r^3} \left\{ \begin{array}{l} \gamma I = \text{fator giromagnético (spin I)} \\ \gamma S = \text{fator giromagnético (spin S)} \end{array} \right. \\ \tau = \text{tempo evolução dipolar (unidade = segundos)} \\ \alpha \text{ e } \beta = \text{ângulos azimutal e polar (eixo z paralelo ao eixo do rotor)} \end{array} \right.$$

Fonte - Adaptação do trabalho de Gullion, 2008.

A figura 6 ilustra uma típica sequência de pulsos do experimento de REDOR NMR, exemplificada para o contexto dos experimentos ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR realizados nesse trabalho:

Figura 6 - Sequência de pulsos utilizada em um experimento de REDOR NMR, exemplificada para o contexto dos experimentos ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR NMR realizados nessa tese, sendo que o canal observado na figura é o ^{29}Si .



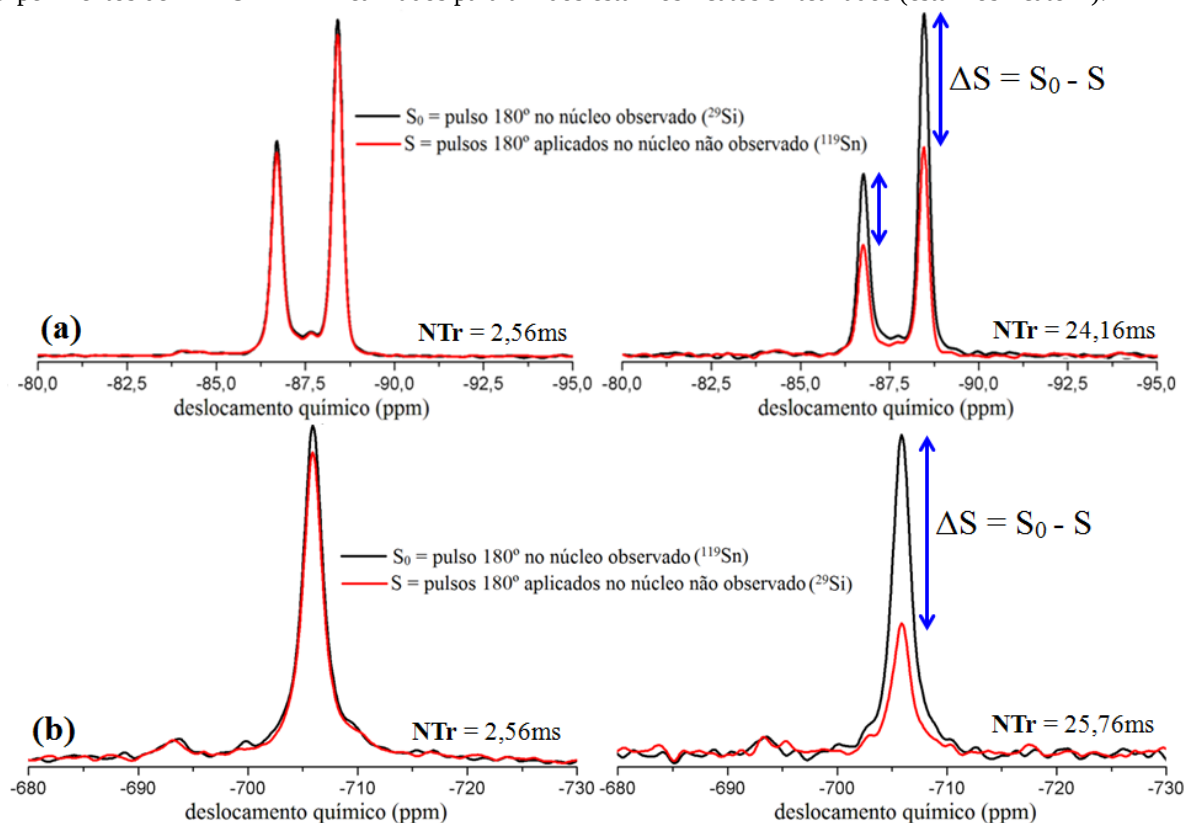
Fonte - Adaptação do trabalho de Gullion, 2008.

No exemplo acima, o núcleo observado é o ^{29}Si (ao final do experimento é obtido um espectro de ^{29}Si MAS NMR) mediante transesferência de polarização pelo núcleo de ^{119}Sn . Inicialmente, ocorre a magnetização do núcleo de ^{29}Si mediante transesferência de polarização cruzada do ^1H para o ^{29}Si , seguido do posterior desacoplamento do ^1H e aplicação de determinada quantidade de pulsos $\pi = 180^\circ$ no canal do ^{119}Sn , em intervalos de $\frac{1}{2}$ períodos de rotação do rotor de RMN no Estado Sólido (período de rotação = frequência⁻¹ de rotação em torno do ângulo mágico; no exemplo ilustrado na figura 6, tem-se 10 pulsos $\pi = 5$ períodos de rotação). Nesse momento é aplicado um pulso $\pi = 180^\circ$ no canal observado = ^{29}Si , sendo que o espectro final para esse experimento de ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR é obtido após repetição da mesma quantidade de pulsos $\pi = 180^\circ$ no canal do ^{119}Sn , resultando em um tempo equivalente à um período completo do rotor (no exemplo ilustrado na figura 6: 18 pulsos π aplicados no canal ^{119}Sn resultaram em 10 períodos de rotação do rotor). O tempo total do experimento, denominado tempo de evolução dipolar, corresponde à $NTr = (n + 1) \times Tr$ ($n = \frac{1}{2}$ número de períodos de rotação do rotor e Tr = período de rotação = frequência⁻¹ MAS).

Os procedimentos descritos no parágrafo anterior são realizados em duas condições distintas: **(1)** primeiramente é obtido um espectro sem aplicação do pulso $\pi = 180^\circ$ no canal observado = ^{29}Si , com intensidade definida como S_0 e **(2)** posteriormente obtém-se um espectro com aplicação do pulso $\pi = 180^\circ$ no canal observado = ^{29}Si , com intensidade definida como S . A diferença de intensidade $\Delta S = S_0 - S$ depende da intensidade do acoplamento dipolar entre os núcleos, consequentemente da distância entre eles e do tempo NTr . Na figura 7 é mostrada a diferença na intensidade do espectro de REDOR NMR para diferentes tempos de evolução dipolar NTr , sendo que o material referente aos espectros obtidos consiste de um

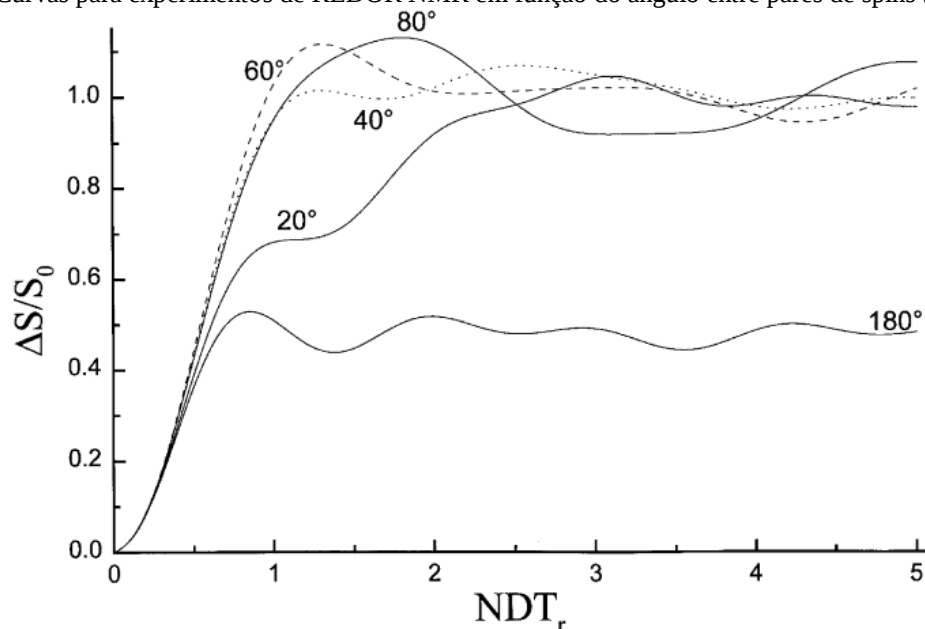
dos estanhosilicatos sintetizados nesse trabalho (resultados que foram discutidos na seção 3.2.3.4.) Finalmente, a diferença normalizada $\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{S_0 - S}{S_0} = 1 - \frac{S}{S_0}$ em função do tempo NTr fornece a curva experimental para o experimento de REDOR NMR, sendo que um exemplo para esse resultado foi mostrado na figura 8 (FILD et al., 2000; BERTMER, ECKERT, 1999).

Figura 7 - Espectros de (a) ^{29}Si e (b) ^{119}Sn MAS NMR em função do tempo de evolução dipolar, obtidos nos experimentos de REDOR NMR realizados para um dos estanhosilicatos sintetizados (estanhosilicato II).



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 8 - Curvas para experimentos de REDOR NMR em função do ângulo entre pares de spins (sistema SI_2).



Fonte - Adaptação do Bertmer e Eckert, 1999.

2. CATÁLISE HETEROGÊNEA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Considerando que um dos objetivos principais da tese de doutoramento é a produção de biodiesel mediante processos de catálise heterogênea, nas próximas seções foi apresentado o estado da arte quanto à esse assunto, com destaque para uma sistemática descrição dos processos catalíticos comumente utilizados em escala industrial para produção de biodiesel.

2.1. Biodiesel: definição e características

A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, define o biodiesel como um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão” que possa substituir parcial ou totalmente a utilização de combustíveis fósseis”. Outras denominações também são utilizadas em referência à aplicação do biodiesel comercialmente:

Definição geral: Combustível natural usado em motores à diesel, produzido através de fontes de matéria-prima renováveis, cujas características físico-químicas atendam às especificações da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis);

Definição técnica: Combustível composto de monoalquil ésteres de ácidos graxos derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, designado como B100 (denominação que refere-se à utilização exclusiva de biodiesel, sem nenhuma adição de petrodiesel como combustível).

O biodiesel é um combustível alternativo que pode ser produzido à partir de óleos vegetais e gorduras de origem animal, cuja composição química consiste em uma estrutura de ésteres alquílicos de ácidos graxos. O biodiesel é produzido, na maioria das aplicações industriais, mediante uma reação de transesterificação que consiste na transformação de triacilglicerídeos em ésteres e glicerol. Dentre as fontes vegetais de triacilglicerídeos, destacam-se a soja, algodão, mamona, canola, palma, macaúba, girassol e amendoim. O biodiesel também pode ser obtido utilizando-se matérias-primas residuais: resíduos oriundos de indústrias processadoras de bovinos, suínos, aves e peixes; além de óleos de fritura e óleos oriundos de microorganismos como as microalgas (DABDOUB et al., 2009).

2.1.1. Vantagens e desvantagens do biodiesel

Conforme apresentado na introdução da tese de doutoramento, os altos índices de gases poluentes causadores do efeito estufa e do aquecimento global são um dos grandes problemas ambientais que exigem atenção da comunidade científica nacional e internacional, sendo que grande parte desse cenário deve-se à queima de combustíveis fósseis utilizados em motores à combustão. O desenvolvimento de energias limpas e renováveis configura-se como uma alternativa para minimizar essa elevada concentração de gases poluentes na atmosfera.

O biodiesel enquadra-se perfeitamente nessas características por tratar-se de um combustível renovável e sustentável. Além disso, comparado aos combustíveis de origem fóssil, apresenta diversas vantagens, das quais destacam-se: **(a)** biodegradabilidade, pois é um biocombustível obtido a partir de biomassa vegetal ou animal (MOOTABADI et al., 2008); **(b)** contêm baixos índices de enxofre e compostos aromáticos em sua composição, evitando que em sua queima ocorra a liberação dos indesejáveis óxidos de enxofre e compostos carcinogênicos (PINTO et al., 2005); **(c)** apresenta melhores condições de combustão, pois contêm oxigênio em sua composição química, implicando em menores emissões de material particulado, hidrocarbonetos e monóxido de carbono (coforme dados na tabela 1) (LOTERO et al., 2005); **(d)** apresenta melhor fechamento do ciclo do carbono, já que as oleaginosas utilizadas como matéria-prima atuam retirando dióxido de carbono (CO₂) atmosférico, auxiliando na redução do efeito estufa (MOOTABADI et al., 2008); **(e)** possui maior ponto de fulgor (temperatura mínima na qual a mistura combustível e ar torna-se inflamável) em relação ao petrodiesel, proporcionando melhores condições de armazenamento, manuseio e transporte; **(f)** a utilização do biodiesel proporciona maior vida útil do motor por possuir excelente capacidade lubrificante; **(g)** o glicerol, coproduto da produção de biodiesel, possui aplicações nas indústrias farmacêutica, cosmética, alimentícia e plásticos; embora sua utilização necessite de altos custos na melhoria de sua qualidade (FERRETTI et al., 2010).

Tabela 1 - Reduções percentuais das emissões de poluentes devido à incorporação de biodiesel ao petrodiesel como fonte de combustível (LOTERO et al., 2005).

Poluente	B100	B20	B10	B5
	(100% de biodiesel)	(20% de biodiesel)	(10% de biodiesel)	(5% de biodiesel)
Dióxido de Carbono (CO₂)	-78	-15	-8	-4
Monóxido de Carbono (CO)	-48	-12	-6	-3
Dióxido de Enxofre (SO₂)	-100	-20	-10	-5
Óxidos de Nitrogênio (NO_x)	+10	+2	+1	+0,5
Hidrocarbonetos (HC)	-67	-20	-11	-5
Material Particulado (MP)	-47	-12	-6	-3

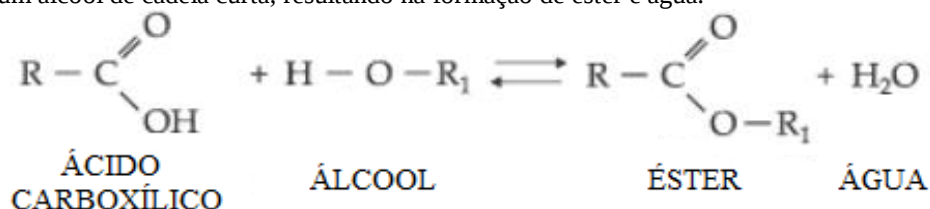
Em contrapartida, a necessidade de plantio de oleaginosas para serem utilizadas como fontes de matéria-prima resulta no desmatamento de florestas. Óleos não-comestíveis, residuais e gorduras animais oriundas de processos industriais podem ser uma alternativa para esse problema, embora essas fontes lipídicas possuem alta saturação de ácidos graxos e muitas encontram-se no estado sólido à temperatura ambiente, necessitando de aditivos para aumentar seu ponto de fusão, podendo inviabilizar sua aplicação (LEUNG et al., 2010).

Além das desvantagens com relação à produção de matérias-primas, responsável por 60-75% do custo total do biodiesel e principal fator que o torna mais caro que o petrodiesel, outros problemas associados à utilização do biodiesel podem ser citados, tais como maior viscosidade cinemática quando comparada ao diesel de petróleo, necessitando de alterações no sistema de injeção eletrônica dos veículos, além do biodiesel ser um combustível higroscópico, sendo que seu contato com água deve ser evitado para que não ocorra problemas no funcionamento dos motores (SINGH et al., 2010).

2.2. Reações de esterificação e transesterificação para produção de biodiesel

As reações químicas tradicionalmente empregadas para produção de biodiesel em escala industrial são a esterificação ou hidroesterificação de ácidos graxos e a transesterificação de triacilglicerídeos, reações que dependem da fonte de matéria-prima utilizada no processo catalítico. A esterificação de ácidos graxos é uma reação química reversível que envolve a produção de ésteres de ácidos graxos e água mediante reação de um ácido carboxílico com um álcool, conforme ilustrado resumidamente na figura 9:

Figura 9 - Reação reversível (esterificação e hidrólise) envolvendo um ácido carboxílico (ácido graxo) na presença de um álcool de cadeia curta, resultando na formação de éster e água.



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Esterificação de ácidos graxos são geralmente conduzidas na presença de catalisadores, podendo ser utilizados catalisadores homogêneos ácidos de Brønsted como H_2SO_4 , HCl e ácido p-toluenosulfônico; além de ácidos de Lewis tais como BF_3 , SnCl_2 , SnBr_2 e $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (CASAS et al., 2013). A utilização desses catalisadores homogêneos apresenta desvantagens: os processos envolvendo ácidos de Brønsted necessitam de complexas etapas de neutralização, além da elevada corrosão dos reatores utilizados industrialmente; desvantagens que podem ser minimizadas com a utilização dos catalisadores ácidos de Lewis, embora problemas como custo elevado, difícil manipulação e baixa tolerância à água não favoreçam a utilização desses catalisadores (FERREIRA et al., 2013).

Além da esterificação de ácidos graxos, o biodiesel também pode ser sintetizado pela reação de transesterificação de triacilglicerídeos. Basicamente, a transesterificação é um processo de transformação de triacilglicerídeos em ésteres alquílicos mediante troca do grupo químico $\text{RCO}-$ (ácidos graxos) da molécula de triacilglicerídeo por um grupo hidroxila ($\text{OH}-$)

proveniente de um álcool de baixa massa molecular. A reação global de transesterificação é exemplificada na figura 10 e detalhada na figura 11: inicialmente ocorre a reação reversível de uma molécula de triacilglicerídeo com álcool, resultando na produção de uma molécula de diglicerídeo e uma molécula de éster. Posteriormente, ocorrem outras duas etapas também reversíveis: conversão de diglicerídeo em monoglicerídeo e éster, seguida pela reação de uma molécula de monoglicerídeo com álcool resultando em glicerina e ésteres. A proporção estequiométrica da reação de transesterificação para produção de biodiesel é definida como 1mol triacilglicerídeo:3mols de álcool transformando-se em 3mols de ésteres:1mol de glicerina (ISSARIYAKUL et al., 2014), embora tradicionalmente seja utilizado excesso de álcool com relação à quantidade estequiométrica (óleo:álcool = 1:3) é usado para deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação dos ésteres (STAMENKOVIC et al., 2011).

Figura 10 - Reação global de transesterificação de triacilglicerídeos via rota metílica.

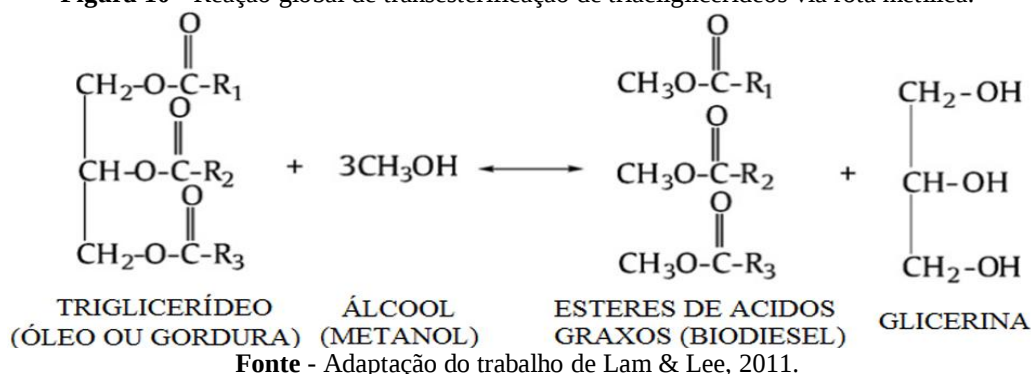
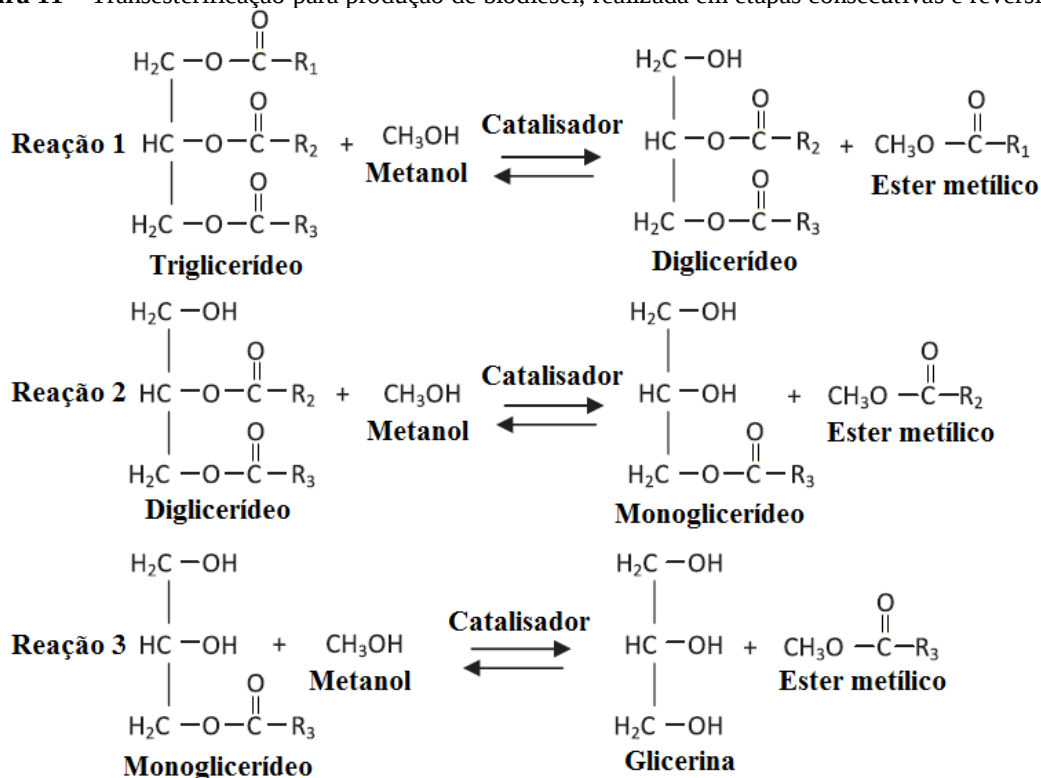


Figura 11 – Transesterificação para produção de biodiesel, realizada em etapas consecutivas e reversíveis.



2.3. Matérias-primas para produção de biodiesel

As fontes de matéria-prima utilizadas na produção de biodiesel são divididas em dois tipos: **(1)** fontes de triacilglicerídeos, principalmente óleos vegetais e gorduras de origem animal oriundas de processos industriais e **(2)** álcoois de baixas massas moleculares, com destaque para metanol (álcool metílico) e etanol (álcool etílico). Nas próximas seções foram descritas essas diferentes fontes de matéria-prima utilizadas na síntese do biodiesel.

2.3.1. Óleos vegetais para a produção de biodiesel

A produção de oleaginosas para serem utilizadas como fontes de matéria-prima depende de características específicas como tipo de grãos e sementes, formas de cultivo, condições climáticas, solos e relevos das regiões produtoras (STAMENKOVIC et al., 2011). Nesse sentido, o Brasil possui posição de destaque devido à seu vasto território e grande diversidade climática, proporcionando condições favoráveis para produção em larga escala de uma grande variedade de culturas. A figura 12 ilustra a distribuição geográfica de diferentes matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel nos parques industriais nacionais, conforme sua disponibilidade no território brasileiro, permitindo visualizar as regiões com suas respectivas fontes de óleos vegetais e gorduras animais oriundas de processos industriais:

Figura 12 - Potencialidade das regiões brasileiras para a produção de matérias-primas (culturas de oleaginosas e gorduras de origem animal) que podem ser utilizadas na produção de biodiesel em escala industrial.



Fonte - <http://geografiaeopolitica.blogspot.com.br/2010/06/o-programa-nacional-de-biodiesel.html> Acesso em 14/07/2016.

As fontes de matéria-prima são um dos principais fatores que influenciam o preço final do biodiesel: entre 60-75% do custo total para produção refere-se à obtenção de matérias-primas para serem utilizadas nos diferentes tipos de processos catalíticos. Além do impacto no preço do biodiesel, a composição das matérias-primas (tipo de ácidos graxos presentes nas fontes de tricilglicerídeos) utilizadas possui grande influência nas propriedades físico-químicas dos ésteres produzidos (SINGH et al., 2010). Na tabela 2 são mostrados os tipos de ácidos graxos presentes em óleos e gorduras utilizados para produção de biodiesel:

Tabela 2 - Principais ácidos graxos que compõem diferentes matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (ISSARIYAKUL et al., 2014; GEORGOGIANNI et al., 2009; GOODRUM et al., 2003; LOTERO et al., 2005).

Óleo/Gordura (nome comum)	Espécie	Composição em ácidos graxos (wt. %)				
		16:0 Palmítico ¹	18:0 Esteárico ²	18:1 Oléico ³	18:2 Linoléico ⁴	18:3 Linolênico ⁵
Algodão	<i>Gossypium hirsutum</i>	23,0	2,3	15,6	55,6	0,3
Canola	<i>Brassica napus</i>	4,3	1,7	61,0	20,8	9,3
Girassol	<i>Helianthus annuus</i>	5,2	3,7	33,7	56,5	---
Macaúba	<i>Acrocomia aculeata</i>	17,6	2,0	58,6	16,0	1,0
Milho	<i>Zea mays</i>	11,6	2,5	38,7	44,7	1,4
Pinhão manso	<i>Jatropha curcas</i>	18,5	2,3	49,0	29,7	---
Palma	<i>Elaeis guineensis</i>	44,3	4,3	39,3	10,0	---
Soja	<i>Glycine max</i>	10,1	4,3	22,3	53,7	8,1
Óleo de soja residual	---	11,5	4,0	24,5	53,0	7,0
Gordura peixe (Tilápia)⁶	<i>Oreochromis niloticus L.</i>	15,9	---	12,1	---	---
Gordura de frango	---	22,04	9,95	42,45	13,17	0,97
Gordura de porco	---	17,3	15,6	42,5	19,3	1,0
Sebo bovino	---	22,99	19,44	41,6	3,91	0,49

¹Fórmula química = C₁₆H₃₂O₂, massa molecular = 256,4g/mol ²Fórmula química = C₁₈H₃₆O₂, massa molecular = 284,5g/mol

³Fórmula química = C₁₈H₃₄O₂, massa molecular = 282,5g/mol; ⁴Fórmula química = C₁₈H₃₂O₂, massa molecular = 280,5g/mol

⁵Fórmula química = C₁₈H₃₀O₂, massa molecular = 278,5g/mol (LAM et al., 2010a)

⁶Além desses ácidos graxos: C20:5 = 18,1 wt. %; C22:6 = 15,8 wt. % e outros = 38,1 wt. % (SANTOS et al., 2010)

Conforme mencionado no parágrafo anterior, o produto final obtido também depende da fonte de matéria-prima utilizada no processo de produção de biodiesel. A tabela 3 ilustra propriedades físico-químicas como viscosidade, densidade, ponto de inflamação e quantidade

mínima de energia necessária para que ocorra a combustão de ésteres metílicos obtidos a partir de reações catalíticas utilizando diferentes fontes de óleos vegetais como matéria-prima:

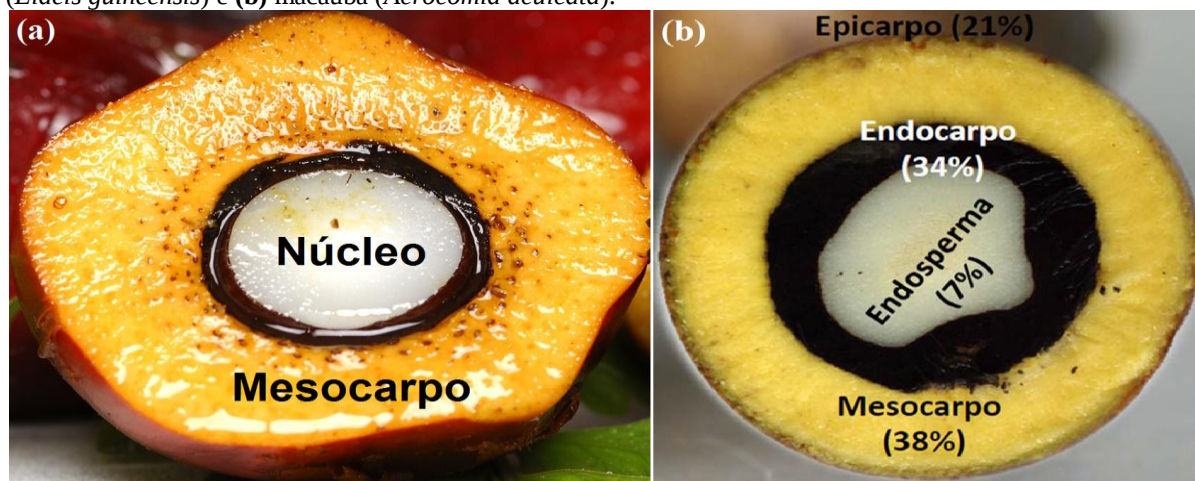
Tabela 3 - Propriedades de ésteres metílicos obtidos a partir da utilização de diferentes matérias-primas no processo de produção do biodiesel (SINGH et al., 2010; LEUNG et al., 2010).

Ester metílico	Espécie	Viscosidade (mm ² /s)	Mínimo aquecimento (MJ/Kg)	Ponto fusão (°C)	Ponto líquido (°C)	Ponto inflamação (°C)	Densidade (Kg/L)
Algodão	<i>Gossypium hirsutum</i>	4,7 (40°C)	40	---	---	---	0,875
Canola	<i>Brassica napus</i>	4,2 (40°C)	32,8	---	---	---	0,883
Girassol	<i>Helianthus annuus</i>	4,6 (37,8°C)	33,5	1	---	183	0,860
Milho	<i>Zea mays</i>	3,39 (40°C)	45	---	---	---	0,890
Palma	<i>Elaeis guineensis</i>	5,7 (37,8°C)	33,5	13	---	164	0,880
Soja	<i>Glycine max</i>	4,5 (37,8°C)	33,5	1	-7	178	0,885
Diesel	---	3,06	43,8	---	-16	76	0,855
Blend ¹	---	3,2	43,2	---	-16	128	0,859

¹Mistura contendo 20% biodiesel e 80% petrodiesel

A soja (*Glycine max*) domina a produção mundial de óleo vegetal (produtividade de 300-450 Kg/hectare/ano, sendo que suas sementes contêm 21% de óleo) cujo destino é principalmente o suprimento de matéria-prima para indústrias alimentícias, embora também seja a fonte de triacilglicerídeos mais utilizada na produção de biodiesel (ISSARIYAKUL *et al.*, 2014). Além da soja, as palmáceas representam uma interessante fonte de matéria-prima, principalmente quando consideramos que há diversas culturas de palmeiras nativas no Brasil. A palma dendê (*Elaeis guineensis*) e palma macaúba (*Acrocomia aculeata*) são fontes interessantes para a produção de biodiesel. A figura 13 ilustra os frutos do dendê (*Elaeis guineensis*) e da macaúba (*Acrocomia aculeata*) utilizados na produção de biodiesel:

Figura 13 - Frutos obtidos de diferentes palmáceas nativas utilizadas para produção de biodiesel: (a) dendê (*Elaeis guineensis*) e (b) macaúba (*Acrocomia aculeata*).



Fonte - http://www.leuphana.de/fileadmin/user_upload/portale/inkubator/download/Summary_Macauba_Feasibility_Study.pdf

A palma dendê (*Elaeis guineensis*) possui grande potencial para utilização como matéria-prima na indústria de biodiesel devido à seu baixo preço, conteúdo relativamente alto de óleo (fruto da palma dendê contém aproximadamente 40% de óleo) e maior produtividade quando comparada à soja: 2500-4000 Kg/hectare/ano. O cultivo da palma dendê acontece em regiões tropicais, com temperaturas anuais por volta de 25°C, sendo que as palmeiras podem chegar à ciclos de produtividade de até 30 anos. Quanto à sua utilização para produção de biodiesel, o óleo de palma dendê é mais saturado e possui maior estabilidade à oxidação, quando comparado com outros óleos vegetais, além de ser uma importante alternativa para o desenvolvimento sustentável de algumas regiões brasileiras, principalmente da Amazônia (MEKHILEF et al., 2011; ISSARIYAKUL et al., 2014). A palma macaúba (*Acrocomia aculeata*) também é um tipo de palmeira com grande potencial como fonte de matéria-prima para produção de biodiesel. Assim como para a palma dendê (*Elaeis guineensis*), são extraídos dois tipos de óleos dos frutos da macaúba (*Acrocomia aculeata*): o óleo extraído da polpa (epicarpo e mesocarpo) possui uma cor avermelhada, com alta concentração de ácido oleico; enquanto a amêndoa (endosperma) da macaúba origina um óleo transparente, rico em ácido oleico e ácido láurico, com aplicações principalmente na indústria de cosméticos.

2.3.2. Óleos residuais, não-comestíveis e gorduras para a produção de biodiesel

Óleos utilizados como matéria-prima para produção de biodiesel que possuam concentrações de ácidos graxos livres superiores à 1wt.% são dificilmente convertidos em ésteres pela reação de transesterificação, sendo que a utilização de matérias-primas de baixa qualidade é uma desvantagem desse tipo de processo catalítico (DABDOUB et al., 2009). Nesse sentido, além dos óleos vegetais, uma usina produtora de biodiesel deve ter a capacidade de trabalhar com uma grande variedade de matérias-primas, principalmente quando consideramos que os óleos refinados têm uma aplicação significativa na indústria alimentícia, implicando em desfavorável balanço energético e econômico no preço final do biodiesel (SEMWAL et al., 2011). Uma alternativa para os altos custos das matérias-primas é a utilização de óleos e gorduras não-comestíveis e residuais, porém a indústria de biodiesel precisa de critérios para escolha dessas fontes de matéria-prima, tais como necessidade de etapas mínimas de neutralização ou pré-tratamento e conteúdo favorável de ácidos graxos livres (LAM et al., 2010a). Nesses casos, as tecnologias atualmente utilizadas nas usinas produtoras de biodiesel realizam a esterificação ou hidroesterificação dos ácidos graxos presente nessas matérias-primas altamente ácidas, na maioria das vezes utilizando ácido sulfúrico (H₂SO₄) como catalisador homogêneo, geralmente necessitando de elevadas

temperaturas e altas razões molares álcool:óleo no processo catalítico. Exemplos destas matérias-primas são os óleos de fritura residual (AL-WIDYAN et al., 2002; CHIN et al., 2009; GEORGOGIANNI et al., 2009; GLISIC et al., 2014) e gorduras de origem animal: resíduos da produção industrial como sebo bovino, banha de porco, gordura de aves e peixes (GOODRUM et al., 2003; LIU et al., 2007; MOREIRA et al., 2010; MADHU et al., 2014).

Embora ainda seja um desafio para as usinas produtoras de biodiesel, a utilização dessas matérias-primas de baixa qualidade possui um importante aspecto ambiental: tradicionalmente, gorduras residuais de aves e peixes oriundos de processos industriais têm sido utilizados como ingredientes para produção de ração animal; enquanto que o sebo bovino e a banha de porco são gorduras residuais de frigoríficos cujo destino principal é a indústria de sabão, porém quando este mercado está sobrecarregado essas gorduras são normalmente incineradas ou dispostas em aterros sanitários (CUNHA et al., 2009).

2.3.3. Álcoois de baixa massa molecular para produção de biodiesel

Os álcoois com baixas massas moleculares mais utilizados para a produção de biodiesel são o metanol (álcool metílico) e o etanol (álcool etílico). O metanol é o álcool mais utilizado devido às suas propriedades adequadas como condições moderadas de reação e fácil separação entre os produtos obtidos (biodiesel e glicerol). Entretanto, a reação de metanólise exige cuidados adicionais devido à toxicidade e baixo ponto de ebulição do álcool metílico, resultando em grandes riscos de explosão associados aos vapores liberados durante a reação catalítica (STAMENKOVIC et al., 2011).

Considerando que o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de etanol obtido à partir de cana-de-açúcar (*Saccharum L.*) destaca-se a importância do desenvolvimento de pesquisas para melhoria e otimização do processo de produção de biodiesel pela rota etílica. A problemática de utilização do etanol na síntese de biodiesel é a complexidade do processo de produção, embora o álcool etílico seja mais vantajoso por sua não-toxicidade, biodegradabilidade e melhor balanço energético (matéria-prima renovável, diferentemente do que ocorre para o processo de obtenção do álcool metílico). Comparado com os ésteres metílicos (produzidos utilizando metanol na reação), ésteres etílicos (produzidos utilizando etanol na reação) possuem maior estabilidade oxidativa, menor índice de iodo e melhores propriedades de lubricidade. As desvantagens são a necessidade de maior consumo energético no processo de produção, necessidade de álcool etílico com altos índices de pureza (rendimentos de ésteres etílicos dependem significativamente da presença de água) e difícil separação entre biodiesel e glicerol (ALBUQUERQUE et al., 2009).

2.4. Catalisadores para produção de biodiesel

Há três tipos de catalisadores comumente utilizados nas reações de esterificação e transesterificação para produção de biodiesel: catalisadores homogêneos, heterogêneos (ambos podem ser ácidos ou básicos) e enzimáticos. Nas próximas seções são apresentados os fundamentos para aplicação desses catalisadores na produção de biodiesel: os mecanismos catalíticos propostos para atuação desses catalisadores, vantagens e desvantagens de suas aplicações em escala industrial utilizando reações de transesterificação nesse processo.

2.4.1. Catalisadores homogêneos para produção de biodiesel

Para uma aplicação eficiente e viável da catálise homogênea ácida ou básica em escala industrial, faz-se necessária a recuperação de todas as substâncias químicas envolvidas, princípio aplicável ao álcool empregado em excesso, à água usada durante o refino (lavagem dos ésteres formados e neutralização do catalisador) e à derivatização do catalisador empregado, permitindo transformá-lo em produtos químicos reutilizáveis. Da mesma forma, deve ser dado um destino adequado ao glicerol formado (exigência que também aplica-se aos processos de catálise heterogênea e enzimática) para que não se comprometa a economicidade da produção de biodiesel em larga escala (DABDOUB et al., 2009). Na figura 14 podem ser observados os mecanismos catalíticos propostos para atuação dos catalisadores homogêneos ácidos e básicos na formação de ésteres mediante reações de transesterificação.

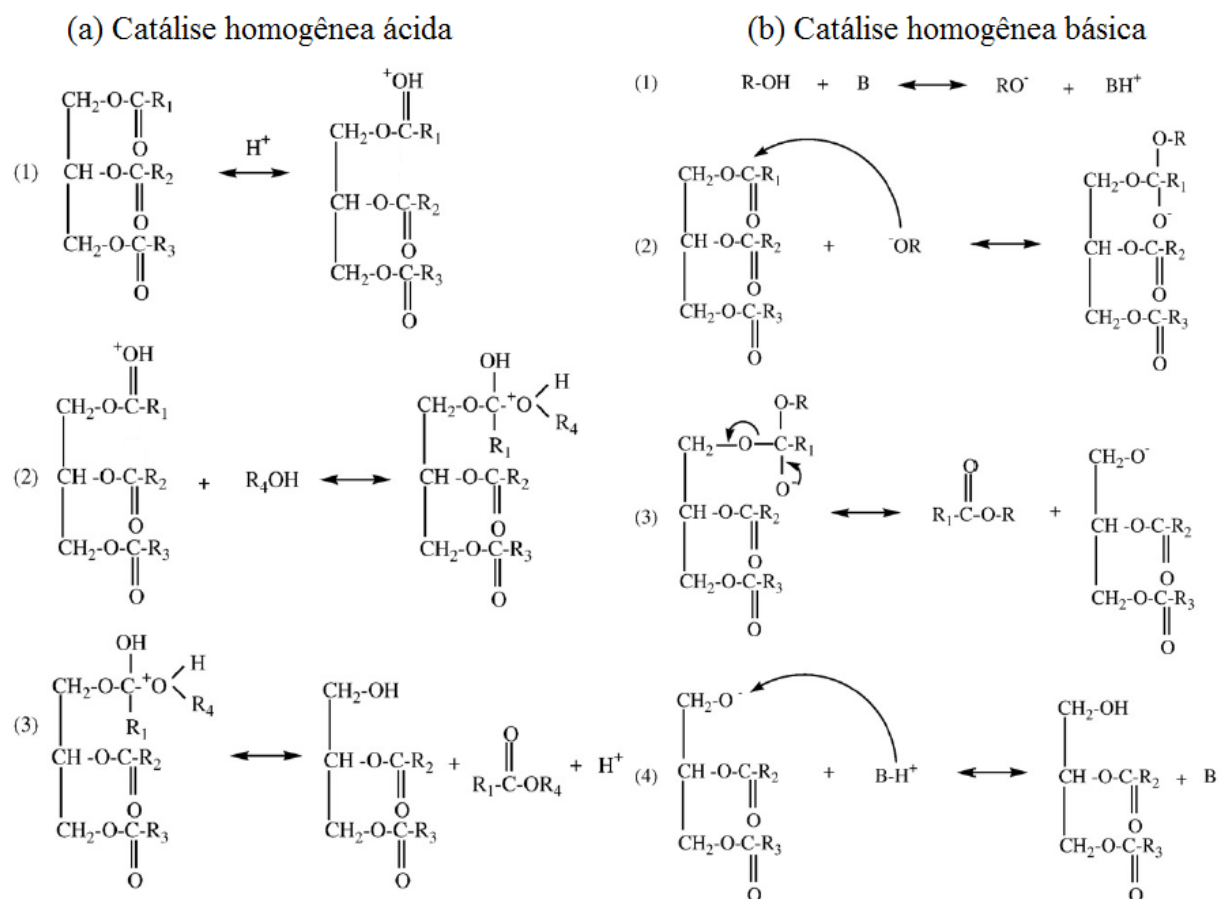
Para o mecanismo apresentado para catálise homogênea ácida, a etapa determinante na interação catalisador-reagentes é a protonação do grupo carbonila da molécula de triacilglicerídeo: na primeira etapa do mecanismo proposto (figura 14a) ocorre a protonação do oxigênio presente no grupo carbonila da molécula de triacilglicerídeo. Isso aumenta a eletrofilicidade do carbono adjacente, tornando-o mais suscetível à atração nucleofílica pela molécula de álcool (R_4OH) resultando na formação de um intermediário tetraédrico, conforme mostra a etapa 2. Na terceira etapa da reação, ocorre a liberação do próton e formação de uma molécula de éster e diglicerídeo. Finalmente, essas três etapas repetem-se por outros dois ciclos de reação até a formação de três moléculas de éster e uma molécula de glicerol.

Diferentemente da catálise homogênea ácida, catalisadores homogêneos básicos realizam essa reação de transesterificação por uma rota catalítica mais direta, conforme mostrado na figura 14b, sendo que a etapa determinante nesse processo é o ataque nucleofílico do grupo metóxido na molécula de triacilglicerídeo: na primeira etapa da reação, ocorre a dissociação do catalisador básico (representado pela letra “B” na primeira etapa) após interação com a molécula de álcool, resultando na formação de um íon alcóxido (representado

por RO-) que atua diretamente como um nucleófilo forte, realizando um ataque nucleofílico no grupo carbonila da molécula de triacilglicerídeo e resultando na formação de um composto intermediário, conforme mostrado na etapa 2. Essa segunda etapa é seguida pela formação de uma molécula de éster e diglicerídeo (etapa 3) e regeneração do catalisador básico (etapa 4). Assim como ocorre para o mecanismo de catálise homogênea ácida, essas quatro etapas repetem-se por outros dois ciclos até a formação de três moléculas de éster e uma molécula de glicerol, conforme proporção estequiométrica descrita nas figuras 10 e 11.

A diferença entre os dois mecanismos catalíticos (formação de espécies eletrofílicas na catálise homogênea ácida enquanto ocorre a formação de um nucleófilo forte para a catálise homogênea básica) explica a diferença entre esses dois processos catalíticos, que resultam na maior atividade catalítica e menor tempo de reação dos catalisadores homogêneos básicos quando comparado aos catalisadores homogêneos ácidos (LOTERO et al., 2005).

Figura 14 - Mecanismos catalíticos para formação de ésteres mediante reações de transesterificação realizados pelos catalisadores homogêneos (a) ácidos e (b) básicos.



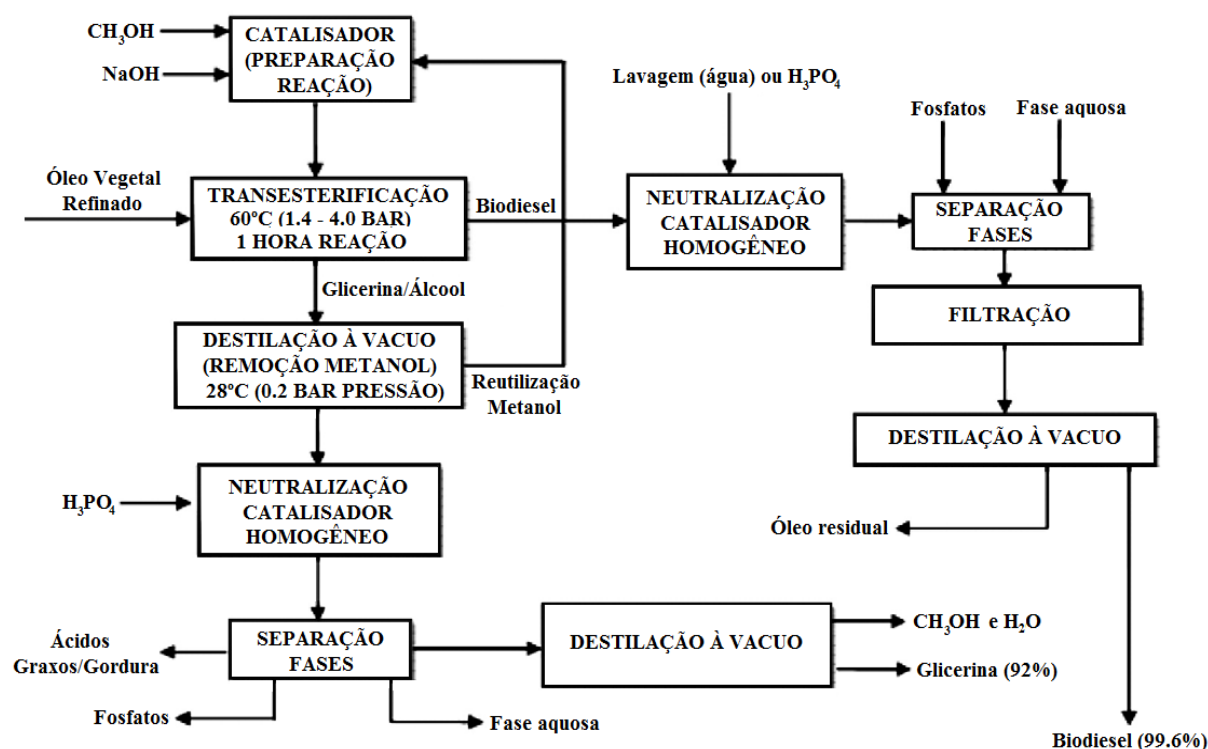
Fonte - Adaptação dos trabalhos de Lotero et al., 2005 e Lam et al., 2010a.

No processo de catálise homogênea básica, a separação entre catalisador e produtos é tecnicamente complexa, dificultando a reciclagem e gerando grande quantidade de resíduos que necessitam de neutralização, resultando em aumento nos custos de produção do biodiesel

(PINTO et al., 2005). Apesar dessas desvantagens, os catalisadores homogêneos básicos são os mais utilizados nas reações de transesterificação em processos industriais, aplicando-se óleos vegetais refinados com quantidades de ácidos graxos livres inferiores à 0,5wt.%. Esses catalisadores proporcionam altos índices de conversão dos triacilglicerídeos, com temperaturas entre 40°C-70°C e curtos tempos de reação catalítica. Industrialmente, há destaque para a utilização de metóxido de sódio (CH_3ONa) que consiste de um catalisador altamente ativo em reações via rota metílica, produzindo ésteres metílicos com baixos tempos (30 min) e baixas concentrações molares de catalisador (0,5wt.%) (DABDOUB et al., 2009).

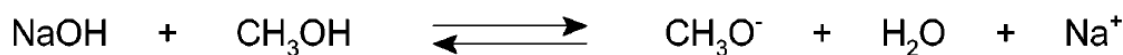
A figura 15 exemplifica um processo de catálise homogênea básica realizada em uma usina produtora de biodiesel, utilizando óleo vegetal refinado e NaOH como catalisador, com destaque para a grande necessidade de neutralização dos resíduos gerados no processo. Nesse processo descrito, os íons metóxido (CH_3O^-) são formados pela dissociação do NaOH após reação com o álcool metílico, CH_3OH (figura 16) e atuam nos grupos carbonila das moléculas de triacilglicerídeo, resultando na formação de ésteres metílicos (LOTERO et al., 2005).

Figura 15 - Diagrama simplificado para produção de biodiesel em escala industrial utilizando catalisadores homogêneos básicos: embora ocorra em curtos tempos de reação com altas conversões, a grande desvantagem desse tipo de processo é a necessidade de matérias-primas com baixa quantidade de ácidos graxos livres, diversas etapas de neutralização e tratamento dos resíduos gerados no processo.



Fonte - Adaptação do trabalho de Helwani et al., 2009.

Figura 16 - Formação de íons metóxido (CH_3O^-) na catálise homogênea básica.

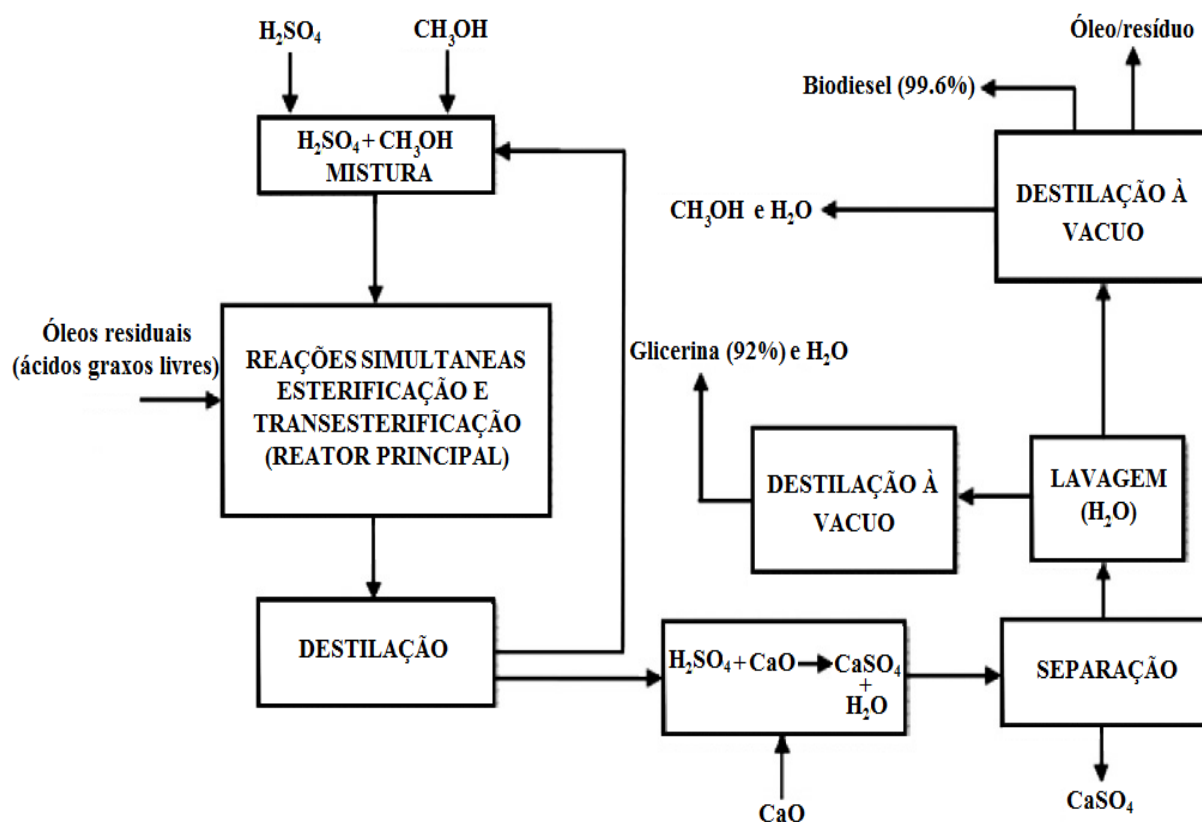


Fonte - Adaptação do trabalho de Lotero et al., 2005.

Embora a maioria dos processos de produção de biodiesel em escala industrial utilizem catalisadores homogêneos básicos, principalmente devido ao baixo tempo de reação, para matérias-primas com alta acidez (quantidades de ácidos graxos livres superiores à 6wt.%) a esterificação utilizando catalisadores homogêneos ácidos, que não são afetados pela presença de ácidos graxos livres nas matérias-primas, seguida pela reação de transesterificação é o método mais adequado. Exemplos desses catalisadores homogêneos ácidos são H_2SO_4 , HCl , BF_3 , H_3PO_4 , entre outros; embora a corrosão que pode ocorrer nos reatores industriais, a necessidade de altas temperaturas e a suscetibilidade à presença de água (máximo de 0,5wt.%) são problemas para utilização desses catalisadores homogêneos ácidos (LOTERO et al., 2005). A desativação desses catalisadores homogêneos devido à presença de água deve-se à alta polaridade das moléculas de água, resultando na solvatação dos sítios ácidos desses catalisadores, sendo que a atividade catalítica é reduzida quando comparado apenas à presença de moléculas de álcool no meio reacional (HELWANI et al., 2009).

A figura 17 ilustra um processo de catálise homogênea ácida realizada numa usina produtora de biodiesel utilizando óleos residuais e H_2SO_4 como catalisador ácido. Nesse processo, a neutralização do catalisador ácido é feita utilizando-se óxido de cálcio (CaO):

Figura 17 - Diagrama simplificado para produção de biodiesel em escala industrial utilizando catalisadores homogêneos ácidos: a grande vantagem desse tipo de processo, quando comparado à catálise homogênea básica, é a possibilidade de utilização de matérias-primas com baixo valor agregado.

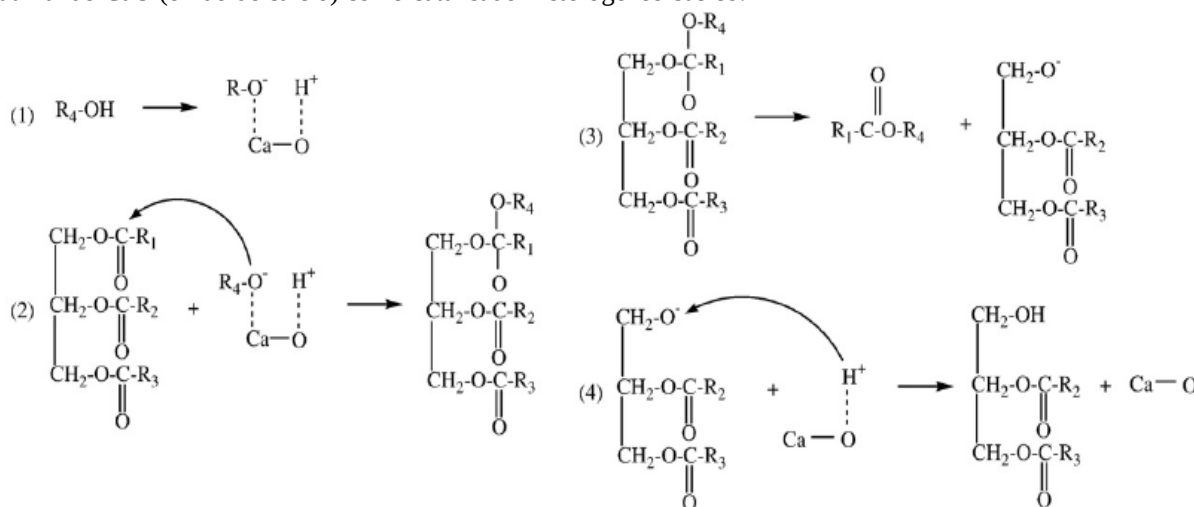


Fonte - Adaptação do trabalho de Helwani et al., 2009.

2.4.2. Catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel

As principais vantagens da aplicação de catalisadores heterogêneos, quando comparada à utilização de catálise homogênea na produção de biodiesel, são: **(a)** possibilidade de recuperação do catalisador heterogêneo removendo-o do meio reacional por uma simples filtração, **(b)** reutilização desse catalisador em vários ciclos catalíticos e **(c)** simplificação do processo de separação e purificação dos produtos finais da reação (biodiesel e glicerol). Além disso, catalisadores heterogêneos apresentam eficiência e atividade catalítica para transesterificação de triacilglicerídeos quanto esterificação de ácidos graxos (DABDOUB et al., 2009). Assim como ocorrem para os catalisadores homogêneos, catalisadores heterogêneos também dividem-se em básicos e ácidos. Entre os catalisadores heterogêneos básicos, podemos citar alguns exemplos: zeólitas e materiais microporosos, como as zeólitas faujazita (NaX) e titanossilicato ETS-10 submetidos à reações de troca iônica com átomos de potássio e cério para aumento da basicidade dos materiais (SUPPES et al., 2004); hidrotalcitas (Mg-Al) também com incorporação de átomos de potássio, utilizadas em reações de transesterificação via rota metílica (PRAKARNPRUK, PORNTANGJITLIKIT, 2008) além da utilização de óxido de cálcio (CaO) devido à sua baixa solubilidade no álcool metílico, baixo custo e alta atividade catalítica (HELWANI et al., 2009). A figura 18 ilustra o mecanismo realizado pelo CaO em uma reação de transesterificação pela rota metílica:

Figura 18 - Mecanismo de reação de transesterificação para conversão de triacilglicerídeos em ésteres metílicos utilizando CaO (óxido de cálcio) como catalisador heterogêneo básico.



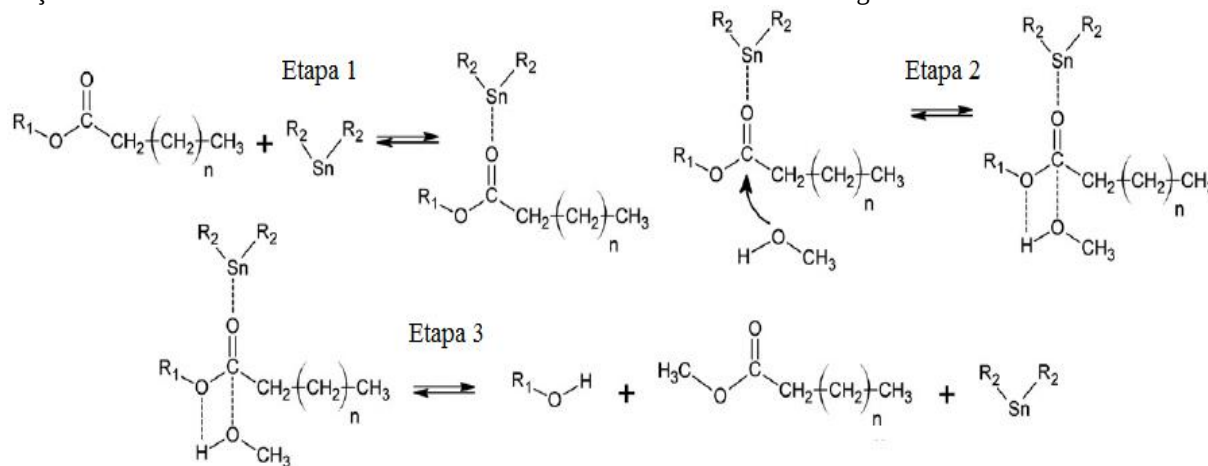
Fonte - Adaptação do trabalho de Helwani et al., 2009.

Na primeira etapa da reação, ocorre a remoção de um próton da molécula de metanol (representada por R_4OH) realizada pelo CaO (óxido de cálcio), resultando na formação de um íon metóxido (CH_3O^-). Na segunda etapa, esse íon CH_3O^- interage com o carbono do grupo carbonila presente na molécula de triacilglicerídeo, resultando na formação de um composto

intermediário (grupo alcóxicarbonila, conforme mostrado na etapa 2). Na próxima etapa, ocorre a transformação desse composto intermediário em um ânion de diglicerídeo e uma molécula de ester, enquanto que na última etapa da reação, esse ânion na molécula de diglicerídeo interage com o cátion formado na etapa 2 (CaOH^+) resultando na formação de uma molécula de diglicerídeo e regeneração do CaO . Essas quatro etapas repetem-se por outros dois ciclos até a formação de três moléculas de ester e uma molécula de glicerol.

Casas et al., (2013) propõe um mecanismo catalítico para atuação de catalisadores heterogêneos ácidos, apresentando um mecanismo para transesterificação realizada por catalisadores ácidos de Lewis à base de estanho, reproduzido na figura 19: no mecanismo catalítico apresentado, os orbitais livres do átomo de estanho interagem com o oxigênio do grupo carbonila da molécula de monoglicerídeo (etapa 1) aumentando a eletrofilicidade do carbono adjacente. Posteriormente, esse carbono torna-se mais suscetível à atração nucleofílica do álcool metílico (etapa 2). Finalmente, na terceira etapa ocorre a formação de uma molécula de éster, uma molécula de glicerol e a regeneração do catalisador heterogêneo:

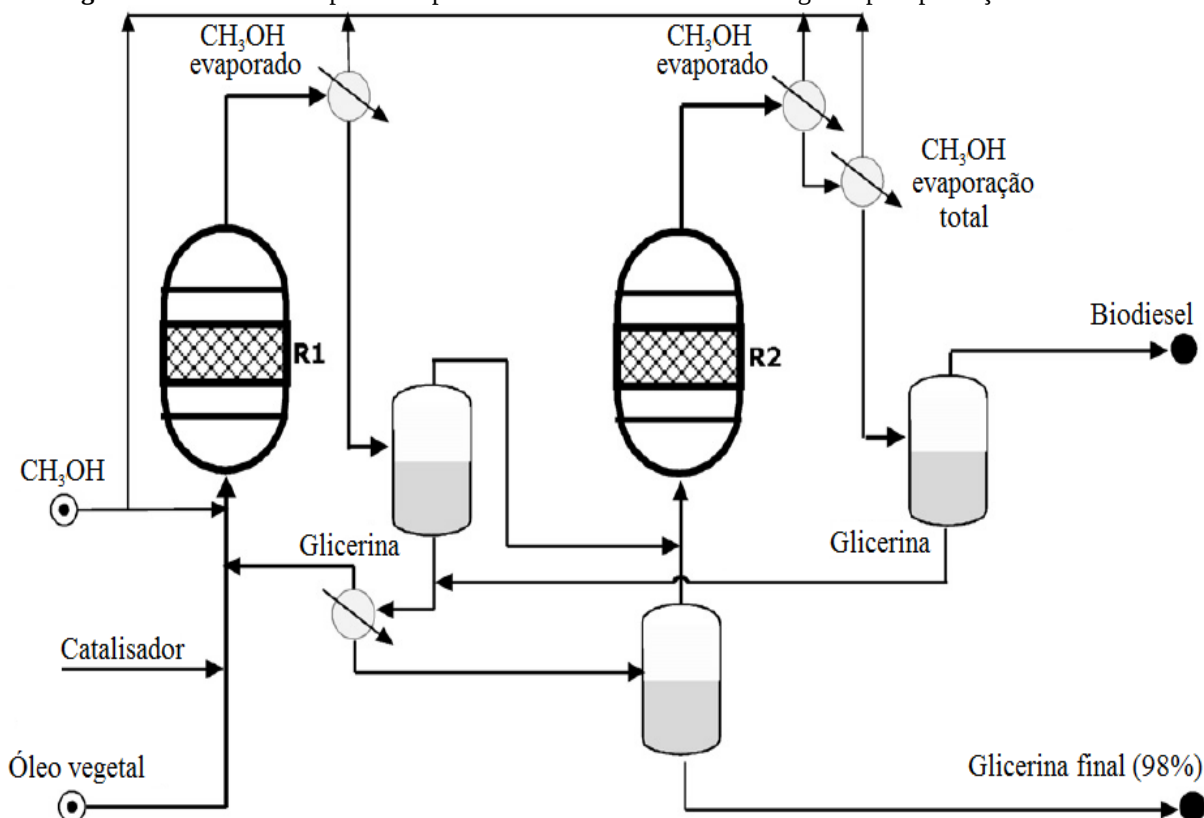
Figura 19 - Mecanismo proposto para transesterificação realizada por catalisadores ácidos de Lewis. Nessa reação são utilizados sais metálicos à base de estanho como catalisadores heterogêneos.



Fonte - Adaptação do trabalho de Casas et al., 2013.

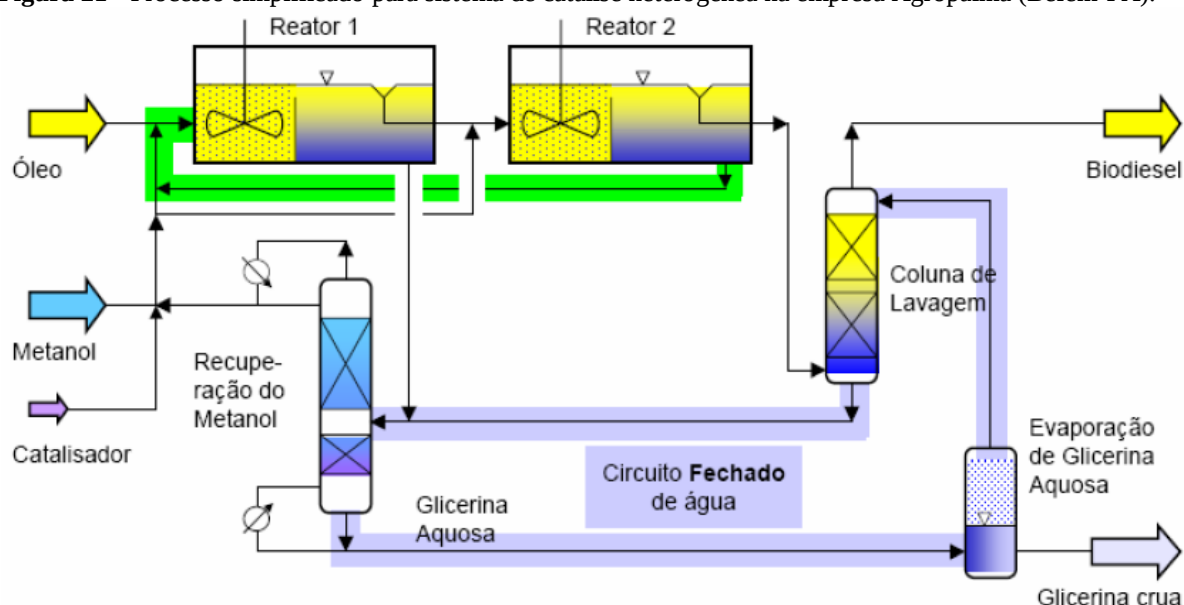
A figura 20 ilustra um arranjo experimental para produção de biodiesel utilizando a catálise heterogênea em escala industrial, proposto Bournay et al., (2005). Os autores pertencem ao Instituto Francês de Petróleo (Institut Français du Pétrole, Vernaison, France) e propõem essa alternativa em substituição aos tradicionais processos de catálise homogênea utilizados nos parques industriais, resultando na patente francesa FR2890656 (BOURNAY et al., 2007). A reação de transesterificação ocorre à elevadas temperaturas e pressões, considerando os valores utilizados em catálise homogênea, utilizando-se um excesso de álcool metílico com relação estequiométrica de 3mols álcool:1mol triacilglicerídeo, excesso removido por evaporação e reintroduzido no processo catalítico. A principal

Figura 20 - Processo simplificado para um sistema de catálise heterogênea para produção de biodiesel.



O sistema apresentado por Bournay et al., 2005 adquire importância quando consideramos que a aplicação industrial da catálise heterogênea ainda configura-se como um desafio nos parques industriais. Além do grupo de pesquisa Francês, outro exemplo bem sucedido de produção de biodiesel industrialmente pela catálise heterogênea é a indústria Agropalma (Belém-PA) que utiliza processo catalítico similar ao apresentado na figura 21.

Nos processos apresentados nas figuras 20 e 21, novamente há o destaque para a realização do processo de forma contínua, possibilitando a recuperação do catalisador heterogêneo e reutilização do álcool no processo catalítico. Especificamente para o processo realizado pela indústria Agropalma, a produção de biodiesel ocorre pelas reações de esterificação e hidroesterificação de óleo de palma (*Elaeis guineensis*) como matéria-prima, utilizando óxido de zircônio sulfatados, óxido de nióbio, ácido nióbico e zeólita Y como catalisadores heterogêneos. Essa tecnologia apresentada é relatada nas patentes registradas nacionalmente e internacionalmente PI0301103-8 (ARANDA, ANTUNES; 2003) e WO2004096962-A1 (ARANDA, ANTUNES; 2004).

Figura 21 - Processo simplificado para sistema de catálise heterogênea na empresa Agropalma (Belém-PA).

Fonte - <http://www.labcat.org/ladebio/semana1/palestras/SemanaBiodiesel-3-Donato.pdf> Acesso 02/06/2016.

2.4.2.1. Literatura patentária relacionada à aplicação de catalisadores heterogêneos em processos para produção de biodiesel

A produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos é relatada tanto na literatura acadêmica quanto na literatura patentária, conforme alguns exemplos: US5908946 (STERN et al., 1999) descrevem a produção de biodiesel utilizando matérias-primas de origem vegetal e animal. São aplicados os seguintes catalisadores heterogêneos: óxidos de zinco (ZnO), óxidos de alumínio (Al_2O_3) e óxidos de zinco blendados com óxidos de alumínio (ZnAl_2O_4). A patente US6,147,196 (STERN et al., 2000) descreve a produção de biodiesel usando óxidos de zinco (ZnO) e titânio (TiO_2) porém com processo apenas para rota metílica. A patente brasileira WO2004096962-A1 (ARANDA, ANTUNES; 2004) descreve a produção de biodiesel a partir da esterificação de ácidos graxos livres provenientes do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) como fonte de matéria-prima, utilizando óxidos de zircônio sulfatados (ZrO_2) como catalisadores heterogêneos.

A patente US7151187B2 (DELFORT et al., 2006) relata a produção de biodiesel, a partir da transesterificação de óleo de canola (*Brassica napus*) como matéria-prima via rota metílica, tendo como catalisadores heterogêneos combinações de vários óxidos: zinco, titânio, alumínio e bismuto; além da adição de ácido nítrico (HNO_3) como catalisador homogêneo, indesejável devido à possível corrosão causada nos reatores utilizados em processos industriais. A patente US2009/0030219A1 (SU, 2009) utiliza resinas poliméricas como catalisadores heterogêneos para esterificação de ácidos graxos livres provenientes de óleo de soja (*Glycine max*) como fonte de triacilglicerídeos, hidrolisados mediante utilização de

enzimas. A patente US2011/0185625A1 (SINGH et al., 2009) descreve reações de transesterificação utilizando óleo de canola (*Brassica napus*) e vários catalisadores à base de óxidos e materiais zeolíticos, observando dificuldades de reutilização para parte desses catalisadores heterogêneos. A patente européia EP2522713A2 (HIN, 2012) relata a produção de biodiesel utilizando óleo derivado de pinhão manso (*Jatropha curcas*) com quantidade relativamente alta de ácidos graxos livres e óxido de cálcio (CaO), óxido de zinco (ZnO) e uma mistura CaO-ZnO como catalisadores heterogêneos no referido processo catalítico.

Embora haja diversos registros de patentes de catalisadores heterogêneos que possam ser empregados para produção de biodiesel, sua utilização em escala industrial ainda configura-se como um desafio devido à necessidade de altas pressões e temperaturas reacionais, conforme patente francesa FR2890656 (BOURNAY et al., 2007) que consiste do emprego de uma mistura de óxidos de zinco (ZnO) e alumínio (Al_2O_3), insolúvel no meio reacional, porém não apresentou resultados expressivos de produção; diferentemente da patente brasileira US20070232817A1 (PEREIRA et al., 2007) que descreve a produção de biodiesel em escala industrial, a partir da hidroesterificação de ácidos graxos provenientes do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) utilizando óxidos de nióbio, ácido nióbico e zeólita Y como catalisadores heterogêneos no referido processo.

2.4.3. Catalisadores enzimáticos e biocatalisadores para produção de biodiesel

A busca por catalisadores que fossem menos agressivos ambientalmente e que pudessem ser utilizados em condições mais favoráveis levou à utilização das enzimas. As principais vantagens de utilização das enzimas como biocatalisadores em relação aos catalisadores químicos é a possibilidade de reações em condições mais amenas de pH e temperatura, preservação dos reatores (não são mais submetidos à altas pressões, temperaturas e agentes corrosivos) e diminuição de rejeitos industriais devido à especificidade das enzimas pelos substratos. Entretanto, a catálise enzimática possui alguns problemas, sendo eles agravados em aplicações na escala industrial: o custo elevado de aquisição das enzimas, baixa taxa reacional (longos tempos de reação catalítica) e desativação das enzimas por pequenas variações na temperatura, pH ou agitação reacional (LAM et al., 2010a).

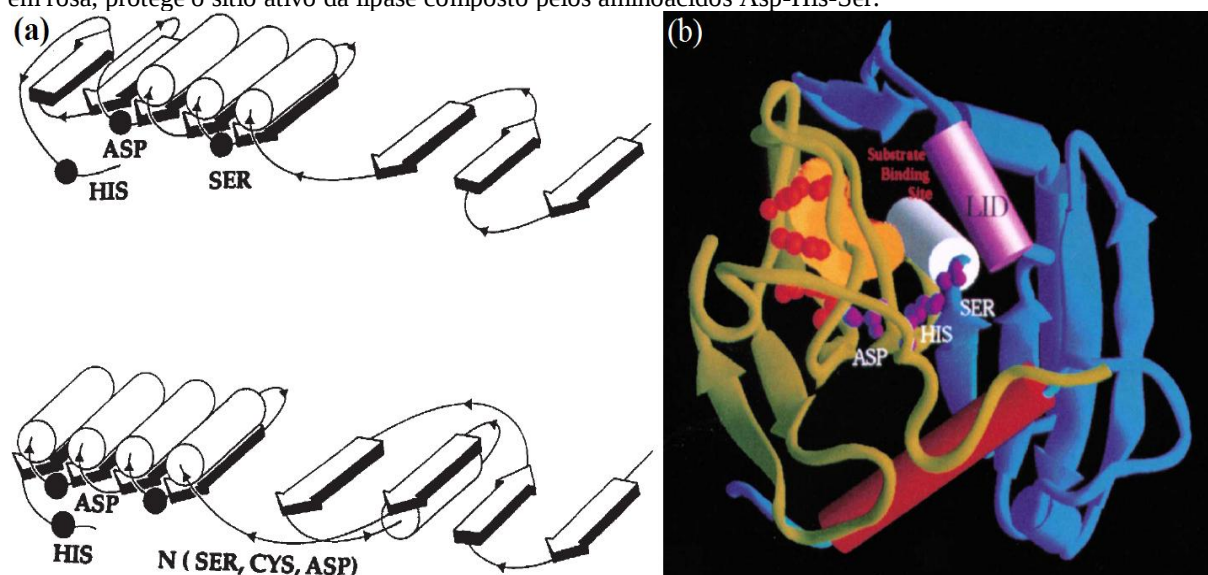
2.4.3.1. Lipases triacilglicerídicas para produção de biodiesel

Enzimas são catalisadores biológicos com aplicações em diversos setores, tais como indústrias alimentícias, detergentes, farmacêuticas, têxtil, cosméticos, papelaria, bioenergia; entre outras. Lipases são uma interessante classe de enzimas produzidas por microrganismos (fungos e bactérias) e eucariontes superiores (vegetais e animais). Considerando aplicações

em escala industrial, a maioria das lipases possuem origem microbiana (obtidas mediante processos de fermentação) e são preferíveis com relação às lipases obtidas de fontes animais e plantas devido à abundância dos microrganismos capazes de sintetizá-las e pela relativa facilidade para sua obtenção. Microrganismos produtores de lipases podem ser encontrados nos mais diversos ambientes, tais como resíduos industriais, laticínios, solos contaminados com resíduos de óleos vegetais, sementes de oleaginosas, alimentos em decomposição e pilhas de compostagem (TREVISAN, 2004).

No contexto da produção de biodiesel e bioenergia, lipases triacilglicerídicas são uma classe de enzimas hidrolases que possuem como característica principal sua alta atividade em interfaces lipídio-água, ou interfaces óleo-água, possibilitando sua atuação como catalisadores em reações de hidrólise de triacilglicerídeos. Assim, diferentemente de outros tipos de enzima, lipases triacilglicerídicas apresentam atividades catalíticas em ambientes não-aquosos (SAXENA et al., 2003). Lipases triacilglicerídicas também são capazes de catalisar gorduras residuais de origem animal, óleos vegetais e residuais mediante reações de esterificação e transesterificação (JEGANNATHAN et al., 2008). Esses catalisadores biológicos possuem uma estrutura composta por α/β -hidrolases com estruturas dobradas, com uma tríade catalítica composta pelos aminoácidos Asp-His-Ser (conforme mostrado na figura 22a), similar ao encontrado em serina proteases, embora os sítios catalíticos sejam estruturalmente diferentes:

Figura 22 - Esquema ilustrativo da estrutura de lipases: **(a)** estrutura secundária do polipeptídeo produzido pelo fungo *Rhizomucor miehei*, composta por α/β -hidrolases de estruturas dobradas. Os cilindros indicam estruturas de α -hélices enquanto as setas mostram estruturas do tipo folha- β . Na figura inferior, está indicada a posição dos três resíduos catalíticos N (Ser-Cys-Asp). **(b)** Representação da molécula da lipase derivada do fungo *Thermomyces (Humicola) lanuginosa*: a parte N-terminal da molécula, em azul, consiste da região hidrofóbica; a α -hélice central é representada em branco, enquanto que a região hidrofílica composta por folhas- β , em verde, representa a região hidrofílica. O lid, que consiste de uma “tampa” contendo uma α -hélice anfifílica representada em rosa, protege o sítio ativo da lipase composto pelos aminoácidos Asp-His-Ser.



Fonte - Adaptação do trabalho de Derewenda, 1994.

Na ausência de substrato, o sítio ativo de uma lipase é protegido do solvente por um *lid* formado por hélices ou *loops* superficiais, que se alteram quando há interação da lipase com uma interface (DEREWENDA, 1994; BRZOZOWSKI et al., 2000). Em outras palavras, o sítio ativo de uma lipase consiste de uma “tampa” contendo uma hélice-anfifílica (parte polar/hidrofílica e parte apolar/hidrofóbica) que possibilita a interação entre dois meios com diferentes polaridades, tais como interfaces água-óleo, fenômeno conhecido com “ativação interfacial” (NOINVILLE et al., 2002). Lipases possuem interessantes aplicações catalíticas devido à sua alta especificidade, atuando preferencialmente em ácidos graxos com tamanhos de cadeia e graus de instauração definidos. As lipases podem ser classificadas conforme sua capacidade para hidrolisar ligações ésteres de triacilglicerídeos, como ocorre com a lipase derivada do fungo *Thermomyces (Humicola) lanuginosa*, ilustrada na figura 22b: trata-se de uma lipase triacilglicerídica que possui especificidade posicional de hidrólise das ligações éster nas posições 1,3 da molécula de triacilglicerídeo (DEREWENDA, 1994). Além da alta especificidade, essa lipase é ativa na faixa de pH entre 7 e 11; estável em temperaturas entre 55 e 60°C, possuindo atividade catalítica na faixa de 30°C a 40°C. Esses fatores justificam sua investigação como potencial biocatalisador para produção de biodiesel.

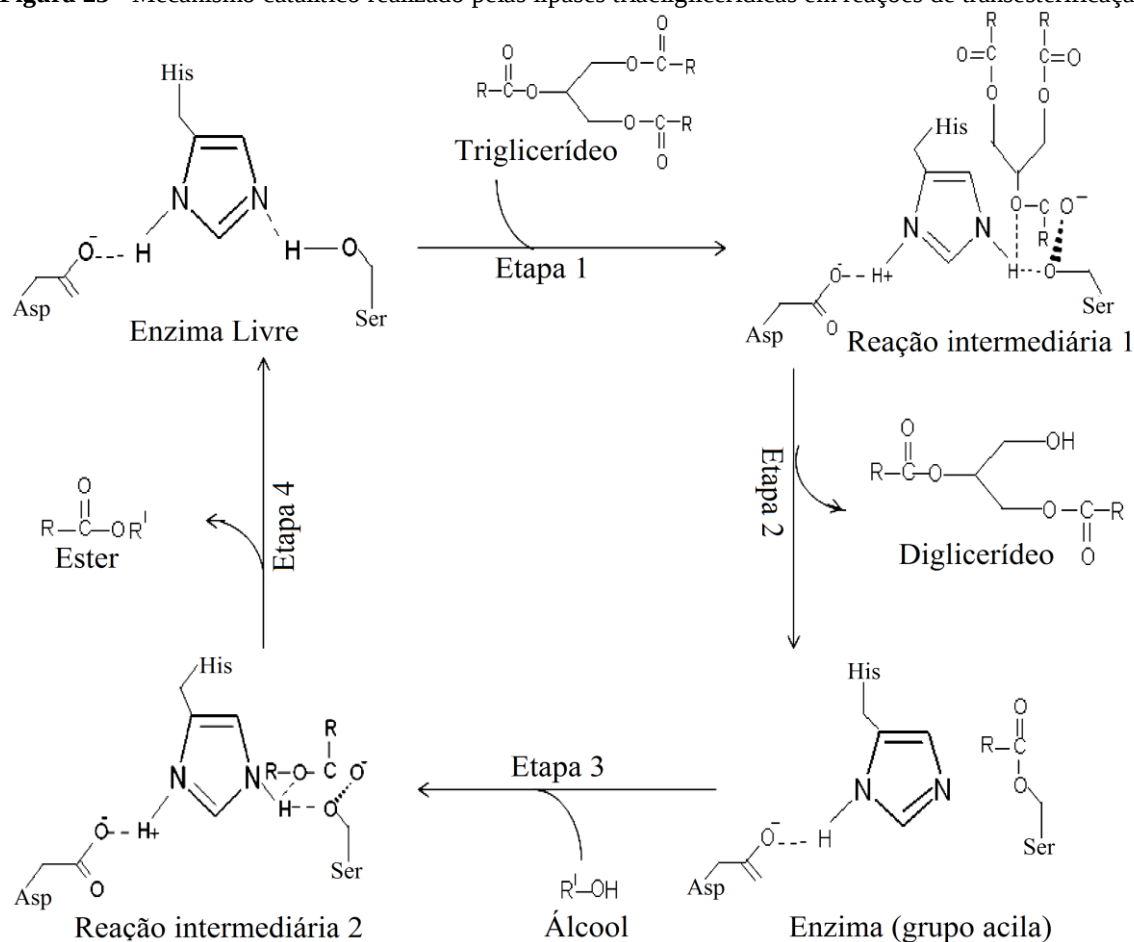
2.4.3.2. Mecanismos catalíticos das lipases e processos de imobilização enzimática

A principal diferença desses biocatalisadores para os catalisadores sintéticos na produção de biodiesel é a sua capacidade de catalisar uma reação química em condições físico-químicas moderadas, das quais podemos destacar: baixa relação molar óleo:álcool, menores temperaturas de reação, fácil separação dos produtos e operações simples para recuperação do glicerol e/ou eliminação do catalisador. Além disso, a produção de biodiesel por lipases permite o uso de substratos de baixa qualidade, tais como gorduras residuais (enzimas termofílicas) e óleos vegetais descartados de restaurantes/uso doméstico, os quais apresentam conteúdo de água e ácidos graxos livres superiores aos normalmente utilizados em processos de catálise homogênea em escala industrial (MACARIO et al., 2008).

A figura 23 ilustra o mecanismo realizado pelas lipases triacilglicerídicas nas reações de transesterificação. Resumidamente, o mecanismo envolve a tríade catalítica Asp-His-Ser: o grupo carboxilato do ácido aspártico (Asp) está ligado por uma ponte de hidrogênio à histidina/His, que também interage por uma ponte de hidrogênio entre o nitrogênio e o grupo álcool presente na molécula de serina (Ser). A primeira etapa da reação é fazer com que o grupo álcool da serina/Ser atue como um centro nucleofílico, tarefa realizada pela histidina/His que retira um próton desse grupo álcool, formando um oxi-ânion, que ataca o

carbono do grupo carbonila presente no substrato/molécula de triacilglicerídeo, indicado pela reação intermediária 1 (etapa 1). Esse oxi-ânion é estabilizado por ligações de hidrogênio realizadas com os aminoácidos vizinhos (Asp e His). Na próxima etapa, os elétrons presentes no oxi-ânion são atraídos para o carbono do grupo carbonila e os prótons do aminoácido histidina/His são transferidos para a molécula de diglicerídeo, sendo liberados posteriormente (etapa 2). O grupo éster formado, presente na serina/Ser, reage com a molécula de álcool completando a reação de transesterificação. O átomo de nitrogênio presente na histidina remove um hidrogênio da molécula de álcool, agindo novamente no carbono do grupo carbonila e sendo posteriormente estabilizado por pontes de hidrogênio (reação 2, etapa 3). Finalmente, os elétrons retornam para o grupo carbonila, resultando na formação de uma molécula de éster de ácido graxo, conforme etapa 4 (JEGANNATHAN et al., 2008).

Figura 23 - Mecanismo catalítico realizado pelas lipases triacilglicerídicas em reações de transesterificação.

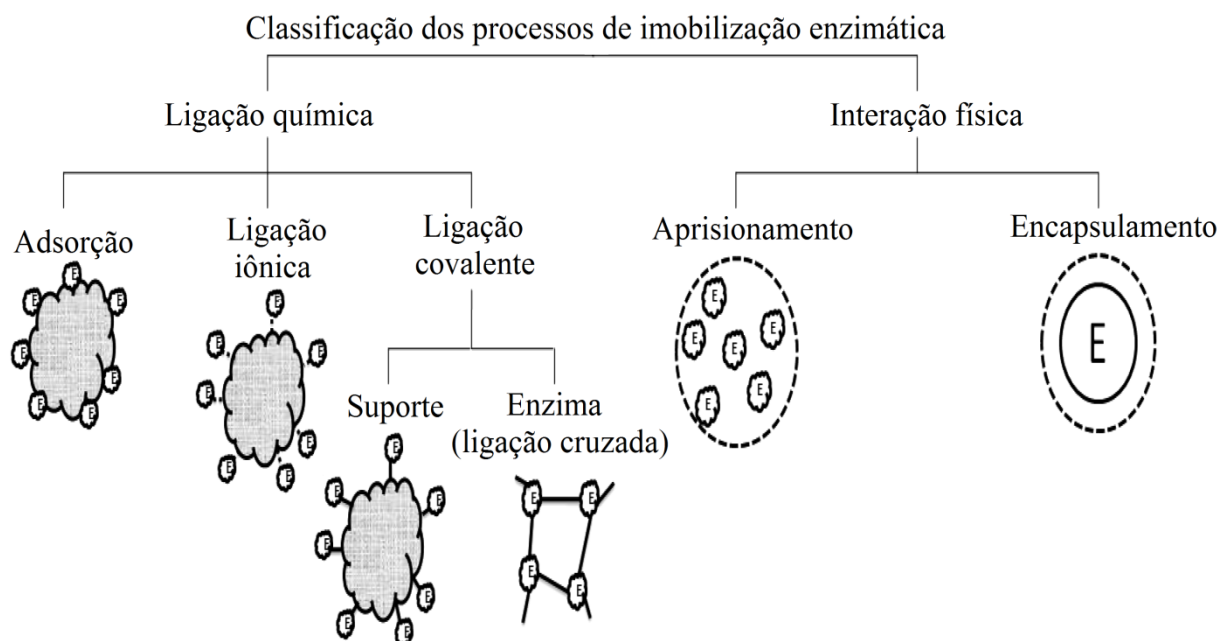


Fonte - Adaptação do trabalho de Jegannathan et al., 2008.

A utilização de suportes para imobilização enzimática é uma maneira eficaz de combinar as vantagens de ambos os catalisadores, heterogêneos e enzimáticos. A imobilização enzimática consiste da localização ou confinamento de uma enzima em um suporte sólido ou em uma matriz. Os métodos utilizados para imobilização são basicamente

classificados como processos químicos ou físicos, conforme mostra a figura 24, sendo que a escolha do suporte adequado depende de características físico-químicas, tais como resistência mecânica, química e microbiana, estabilidade térmica, alta capacidade de carregamento, diâmetro de poros do suporte e caráter hidrofílico/hidrofóbico que permita a imobilização das enzimas (JEGANNATHAN et al., 2008).

Figura 24 - Classificação básica dos processos de imobilização enzimática.



Fonte - Adaptação do trabalho de Jegannathan et al., 2008.

Dentre os diversos suportes para imobilização enzimática, zeólitas apresentam desejáveis propriedades físico-químicas como facilidade de modulação, comportamento hidrofílico/hidrofóbico, caráter ácido/base, resistência mecânica e química, morfologia e tamanho adequados, assim como área de superfície externa e diâmetro de poros desejáveis (MACARIO et al., 2007). Algumas zeólitas apresentam poros com diâmetros de 7-8Å, sendo que nessas condições as enzimas, ou outras moléculas orgânicas com diâmetros maiores que esses poros, não podem penetrar nestas cavidades internas. Sendo assim, não há uma imobilização no interior das zeólitas e a adsorção enzimática é feita somente na superfície externa do material. A adsorção de enzimas sobre a superfície sólida zeolítica pode envolver mudanças conformacionais, sendo que geralmente as enzimas podem ser adsorvidas tanto em suportes hidrofílicos quanto em suportes hidrofóbicos: em suportes hidrofílicos pode ocorrer uma competição com as enzimas pela água disponível, mas quando ambos são hidratados (caso dos materiais zeolíticos que possuem essa interessante propriedade de hidratação) os suportes hidrofílicos levam à uma alta concentração de água no microambiente das enzimas e, conseqüentemente, as reações hidrolíticas são favorecidas (GONÇALVES et al., 1997).

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ESTANHOSILICATOS

Nessa parte do trabalho foram apresentados os procedimentos experimentais e os resultados para caracterização dos estanhosilicatos sintetizados. Na primeira etapa foram realizadas variações na composição do gel (razão Na_2O e SiO_2), fonte de estanho (Sn^{2+} e Sn^{4+}) e tempo de síntese hidrotérmica para análise da influência desses parâmetros na estrutura dos estanhosilicatos. A caracterização dos materiais foi realizada pelas técnicas de DRX, FTIR, TGA-DTG, BET- N_2 , EDS, MEV e MFA enquanto que a caracterização utilizando a técnica de RMN no estado sólido com rotação em torno do ângulo mágico (MAS NMR) adquire destaque na segunda parte, principalmente os experimentos de REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR para medidas de correlação heteronuclear entre ^{29}Si - ^{119}Sn de um dos estanhosilicatos sintetizados, com estrutura cristalográfica descrita na literatura. Além dos resultados experimentais, foram apresentados os procedimentos para obtenção dos dados e para simulações das curvas teóricas utilizando o software SIMPSON (BAK et al., 2000).

3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1. Síntese dos estanhosilicatos: variações na composição de gel, fonte de estanho e tempo de síntese hidrotérmica

Foram utilizados os seguintes reagentes químicos para síntese dos estanhosilicatos: sílica coloidal, SiO_2 (40 wt.%, Ludox HS-40, Sigma-Aldrich), hidróxido de sódio, NaOH (Merck, Germany), cloreto de estanho(II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, Germany) e cloreto de estanho(IV) ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, Germany) como fontes de silício, sódio e estanho; respectivamente. Foram sintetizados diferentes estanhosilicatos, conforme procedimentos adaptados e modificados da literatura (CORCORAN, VAUGHAN, 1989; CORCORAN et al., 1992). As sínteses dos estanhosilicatos diferem com relação à fonte de estanho (Sn^{2+} ou Sn^{4+}), composição da mistura reacional (a composição de gel utilizada na síntese dos estanhosilicatos V, VI, VII e VIII não foi relatada nas referências citadas) e tempo de síntese hidrotérmica (a temperatura foi mantida constante para todas as sínteses realizadas).

3.1.1.1. Síntese dos estanhosilicatos I, III, V, VII e IX (fonte de Estanho: Sn^{2+})

Numa típica síntese do estanhosilicato I, conforme nomenclatura apresentada na tabela 4 (composição do gel: $1\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos 14,9g de hidróxido de sódio (NaOH) em 20mL de água destilada, denominada solução A. Essa solução foi adicionada à 27,4g de sílica coloidal Ludox HS-40 (SiO_2) e mantida sob agitação de 500rpm por 15 minutos, resultando em um gel incolor (solução B). A solução C foi preparada

dissolvendo-se 16g de cloreto de estanho(II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em 28mL de água destilada. Finalmente, essa solução C foi adicionada à solução B (gel incolor) e mantida sob agitação de 500 rpm por 60 minutos, resultando em um gel de coloração branca. Os procedimentos foram os mesmos para a síntese do estanhosilicato III (composição do gel: $2\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$) porém foram dissolvidos 29,8g de hidróxido de sódio (NaOH) para preparação da solução A.

Para síntese do estanhosilicato V (composição do gel: $1\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:10\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos 4,2g de hidróxido de sódio (NaOH) em 10mL de água destilada (solução A). Essa solução foi adicionada à 54,8g de Ludox HS-40 (SiO_2) e mantida sob agitação de 500 rpm por 15 minutos, resultando em um gel incolor (solução B). A solução C foi preparada dissolvendo-se 10,4g de cloreto de estanho(II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em 22mL de água destilada. Finalmente, essa solução C foi adicionada à solução B (gel incolor) e mantida sob agitação de 500 rpm por 60 minutos, resultando em um gel amarelo. Os procedimentos foram os mesmos para síntese do estanhosilicato VII (composição do gel: $2\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:10\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$) porém foram dissolvidos 8,4g de hidróxido de sódio (NaOH) para preparação da solução A.

Para a síntese do estanhosilicato IX (composição do gel: $5\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:10\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos 21,1g de hidróxido de sódio (NaOH) em 15mL de água destilada (solução A). Esta solução foi adicionada à 54,9g de Ludox HS-40 (SiO_2) e mantida sob agitação de 500rpm por 15 minutos (solução B). Posteriormente, foram adicionadas 12,8g de cloreto de estanho(II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à solução B, resultando em um gel final de coloração amarela, mantido sob agitação de 500rpm por 60 minutos.

3.1.1.2. Síntese dos estanhosilicatos II, IV, VI, VIII e X (fonte de Estanho: Sn^{4+})

Para a síntese do estanhosilicato II (composição do gel: $1\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos 14,9g de hidróxido de sódio (NaOH) em 20mL de água destilada, denominada solução A. A solução B foi preparada dissolvendo-se 20g de cloreto de estanho(IV) ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em 30mL de água destilada. Posteriormente, essa solução B foi adicionada à solução A, mantida sob agitação de 500 rpm por 15 minutos, resultando em um gel de cor branca que foi adicionado à 27,4g de sílica coloidal Ludox HS-40 (SiO_2), mantida sob agitação de 500 rpm por 60 minutos. Os procedimentos foram os mesmos para a síntese do estanhosilicato IV (composição do gel: $2\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$) porém foram dissolvidos 29,8g de hidróxido de sódio (NaOH) para preparação da solução A.

Para síntese do estanhosilicato VI (composição do gel: $1\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:10\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos 4,2g de hidróxido de sódio (NaOH) em 10mL de água destilada (solução

A). A solução B foi preparada dissolvendo-se 16g de cloreto de estanho(IV) ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em 22mL de água destilada. Posteriormente, essa solução B foi adicionada à solução A e mantida sob agitação de 500 rpm por 15 minutos, resultando em um gel de coloração branca que foi adicionado à 54,8g de Ludox HS-40 (SiO_2). Essa solução foi mantida sob agitação de 500rpm por um tempo de 60 minutos. Os procedimentos foram os mesmos para a síntese do estanhosilicato VIII (composição do gel: $2\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:10\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$) porém foram dissolvidos 8,4g de hidróxido de sódio (NaOH) para preparação da solução A.

Para a síntese do estanhosilicato X, foram dissolvidos 21,1g de hidróxido de sódio (NaOH) em 20mL de água destilada (solução A). Posteriormente, foram adicionadas 16g de cloreto de estanho IV ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) à solução A, mantido sob agitação de 500 rpm por 15 minutos (solução B) resultando em um gel de cor branca. Em seguida, esse gel foi adicionado à 59,4g de Ludox HS-40 (SiO_2) seguido da adição de 12g de água destilada, mantidos sob agitação de 500 rpm por 60minutos. O resumo dos procedimentos, assim como as quantidades de reagentes utilizadas para síntese dos estanhosilicatos I-X, são mostrados na tabela 4:

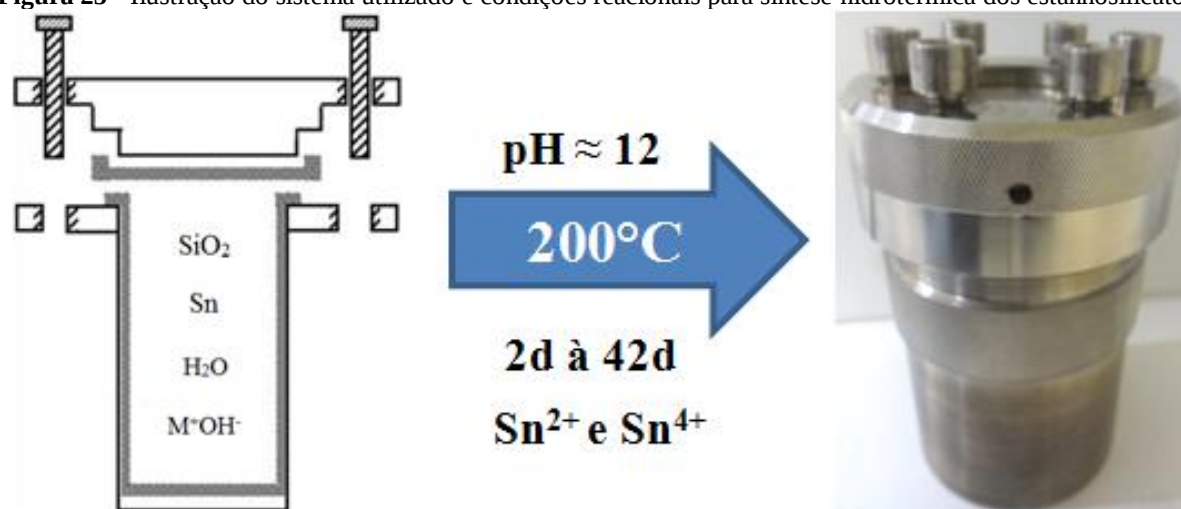
Tabela 4 - Resumo dos procedimentos realizados para síntese dos estanhosilicatos I-X, conforme fonte de estanho e composição do gel utilizada no preparo das amostras (temperatura de síntese hidrotérmica = 200°C).

Estanho e composição do gel utilizada no preparo das amostras (temperatura de síntese hidrotermica = 200 °C).								
Fonte de Estanho Sn ²⁺	Etapa 1 (Solução A)		Etapa 2 Ludox HS-40 (40wt. % SiO ₂)		Etapa 3 (Solução B)	Etapa 4 (Solução C)		Etapa 5 (Gel final)
	NaOH (g)	H ₂ O (mL)	(g)			SnCl ₂ ·2H ₂ O (g)	H ₂ O (mL)	
I	14,9	20,0	27,4		Adicionar solução A em Ludox HS-40 = solução B (500rpm/30min 25°C)	16,0	28,0	Adicionar solução C na solução B = gel final (500rpm/60min 25°C) Adicionar SnCl ₂ ·2H ₂ O na solução B = gel final (500rpm/60min 25°C)
III	29,8	20,0	27,4			16,0	28,0	
V	4,2	10,0	54,8			10,4	22,0	
VII	8,4	10,0	54,8			10,4	22,0	
IX	21,1	15,0	54,9			12,8	---	

Fonte de Estanho Sn ⁴⁺	Etapa 1 (Solução A)		Etapa 2 (Solução B)		Etapa 3 (Solução C)	Etapa 4 Ludox HS-40 (40wt. % SiO ₂) (g)	Etapa 5 (Gel final)
	NaOH (g)	H ₂ O (mL)	SnCl ₄ 5H ₂ O (g)	H ₂ O (mL)			
II	14,9	20,0	20,0	30,0	Adicionar solução B na solução A = solução C (500rpm/30min 25°C)	27,4	Adicionar solução C em Ludox HS-40 = gel final (500rpm/60min 25°C)
IV	29,8	20,0	20,0	30,0		27,4	
VI	4,2	10,0	16,0	22,0		54,8	
VIII	8,4	10,0	16,0	22,0	54,8		
X	21,1	20,0	16,0	---	54,9		

O gel final obtido nas sínteses dos estanhosilicatos I-X (meio básico, $\text{pH} \approx 12$) foi colocado em reator de teflon com volume de 125mL, revestidos em aço inoxidável (Parr Instrument Company, Illinois, USA) e submetidos à temperatura de 200°C (sistema fechado, similar ao reator hidrotermal ilustrado na figura 25). Para todos os estanhosilicatos sintetizados, após o tempo determinado para síntese hidrotérmica, os produtos obtidos foram resfriados à temperatura ambiente, filtrados, lavados com água destilada e mantidos à 100°C por 12h para eliminação de água adsorvida na superfície dos materiais.

Figura 25 - Ilustração do sistema utilizado e condições reacionais para síntese hidrotérmica dos estanhosilicatos.



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

A etapa de síntese dos estanhosilicatos foi finalizada com o estudo de variação no tempo de síntese hidrotérmica: dois estanhosilicatos foram submetidos à esse estudo, que foram os estanhosilicatos II (tempo de síntese hidrotérmica: 4, 8, 16 e 24 dias) e estanhosilicato IX (tempo de síntese hidrotérmica: 2, 4, 7, 14, 21 e 42 dias).

3.1.2. Caracterização físico-química dos estanhosilicatos utilizando as técnicas de DRX, FTIR, TGA-DTG, BET-N₂, EDS, MEV e MFA

Os estanhosilicatos foram submetidos à caracterização físico-química pelas técnicas de difração de raios-X de materiais policristalinos (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA-DTG), análise textural por adsorção e dessorção de N₂ (BET-N₂), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA). As análises de difração de raios-X foram realizadas em um equipamento Rigaku Miniflex (Rigaku, Tokyo, Japão) equipado com placa plana de geometria Bragg-Brentano e monocromador de grafite, operando com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), voltagem de 40 kV e corrente elétrica de 40 mA. A radiação refletida foi coletada em intervalo $2\theta = 3-80^\circ$ com um passo de $0,02^\circ$ (taxa de 10s/ passo). Os espectros na região de infravermelho (FTIR) foram

obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu (Kyoto, Japão) na região $400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$, operando com resolução de 2 cm^{-1} sendo cada espectro obtido com média de 128 varreduras.

As análises de adsorção e dessorção de N_2 foram realizadas em um equipamento Micrometrics ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation, USA) utilizando 200mg de amostra resfriada à temperatura de 77K (antes das análises, as amostras foram aquecidas à temperatura de 300°C por 3h, pressão de 5×10^{-5} mbar). As isotermas foram processadas pelo método de BET, Brunauer–Emmett–Teller (BRUNAUER et al., 1938). As análises termogravimétricas (TGA-DTG) foram realizadas em um equipamento Perkin-Elmer TGA 4000 (Perkin-Elmer, Massachusetts, USA). Foram utilizadas 8mg de amostra, submetidas à uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ na faixa de temperatura de 30°C a 900°C . O gás de arraste utilizado nas análises foi N_2 , aplicando um fluxo constante de 20mL min^{-1} .

As imagens MEV (morfologia e imagens para campo claro e campo escuro utilizando feixe de elétrons acelerados à 20kV) e análises de EDS (espectroscopia de energia dispersiva de raios-X) foram adquiridas em um microscópio de alta resolução modelo FEI Inspect F50, equipado detector de elétrons transmitidos e secundários (Everhart Thornley SED detector); fonte Schottky Field Emission com sonda de 200nA e feixe de elétrons com tensões de aceleração entre 0,2 e 30 kV . Antes da realização das análises, as amostras foram submetidas à aplicação de uma fina camada de ouro (espessura máxima de 16nm) depositada por pulverização catódica, com o intuito de aumentar a condutividade superficial dos materiais. As análises de microscopia de força atômica, MFA (imagens formadas por contraste de altura, contraste de fase e capacitância) foram realizadas em um equipamento Park NX10 (Park Systems, Santa Clara, CA) com faixa de varredura de $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$, detector no eixo-z com amplitude de $15\mu\text{m}$ e resolução espacial de $0,006\text{nm}$.

3.1.3. Caracterização dos estanhosilicatos utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear do estado sólido com rotação em torno do ângulo mágico (MAS NMR)

As análises de ressonância magnética nuclear do estado sólido com rotação em torno do ângulo mágico (MAS NMR) foram realizadas como parte do estágio de doutoramento-sanduíche no Bundesanstalt Für Materialforschung Und Prüfung (Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin - Germany) sob orientação e supervisão do professor Dr. Christian Jäger. Os experimentos de ^{29}Si MAS NMR e ^{119}Sn MAS NMR foram realizados em um espectrômetro BRUKER 400MHz ($B_0 = 9,4\text{T}$) enquanto as análises de ^1H MAS NMR, ^{23}Na MAS NMR e os experimentos de ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR foram realizadas em um espectrômetro BRUKER 600MHz ($B_0 = 14,1\text{T}$). As análises foram realizadas à temperatura ambiente, com as amostras

colocadas em rotores de ZrO_2 de 2,5mm (análises para os núcleos de ^1H e ^{23}Na , sonda 2,5mm equipada com dois canais), 4mm (experimentos de REDOR NMR, sonda 4mm equipada com três canais) e 7mm (núcleos de ^{29}Si e ^{119}Sn , sonda 7mm equipada com dois canais).

Os experimentos de ^{23}Na MAS NMR foram realizados utilizando pulsos de radiofrequência de 158,7MHz, frequência de rotação em torno do ângulo mágico de 25kHz, 2048 data points, largura spectral de 50kHz, pulsos de 90° com duração de 3,5 μs , espectros obtidos utilizando-se 64 aquisições (número de scans) e tempos de repetição variando entre 1s-20s (variação realizada com o intuito de analisar o tempo de relaxação para cada material). NaCl foi utilizado como referência secundária ($\delta = -7,3\text{ppm}$). Os espectros de ^{29}Si MAS NMR foram obtidos usando pulso de radiofrequência de 79,5 MHz, frequência de rotação em torno do ângulo mágico de 6,5 kHz, pulsos de 90° com duração de 7,7 μs e tempos de repetição variando entre 2s-900s. Para os experimentos de ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR (experimentos de polarização cruzada), foram aplicados pulsos de 90° (canal do ^1H) com duração de 6,5 μs , tempo contato ^1H - $^{29}\text{Si} = 8\text{ms}$ e tempo de repetição = 3s. Os deslocamentos químicos (δ) para o núcleo de ^{29}Si foram referenciados ao Caolin como referência secundária ($\delta = -91,5\text{ppm}$).

Os espectros de ^{119}Sn MAS NMR foram obtidos usando pulso de radiofrequência de 149,1 MHz, frequência de rotação em torno do ângulo mágico de 6,5 kHz, pulsos de 90° com duração de 3,0 μs e tempos de repetição variando entre 2s-900s. Os deslocamentos químicos para o núcleo de ^{119}Sn foram referenciados ao óxido de estanho (SnO_2) como referência secundária ($\delta = -604\text{ppm}$) (COSSEMENT et al., 1992). Os experimentos de REDOR NMR foram realizados utilizando sonda de 4mm equipada com três canais (^1H , ^{29}Si , ^{119}Sn) e frequência de rotação em torno do ângulo mágico de 12,5kHz. Os experimentos ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR NMR (canal observado = ^{29}Si) foram realizados utilizando pulsos de polarização cruzada ^1H 90° e 180° com durações de 3,5 μs e 10,5 μs respectivamente; enquanto os pulsos de 180° para ^{119}Sn - ^{29}Si tiveram duração de 12 μs . Para as análises de ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR (canal observado = ^{119}Sn) foram utilizados pulsos de polarização cruzada ^1H 90° e 180° com duração de 3,5 μs e 11,6 μs respectivamente; pulsos de 180° para ^{29}Si - ^{119}Sn com duração de 9,5 μs .

3.1.3.1 Simulação dos resultados de REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR utilizando o software SIMPSON: estudo para o estanhosilicato II

Os experimentos de REDOR NMR foram realizados para o estanhosilicato II devido ao fato de que esse material apresentou intenso sinal de polarização cruzada (experimentos de ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR), além de tratar-se de uma amostra com estrutura cristalográfica relatada na literatura (FERREIRA et al., 2001), possibilitando que sejam obtidas informações à respeito de suas distâncias interatômicas. Essa parte do trabalho foi realizada mediante

simulação das curvas teóricas para os resultados de REDOR NMR, utilizando o software SIMPSON (BAK et al., 2000). Esses resultados foram obtidos seguindo-se algumas etapas:

Etapa 1 = Cálculo das constantes de acoplamento dipolar

1) As informações para estrutura do estanhosilicato II foram obtidas no arquivo .cif (Crystallographic Information File). As distâncias interatômicas foram mostradas apêndice D, considerando os seguintes limites para interações entre sistemas de dois-spins e três-spins:

Si1 e Si2 = distâncias $< 10\text{\AA} = 18$ átomos de Sn = 18 interações entre ^{29}Si - ^{119}Sn (dois-spins)

Sn = distâncias $< 8,5\text{\AA} = 36$ átomos de Si = 36 interações entre ^{119}Sn - ^{29}Si (dois-spins)

2) As constantes de acoplamento dipolar foram calculadas utilizando o software SIMPSON (informações para o arquivo experimental utilizado foram apresentadas no apêndice E1).

Etapa 2 = Obtenção das curvas de REDOR NMR (interação entre dois-spins isolados)

1) As curvas teóricas para o sistema SI = dois-spins foram obtidas utilizando o software SIMPSON. As informações para o cálculo das curvas foram apresentadas no apêndice E2, considerando-se os valores para as constantes de acoplamento dipolar obtidas na etapa 1;

2) Todas as curvas obtidas foram plotadas no software Origin = $\frac{\text{soma curvas individuais}}{\text{número de interações}}$

Etapa 3 = Obtenção das curvas de REDOR (interação entre três-spins = sistema SI₂)

1) **Número de possíveis interações para um sistema SI₂ (sistema de três-spins)** = $\frac{1}{2} \frac{n!}{(n-2)!}$

Si1 e Si2 = distâncias $< 10\text{\AA} = 18$ átomos de Sn = 153 interações entre ^{29}Si - ^{119}Sn - ^{119}Sn

Sn = distâncias $< 8,5\text{\AA} = 36$ átomos de Si = 630 interações entre ^{119}Sn - ^{29}Si - ^{29}Si

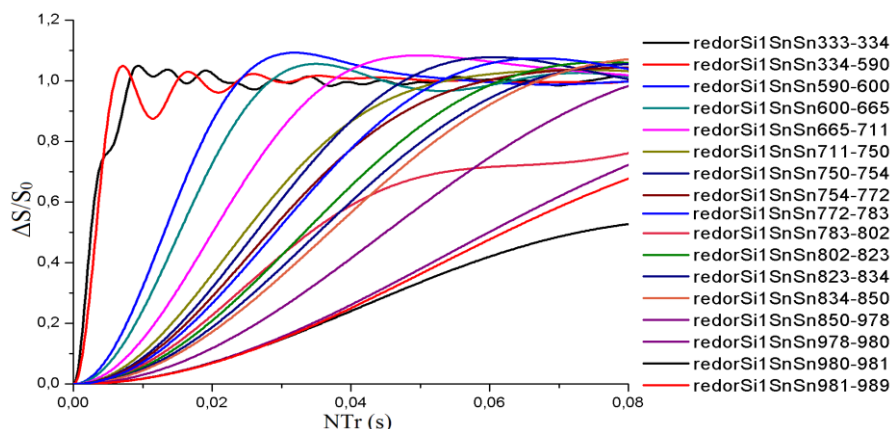
2) **Abundância natural dos isótopos foi considerada:** $^{29}\text{Si} = 4,68\%$ e $^{119}\text{Sn} = 8,58\%$

Sistema ^{29}Si - ^{119}Sn - ^{119}Sn = $0,0858 \left[\frac{\text{soma das curvas individuais (interações entre } ^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})}{\text{número total de interações}} \right]$

Sistema ^{119}Sn - ^{29}Si - ^{29}Si = $0,0468 \left[\frac{\text{soma das curvas individuais (interações entre } ^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}-^{29}\text{Si})}{\text{número total de interações}} \right]$

A figura 26 ilustra um exemplo dos resultados para um sistema SI₂ (^{29}Si - ^{119}Sn - ^{119}Sn):

Figura 26 - Exemplo de curvas teóricas obtidas para as distâncias interatômicas entre Si-Sn-Sn (sistema SI₂).



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1. Caracterização físico-química dos estanhosilicatos sintetizados utilizando as técnicas de DRX, FTIR, TGA-DTG, EDS, BET-N₂, MEV e MFA: variação na composição de gel e fonte de estanho na síntese hidrotérmica dos estanhosilicatos

Nessa seção foram apresentados e discutidos os resultados obtidos para caracterização físico-química dos estanhosilicatos sintetizados. Na tabela 5 foram mostradas a composição de gel, fonte de estanho, tempo de síntese hidrotérmica, rendimento da síntese (quantidade em gramas de material, foram realizadas entre 3-6 repetições para cada síntese dos materiais) e uma identificação prévia dos produtos obtidos, conforme dados relatados na literatura:

Tabela 5 - Composição química de gel utilizada, tempo de síntese, quantidade em massa (rendimento da síntese) e respectivos produtos obtidos na síntese dos estanhosilicatos (conforme resultados relatados na literatura).

Composição de gel	Estanhosilicato	Fonte Estanho	Tempo de síntese (dias)*	Rendimento da síntese (g)	Produtos Obtidos
1Na ₂ O:SnO ₂ :4SiO ₂ :80H ₂ O	I	Sn ²⁺	24	23,2 ± 2,0	Material amorfo
	II	Sn ⁴⁺	4-24	24,8 ± 2,0	Fase A** AV-10***
2Na ₂ O:SnO ₂ :4SiO ₂ :80H ₂ O	III	Sn ²⁺	24	5,5 ± 1,0	Fase B, G**
	IV	Sn ⁴⁺		10,2 ± 2,0	Fase B, G**
1Na ₂ O:SnO ₂ :10SiO ₂ :80H ₂ O	V	Sn ²⁺	42	27,6 ± 2,0	Material amorfo
	VI	Sn ⁴⁺		35,6 ± 1,0	SnO ₂ ****
2Na ₂ O:SnO ₂ :10SiO ₂ :80H ₂ O	VII	Sn ²⁺	42	34,0 ± 4,0	Material amorfo
	VIII	Sn ⁴⁺		29,0 ± 1,0	SnO ₂ ****
5Na ₂ O:SnO ₂ :10SiO ₂ :80H ₂ O	IX	Sn ²⁺	2-42	35,0 ± 7,0	Fase L**
	X	Sn ⁴⁺	42	28,6 ± 2,0	Fase L**

*Para os estanhosilicatos II e IX foi analisada a influência do tempo de síntese da estrutura dos materiais obtidos

Corcoran et al., **US Patent 5110568, 1992

Ferreira et al., **Inorg. Chem.**, 40, 3330-3335, 2001 *JCPDS 41-1445

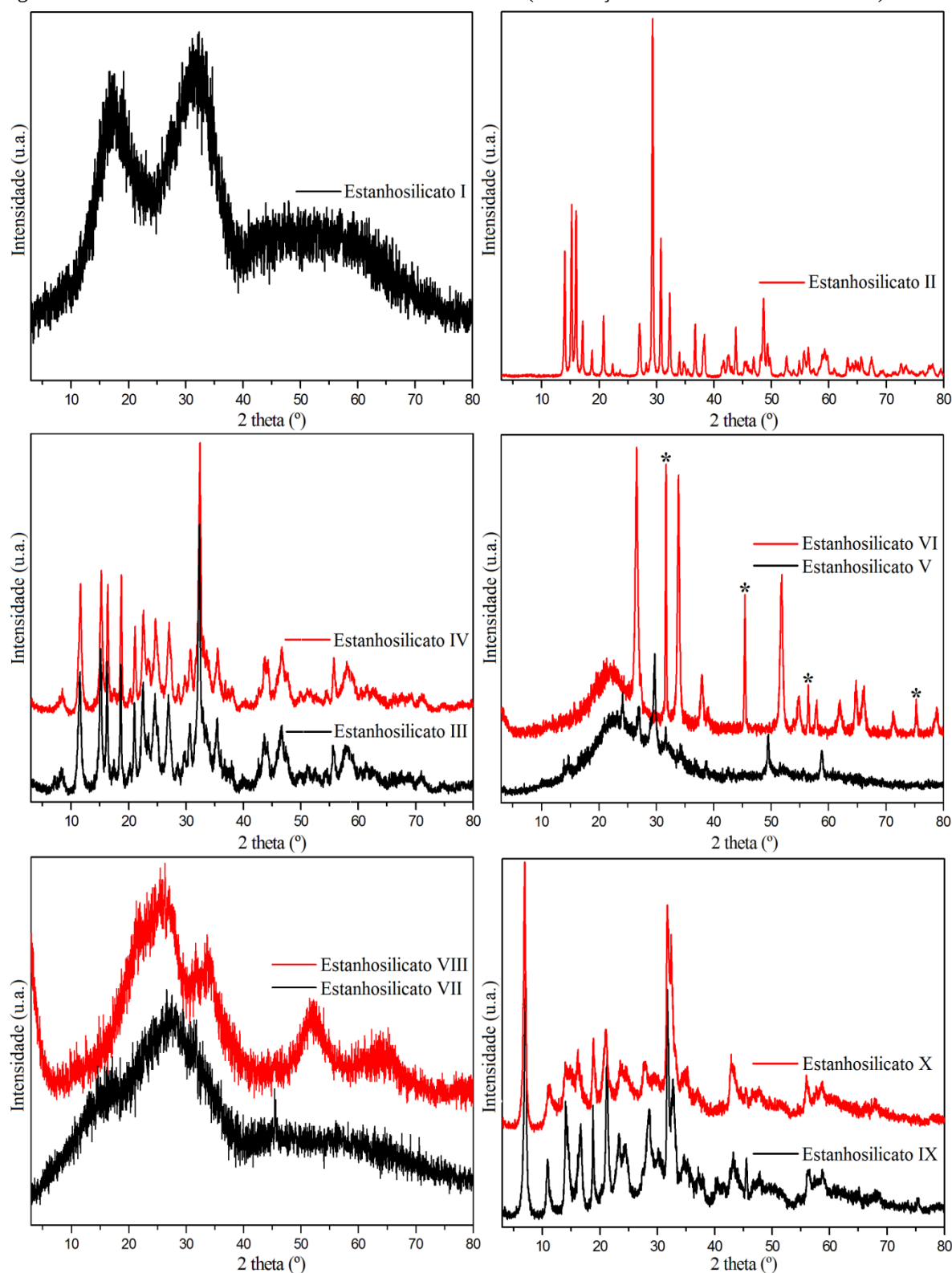
3.2.1.1. Difração de Raios-X de materiais policristalinos (DRX)

A figura 27 mostra o padrão de difração de raios-X (DRX) para todos os estanhosilicatos sintetizados. Os resultados obtidos para os estanhosilicatos II, III, IV, IX e X apresentaram grande semelhança com materiais relatados previamente, resultado esperado considerando que as sínteses desses estanhosilicatos foram realizadas com base nessas referências (CORCORAN, VAUGHAN, 1989; CORCORAN et al., 1992).

Os estanhosilicatos I, V, VII e VIII apresentaram resultados característicos de materiais amorfos (baixa cristalinidade, comparados aos demais estanhosilicatos sintetizados) com largos picos de difração de Bragg. Os resultados obtidos para os estanhosilicatos VI e VIII indicaram, predominantemente, a formação de SnO₂ (JCPDS 41-1445) com exceção dos

picos em $2\theta = 31,7^\circ$; $45,4^\circ$; $56,4^\circ$ e $76,3^\circ$ observados para o estanhosilicato VI, que sugerem a formação de uma diferente fase estrutural, visto que esses picos de difração não foram identificados como sendo associados à SnO_2 , conforme arquivo JCPDS 41-1445.

Figura 27 - Padrão de difração de raios-X para os diferentes estanhosilicatos sintetizados, conforme composição de gel e fonte de estanho utilizados nas sínteses hidrotérmicas (informações mostradas nas tabelas 4 e 5).



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

O estanhosilicato I (composição de gel = $1\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$) sintetizado utilizando-se Sn^{2+} apresenta padrão de DRX característico de um material amorfo, com largos picos de difração de Bragg na posições 2θ de aproximadamente 17° e 32° ; enquanto que o estanhosilicato II, sintetizado utilizando-se a mesma composição de gel porém com Sn^{4+} como fonte de estanho, apresenta alta cristalinidade. O material obtido é similar à fase A relatada por Corcoran & Vaughan (1989) porém os autores utilizam uma composição de gel de $2\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$ (temperatura de 200°C por 21 dias de cristalização) obtendo uma única fase com célula unitária ortorrômbica ($a = 7,940\text{\AA}$; $b = 10,338\text{\AA}$ e $c = 11,591\text{\AA}$).

Os resultados obtidos para esse estanhosilicato II também são semelhantes ao estanhosilicato microporoso AV-10 descrito por Ferreira et al., (2001) e cuja estrutura cristalográfica foi sistematicamente determinada utilizando métodos *Ab Initio*: os autores reportam a síntese de um material cristalino com composição química $\text{Na}_2\text{SnSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e célula unitária de simetria ortorrômbica (parâmetros: $a = 7,946\text{\AA}$; $b = 10,344\text{\AA}$; $c = 11,6257\text{\AA}$ e $V = 955\text{\AA}^3$) porém sintetizado utilizando-se a seguinte composição de gel: $8.5\text{Na}_2\text{O}:5.4\text{SiO}_2:1.0\text{SnO}_2:115\text{H}_2\text{O}$, temperatura de cristalização de 200°C e tempo de síntese hidrotérmica = 4 dias, além da utilização de diferentes fontes de Si e Na: silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), cloreto de sódio (NaCl) e hidróxido de sódio (NaOH) conforme as respectivas frações molares do gel utilizado na síntese desse estanhosilicato microporoso.

A composição molar utilizada para o preparo do gel de síntese é um parâmetro que está diretamente relacionado com a cristalinidade dos materiais obtidos. A tabela 6 mostra as distâncias interplanares (d_{hkl}) e as intensidades relativas (I/I_0) para os padrões de DRX de três estanhosilicatos sintetizados com diferentes composições de gel e mesma fonte de estanho:

Tabela 6 - Padrão DRX para os estanhosilicatos II, IV e X que possuem resultados similares aos relatados por CORCORAN et al., 1992 e apresentam diferenças devido à composição do gel precursor utilizada na síntese.

Estanhosilicato II*			Estanhosilicato IV**			Estanhosilicato X***		
2theta ($^\circ$)	dhkl ($\text{\AA}$)	I/I ₀	2theta ($^\circ$)	dhkl ($\text{\AA}$)	I/I ₀	2theta ($^\circ$)	dhkl ($\text{\AA}$)	I/I ₀
13,98	6,34	26,17	8,42	10,50	6,5	7,01	12,62	100
15,14	5,85	34,32	11,53	7,68	52,71	10,87	8,14	22,01
15,97	5,55	45,62	15,14	5,86	42,04	14,15	6,26	41,19
17,10	5,18	12,17	16,26	5,45	33,39	16,63	5,33	33,31
18,74	4,74	5,31	18,62	4,76	43,28	18,82	4,72	33,85
20,76	4,28	15,68	21,03	4,22	23,33	21,24	4,19	61,09
27,06	3,29	14,62	22,49	3,95	40,82	23,27	3,83	25,47
29,32	3,05	100	24,54	3,70	32,33	24,49	3,63	22,28
30,75	2,91	38,97	26,93	3,32	35,89	28,59	3,12	33,98
32,30	2,77	19,66	30,69	2,91	13,06	30,26	2,96	17,13
33,96	2,64	6,83	32,28	2,77	100	32,84	2,73	45,98
36,72	2,45	12,58	35,43	2,53	21,91	34,55	2,60	14,88
38,34	2,35	11,18	43,54	2,08	16,64	37,17	2,42	10,51
41,61	2,17	5,70	46,63	1,95	18,95	43,24	2,09	16,61

Composição molar do gel utilizado na síntese: * $1\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$ ** $2\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$ *** $5\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:10\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$

Conforme os resultados apresentados na tabela 6, há uma grande diferença na estrutura dos estanhosilicatos sintetizados devido à alteração nas frações molares de sódio (Na_2O) e silício (SiO_2). Além da composição da mistura reacional, a fonte de estanho utilizada nas sínteses também é um fator determinante nas características dos estanhosilicatos obtidos: apesar de ocorrer uma maior organização estrutural para os estanhosilicatos II e VI, sintetizados utilizando fonte estanho = Sn^{4+} quando comparados aos estanhosilicatos I e V (fonte estanho = Sn^{2+}), os resultados para os materiais III, IV, IX e X mostram que, para essas composições de gel, não houve diferença significativa devido à mudança na fonte de estanho, possível indicação da oxidação de Sn^{2+} para Sn^{4+} durante a cristalização desses materiais.

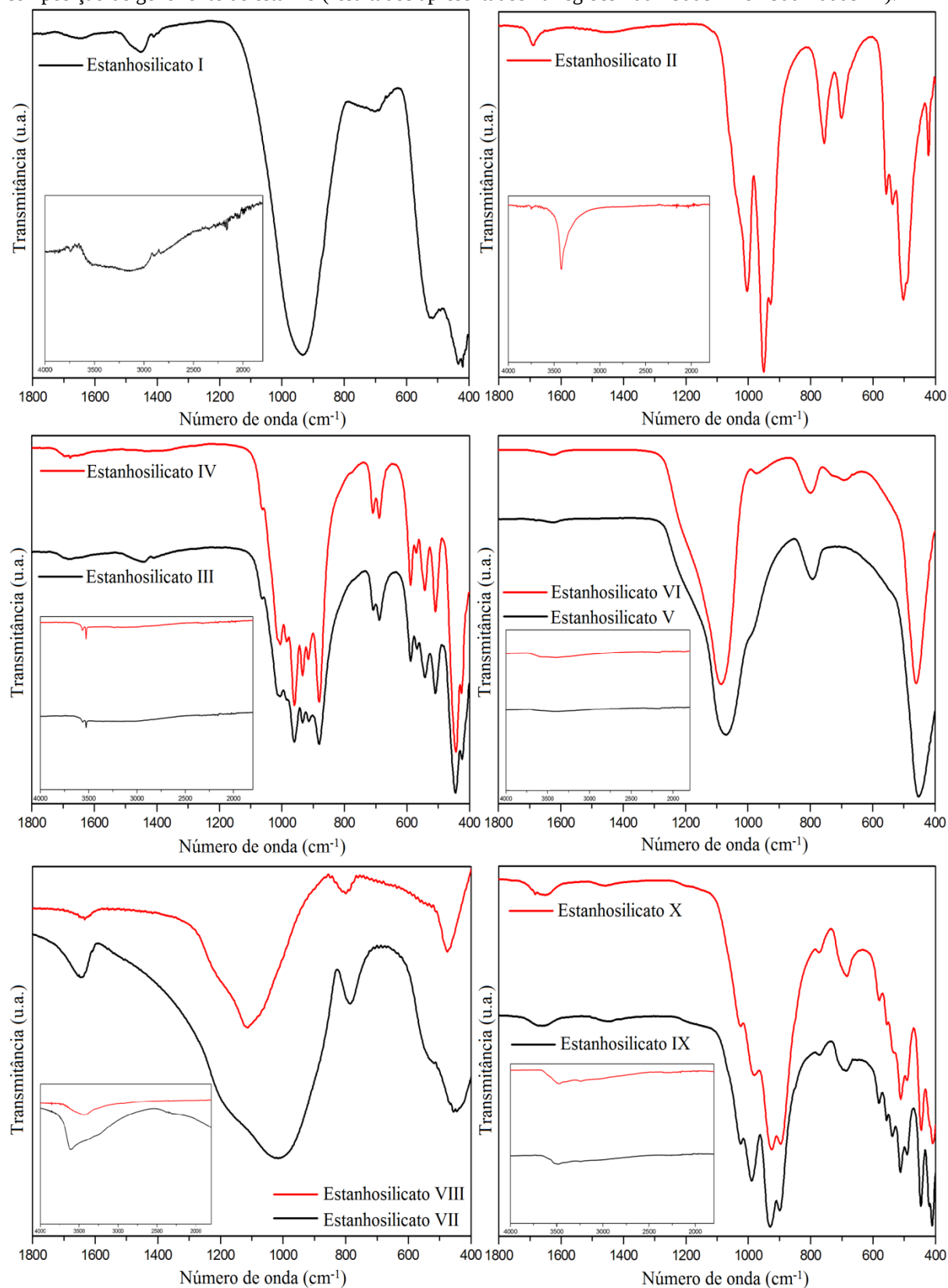
3.2.1.2. Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Na figura 28 foram apresentados os resultados obtidos pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma interessante técnica para estudo de zeólitas e materiais com estruturas mistas, visto que absorções em diferentes faixas do espectro fornecem informações à respeito de suas estruturas, principalmente vibrações entre $200\text{-}1300\text{cm}^{-1}$ que estão associadas com a framework/estrutura primária de construção desses materiais (FLANINGEN et al., 1971). Essas vibrações referentes podem ser divididas em duas classes: vibrações para as estruturas primárias de construção, que para zeólitas consistem de vibrações internas dos tetraedros TO_4 (SiO_4 e AlO_4) e vibrações externas relacionadas à ligações entre essas unidades primárias. As vibrações internas dos tetraedros TO_4 são classificadas em: estiramento assimétrico, devido ao movimento de átomos de oxigênio, entre $950\text{-}1250\text{cm}^{-1}$ (estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si em tetraedros SiO_4 na região $800\text{-}1100\text{cm}^{-1}$) e estiramento simétrico entre $650\text{-}720\text{cm}^{-1}$ (estiramento simétrico de ligações Si-O-Si entre $600\text{-}800\text{cm}^{-1}$). Vibrações internas dos tetraedros TO_4 também estão associadas com flexões das ligações Si,Al-O que formam os tetraedros TO_4 (absorção entre $420\text{-}500\text{cm}^{-1}$). As ligações químicas externas entre esses tetraedros TO_4 são associadas à formação de anéis duplos de tetraedros ($500\text{-}650\text{cm}^{-1}$), abertura de poros ($300\text{-}420\text{cm}^{-1}$), estiramento simétrico ($750\text{-}820\text{cm}^{-1}$) e assimétrico ($1050\text{-}1150\text{cm}^{-1}$) das ligações entre Si-O-Al (FLANINGEN et al., 1971).

Além dessas vibrações, as seguintes absorções no infravermelho são características de materiais zeolíticos: moléculas de água estruturalmente coordenadas apresentam absorção em 1640cm^{-1} , possibilitando estudos sobre hidratação/desidratação desses materiais; vibrações associadas à grupos hidroxila (-OH) podem ser observadas entre $1620\text{-}1650\text{cm}^{-1}$ e referem-se à $\delta(\text{OH})$ de grupos hidroxilas superficiais; grupos hidroxila (-OH) em defeitos de sítio (ninhos

de hidroxila) em 3720cm^{-1} e grupos hidroxila ($-\text{OH}$) ligados à cátions multivalentes de compensação (absorções entre $3520\text{-}3580\text{cm}^{-1}$) (BAUER et al., 1996; KARGE, 1998).

Figura 28 - Resultados de transmitância na região do infravermelho (FTIR) para os estanhosilicatos, conforme composição de gel e fonte de estanho (resultados apresentados na regiões $400\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ e $1800\text{-}4000\text{cm}^{-1}$).



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Grupos silanóis Si-OH característicos de estruturas zeolíticas também podem ser identificados a partir dos dados de FTIR: vibrações associadas à Si-OH terminais ou externos à framework apresentam absorções em 3740cm^{-1} , grupos $\text{Si}(\text{OH})_2$ (*geminal silanols groups*) apresentam absorções em 3680cm^{-1} além da formação de ninhos de silanóis (defeito criado pela remoção de um átomo de Si ou Al da framework/tetraedro TO_4 , resultando que os quatro átomos de oxigênio são estabilizados mediante ligações de hidrogênio com quatro grupos OH vizinhos) que possuem vibrações características em 3550cm^{-1} . Finalmente, o estiramento de ligações O-H devido à presença de moléculas de água adsorvidas na superfície desses materiais microporosos são identificados por apresentarem absorções na região do espectro entre $3000\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ (PUZIY & GARCÍA, 1999; LIU et al., 2013).

Para todos os estanhosilicatos sintetizados, observa-se a presença de moléculas de água estruturais e adsorvidas na superfície dos materiais, conforme absorções obtidas em 1640cm^{-1} e $3000\text{-}3200\text{cm}^{-1}$. Os estanhosilicatos I, V, VI, VII e VIII apresentam resultados característicos de materiais com baixa cristalinidade, embora apresentem vibrações específicas associadas com a formação de tetraedros de SiO_4 , unidades primárias de formação desses materiais microporosos: **(a)** para esses estanhosilicatos foram observadas intensas bandas de absorção entre $800\text{-}1100\text{cm}^{-1}$ associadas com estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si entre os tetraedros SiO_4 e **(b)** absorções entre $400\text{-}600\text{cm}^{-1}$ associadas à flexões das ligações Si-O que formam esses tetraedros SiO_4 . Além dessas duas absorções principais, vibrações com menor intensidade de absorção entre $600\text{-}800\text{cm}^{-1}$ estão relacionadas à estiramento simétrico das ligações Si-O-Si nos tetraedros SiO_4 .

Os espectros obtidos para os estanhosilicatos II, III, IV, IX e X destacam-se por apresentarem absorções intensas na região entre $900\text{-}1000\text{cm}^{-1}$. Essas absorções, mais especificamente em 960cm^{-1} e 980cm^{-1} , estão relacionadas à ligações Si-O-Sn na estrutura desses estanhosilicatos, embora essa interpretação seja motivo de diferentes abordagens: Serrano et al., (1996) descreveram resultados para investigação do mecanismo de cristalização do titanossilicato TS-1, obtido a partir de um gel contendo $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Os autores associaram essa absorção em 960cm^{-1} ao alongamento do SiO_4 como resultado da inserção de titânio na estrutura do material, sendo que sua intensidade é proporcional à quantidade de titânio incorporada (especificamente, a quantidade de ligações Si-O-Ti presentes na estrutura); enquanto que vibrações em 980cm^{-1} estão associadas com à presença de grupos Si-OH.

Mal et al., (1995) descreveram a síntese da zeólita Sn-ZSM-12 e associaram a obtenção de uma intensa banda de absorção entre $950\text{-}980\text{cm}^{-1}$ com vibrações assimétricas de alongamento das ligações Si-O-Sn. Chadauri et al., (2005) relataram que a intensidade dessa

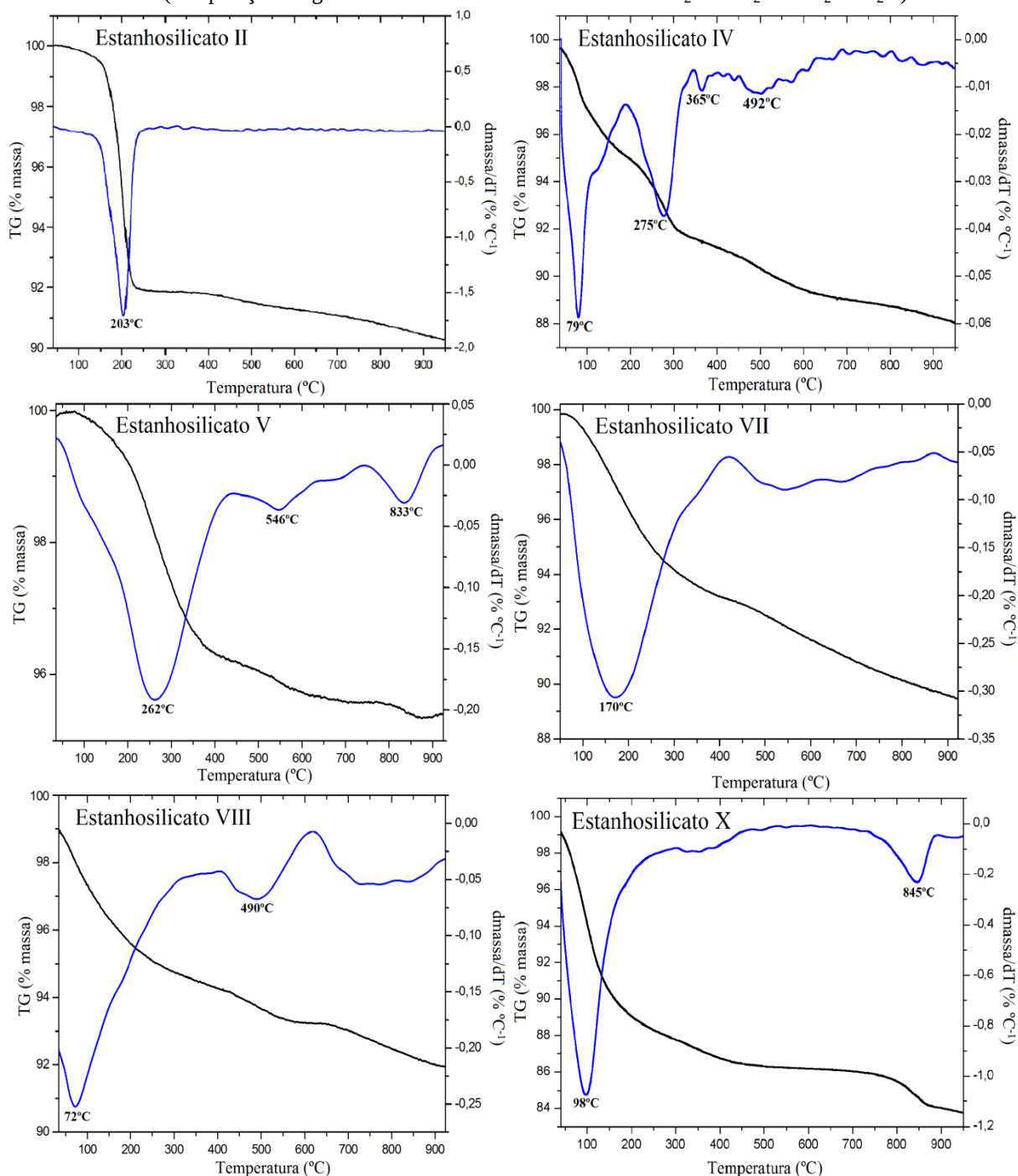
vibração em aproximadamente 970cm^{-1} está diretamente relacionada com a concentração de estanho na estrutura do material mesoporoso Sn-MCM-41. Apesar desses trabalhos, Courtney et al., (2015) sugeriram recentemente, após estudos de hidratação e posterior calcinação da zeólita Sn-Beta sintetizadas com diferentes relações Si:Sn, que essa absorção em 960cm^{-1} não está diretamente relacionada com a incorporação de estanho na estrutura da zeólita (vibração das ligações Sn-O-Si) mas com aumento na concentração de grupos silanóis. Embora essas estruturas zeolíticas contendo estanho são estruturalmente diferentes dos materiais sintetizados nessa tese de doutoramento, as vibrações obtidas entre $900\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ são uma forte evidência da presença de estanho na estrutura dos estanhosilicatos sintetizados.

3.2.1.3. Análise termogravimétrica (TGA-DTG)

Na figura 29 são apresentados os dados para análise termogravimétrica (TGA-DTG) de alguns dos estanhosilicatos sintetizados (II, IV, V, VII, VIII e X) utilizando diferentes composições de gel no preparo das sínteses e diferentes fontes de estanho (estanhosilicatos V e VII = Sn^{2+} enquanto que para os estanhosilicatos II, IV, VIII e X = Sn^{4+}). Conforme descrito na literatura, a decomposição térmica de materiais zeolíticos e microporosos, tais como os estanhosilicatos obtidos nesse trabalho, possui algumas características principais: **(a)** inicialmente ocorre a liberação de moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície dos materiais (reações que ocorrem entre 70°C e 170°C) seguida por **(b)** liberação de moléculas de água estruturalmente coordenadas, moléculas de água coordenadas com íons metálicos e perdas de massa devido à condensação de grupos hidroxila e silanóis, processos que ocorrem à temperaturas entre 170°C e 420°C (ERNST et al., 1987; PUZIY, GARCÍA; 1999).

Essas diferentes etapas de decomposição térmica foram observadas para os estanhosilicatos: a análise termogravimétrica do estanhosilicato II mostrou resultados similares aos obtidos para o estanhosilicato AV-10 (FERREIRA et al., 2001) e estanhosilicato Sn-A (CORCORAN, VAUGHAN; 1989). Observou-se uma redução de 9,2% da massa total da amostra, que ocorre em uma única etapa à temperatura de aproximadamente 200°C (sem alterações significativas na estrutura do material, conforme análises de DRX realizadas após a análise termogravimétrica) associada com eliminação de água adsorvida em sua superfície. Os estanhosilicatos IV, V, VII, VIII e X apresentaram perdas de suas massas entre 5% e 15%, sendo que as maiores reduções ocorreram para os estanhosilicatos IV e X (12% e 15%, respectivamente). Reduções de massa nas temperaturas entre 830°C e 845°C , observadas para os estanhosilicatos V e X, foram atribuídas à colapso e/ou modificação das estruturas desses materiais, conforme resultados para DRX obtidos após as análises de TGA-DTG.

Figura 29 - Resultados obtidos para análise termogravimétrica TGA-DTG (curvas apresentadas em preto e azul, respectivamente) dos estanhosilicatos II, IV (composição do gel: 1-2Na₂O:SnO₂:4SiO₂:80H₂O) além resultados obtidos para os estanhosilicatos V, VII, VIII (composição do gel: 1-2Na₂O:SnO₂:10SiO₂:80H₂O) e estanhosilicato X (composição do gel utilizado na síntese hidrotérmica: 5Na₂O:SnO₂:10SiO₂:80H₂O).



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

3.2.1.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

A tabela 7 mostra os resultados obtidos para análise de composição percentual atômica determinada pela técnica de EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X). Conforme esperado pela composição de gel utilizada nas sínteses, os estanhosilicatos I, II, III, IV, IX e X apresentaram alta concentração de sódio, enquanto que os resultados obtidos para

os estanhosilicatos V-VIII confirmaram o padrão esperado para a composição atômica desses materiais, com base na composição de gel utilizada nas suas sínteses, sendo observadas altas relações Si:Sn e Si:Na devido à grande quantidade de SiO₂ (fonte de silício) e baixa quantidade de NaOH (fonte de sódio) utilizadas nas suas sínteses.

Tabela 7 - Composição percentual atômica determinada pela técnica de EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X) além dos resultados para área superficial e volume de microporos dos estanhosilicatos.

Estanhosilicato	Composição			Razão		Área	Volume
	atômica (%)			percentual		superficial	microporos
	Si	Sn	Na	Si:Sn	Na:Sn	(m ² /g)	(cm ³ /g)
I	10,1 ± 0,5	5,1 ± 0,3	11,1 ± 0,4	2,0	2,2	0,5387	0,0024
II	13,2 ± 0,5	5,2 ± 0,6	8,8 ± 0,1	2,5	1,7	18,7339	0,0565
III	10,0 ± 0,4	5,1 ± 0,2	11,2 ± 0,9	2,0	2,2	46,5367	0,1060
IV	12,2 ± 0,1	5,8 ± 0,8	10,8 ± 0,7	2,1	1,9	22,4031	0,0493
V	19,8 ± 1,5	2,5 ± 0,6	1,7 ± 0,3	7,9	0,7	7,1633	0,0135
VI	25,9 ± 0,6	2,6 ± 0,1	1,8 ± 0,3	10,0	0,7	86,0515	0,2168
VII	16,3 ± 1,1	2,0 ± 0,3	6,2 ± 0,1	8,1	3,1	0,6955	0,0026
VIII	17,9 ± 1,1	2,3 ± 0,8	2,6 ± 0,2	7,8	1,1	50,4519	0,3457
IX	15,5 ± 0,8	3,7 ± 0,1	13,3 ± 1,8	4,2	3,6	14,7780	0,0480
X	13,2 ± 0,2	2,9 ± 0,8	13,2 ± 1,9	4,5	4,6	8,1607	0,0530

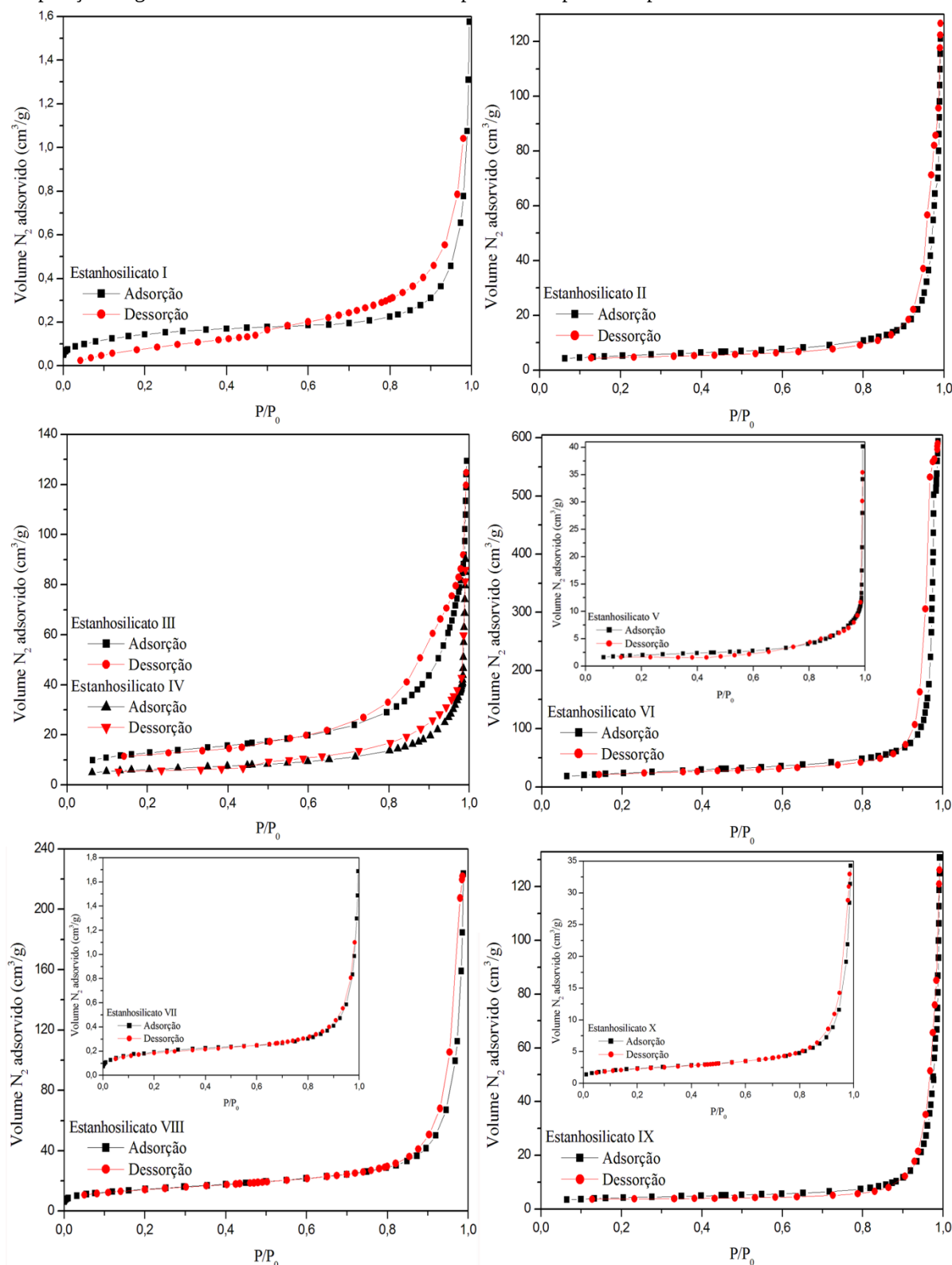
3.2.1.5. Área superficial determinada por adsorção-dessorção de N₂ (BET-N₂)

Na tabela 7 também foram mostrados os resultados obtidos para área superficial e volume de microporos dos estanhosilicatos, enquanto as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para todos os estanhosilicatos sintetizados foram mostradas na figura 30. Em geral, as isotermas obtidas estão próximas da classificação do tipo III (BRUNAUER et al., 1938): para esse tipo de materiais, há maior disposição para interação entre as moléculas de N₂ (adsorbato) sendo reduzida a interação com os sólidos (adsorventes), resultado que está associado à síntese de materiais não porosos ou com poros extremamente pequenos, apresentando baixos valores para área superficial. Essa característica pode ser observada principalmente nos resultados obtidos para os estanhosilicatos I e VII (materiais predominantemente amorfos, conforme discussão apresentada para os dados de DRX).

Quanto aos resultados para os estanhosilicatos III, IV, IX e X foram obtidos valores superiores de área superficial para os materiais sintetizados utilizando Sn²⁺ como fonte de estanho, principalmente para os estanhosilicatos III = 46,54m²/g e IX = 14,78m²/g (resultado associado com menores tamanhos de partículas obtidas para esses materiais quando comparados aos estanhosilicatos IV e X). Os estanhosilicatos VI e VIII, com fases

predominantemente associadas à formação de SnO_2 (maior cristalinidade obtida para o estanhosilicato VI quando comparado ao estanhosilicato VIII) apresentaram altos valores para área superficial, com destaque para o resultado obtido para o estanhosilicato VI = $86,05\text{m}^2/\text{g}$.

Figura 30 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para todos os estanhosilicatos sintetizados, conforme composição de gel mostradas na tabela 5 e resultados para área superficial apresentados na tabela 7.



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

O resultado obtido para o estanhosilicato VI destaca-se quando comparado à valores relatados na literatura para síntese de nanopartículas de SnO_2 , como no trabalho de Song e Kang (2000) que descreveram a síntese de nanopartículas de SnO_2 (aglomerado de partículas com diâmetros entre 4-5nm) pelo método de precipitação, obtendo materiais com área superficial entre $15\text{-}44\text{m}^2/\text{g}$. Leite et al., (2000) também descreveram a síntese de nanopartículas de SnO_2 pelo método de precursão polimérica (polimerização das nanopartículas realizada pela adição de etilenoglicol) e obtiveram materiais com área superficial = $29\text{m}^2/\text{g}$ e tamanho médio de partículas = 30nm. Song e Kim (2000) também relataram a obtenção desse mesmo material, porém utilizando método de microemulsão em interfaces óleo-água (n-heptane utilizado como fase oleosa, sodium dioctylsuccinate como surfactante da reação e SnCl_4 como fonte de estanho) e obtiveram partículas com altos valores para área superficial = $86\text{m}^2/\text{g}$, conforme destacado pelos autores na discussão do trabalho.

Os valores obtidos para área superficial dos estanhosilicatos VI e VIII (principalmente para o estanhosilicato VI = $86,05\text{m}^2/\text{g}$) são superiores à esses valores relatados na literatura, embora apresentaram maiores tamanho de partículas. Convém destacar que o estanhosilicato VI não trata-se de uma fase pura de SnO_2 , conforme alta concentração de SiO_2 (resultados obtidos pela análise de EDS, mostrados na tabela 7) além dos dados apresentados para os experimentos de RMN no estado sólido com rotação em torno do ângulo mágico (figura 49, seção 3.2.3.2.) que indicaram a presença de silício em fase predominantemente amorfa.

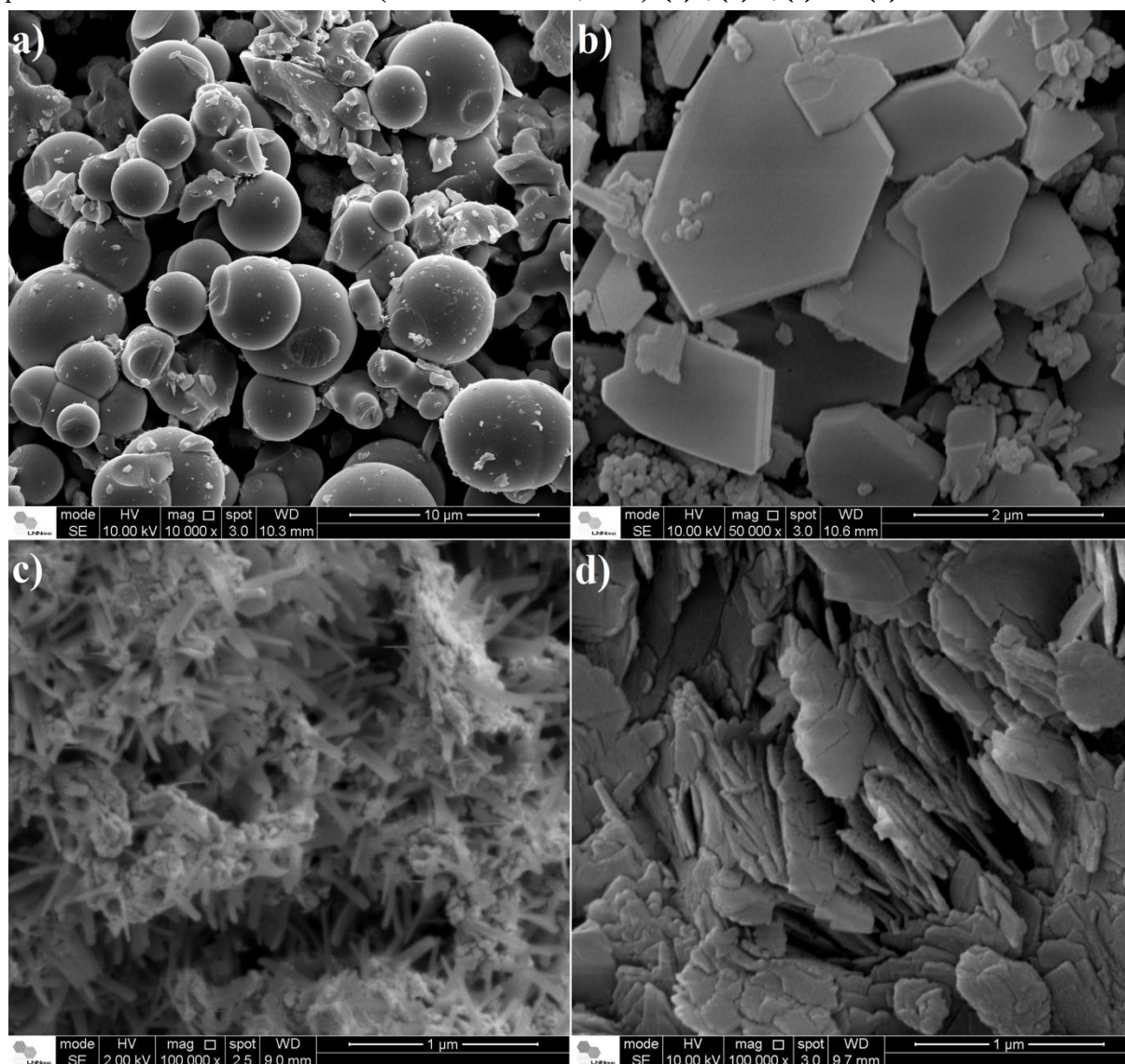
3.2.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Força Atômica (MFA)

Nas figuras 31-35 são apresentados os resultados para análise morfológica dos estanhosilicatos sintetizados, obtidos pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA). Apesar dos resultados obtidos nas análises por DRX e FTIR apresentarem similaridades, como ocorreram para os estanhosilicatos III, IV, IX e X, a morfologia e tamanho de partículas dos materiais obtidos é completamente diferente. O estanhosilicato I apresenta morfologia predominantemente esférica, com tamanhos médios de partículas com diâmetros de aproximadamente $5\mu\text{m}$, além de uma segunda fase, em menor quantidade, com morfologia irregular. O estanhosilicato II consiste de placas micrométricas com dimensões de aproximadamente $2\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}\times 0,2\mu\text{m}$ (também observa-se a formação de uma segunda fase, em menor quantidade), novamente em concordância com os estanhosilicatos relatados por Corcoran & Vaughan (1989) e Ferreira et al., (2001).

Os estanhosilicatos III e IV também apresentaram diferentes morfologias e tamanhos de partículas: agulhas são observadas para o material sintetizado com Sn^{2+} como fonte de

estanho, enquanto que aglomerados de placas micrométricas foram obtidas na síntese utilizando-se Sn^{4+} conforme mostrado nas figuras 31c-d. A obtenção dessa imagem para o estanhosilicato III foi possível devido à baixa tensão de aceleração dos elétrons utilizada no experimento de microscopia eletrônica de varredura: para essa amostra, aplicou-se um feixe de 2kV, enquanto que os outros estanhosilicatos foram analisados com tensões de aceleração entre 5-20kV (tensões elevadas resultaram na danificação das agulhas obtidas na figura 31c).

Figura 31 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os estanhosilicatos sintetizados conforme procedimentos descritos na literatura (CORCORAN et al., 1992): **(a)** I, **(b)** II, **(c)** III e **(d)** IV.

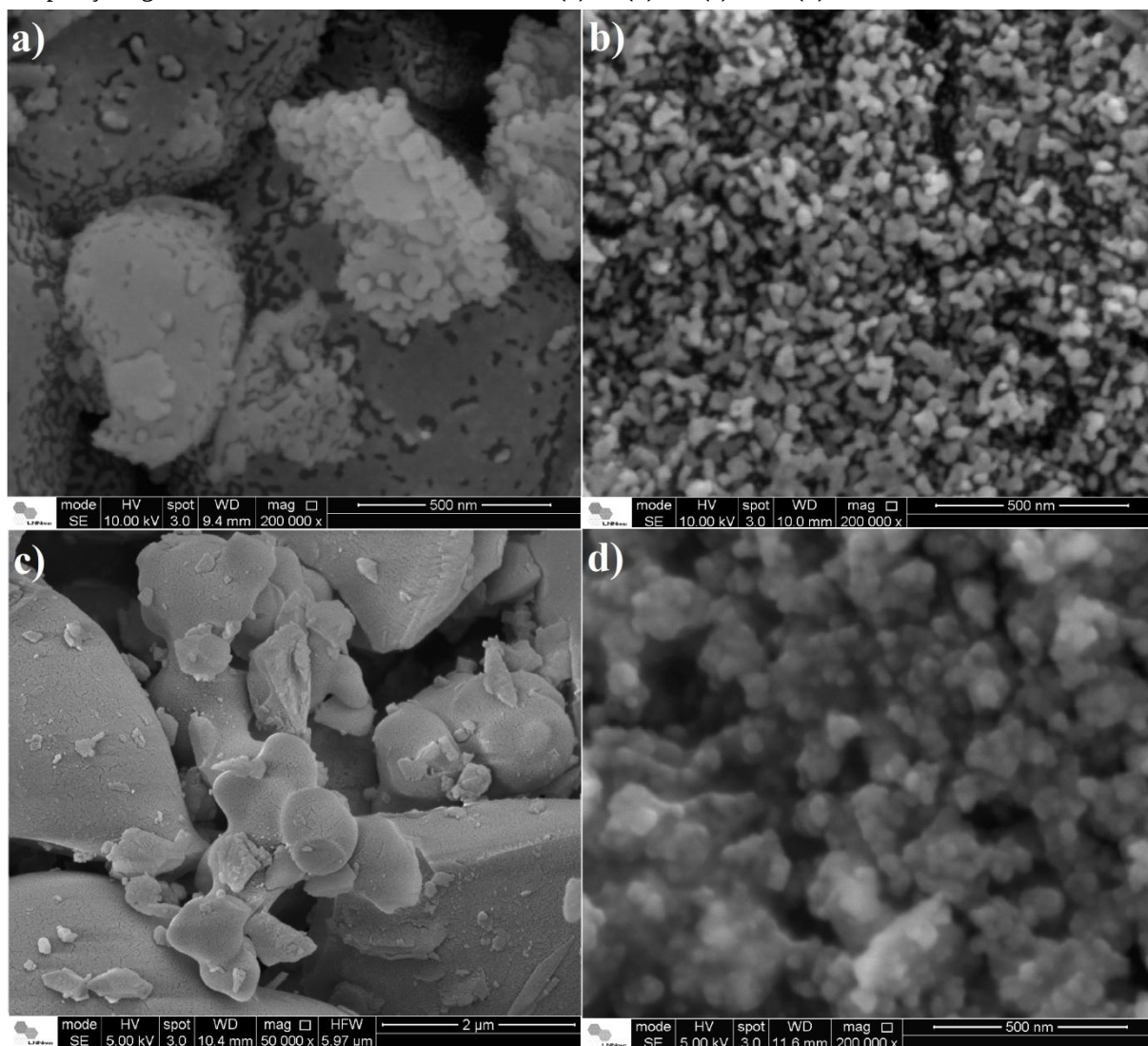


Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Na figura 32 são apresentadas as morfologias dos estanhosilicatos V-VIII: exceto para o estanhosilicato VII, material amorfo que apresentou uma morfologia irregular com tamanho de partículas micrométricas, os materiais apresentaram morfologias uniformes similares à esferas em escala nanométrica. Essas partículas formaram aglomerados para o estanhosilicato

V, enquanto que nos materiais VI e VIII observa-se uma maior dispersão para as partículas e fica evidente que tratam-se de materiais com tamanhos inferiores à 100nm (figuras 32b, d).

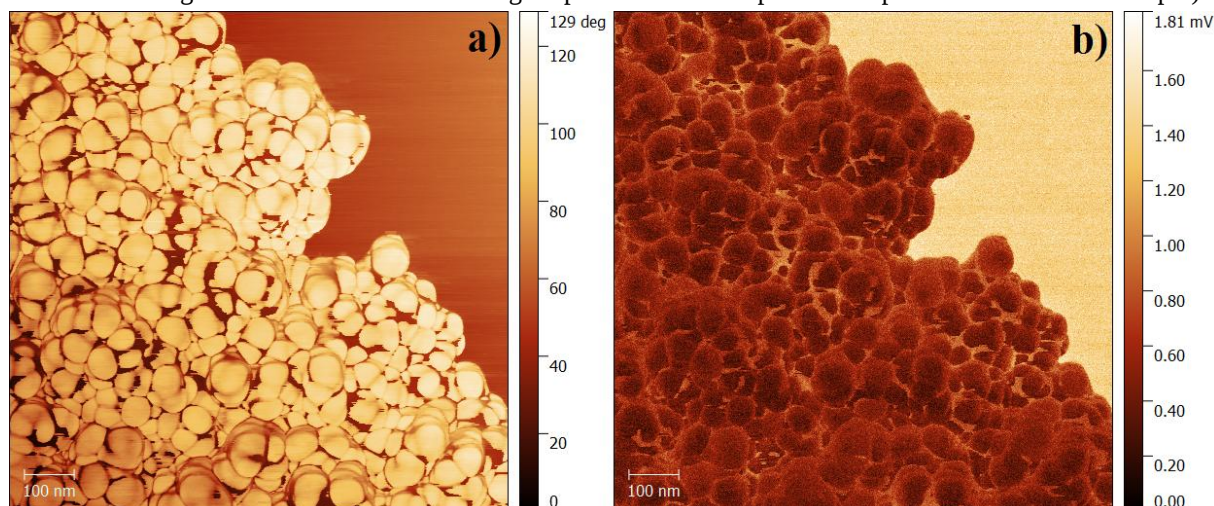
Figura 32 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os estanhosilicatos sintetizados com composições gel diferentes das relatadas na literatura: **(a)** V, **(b)** VI, **(c)** VII e **(d)** VIII.



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

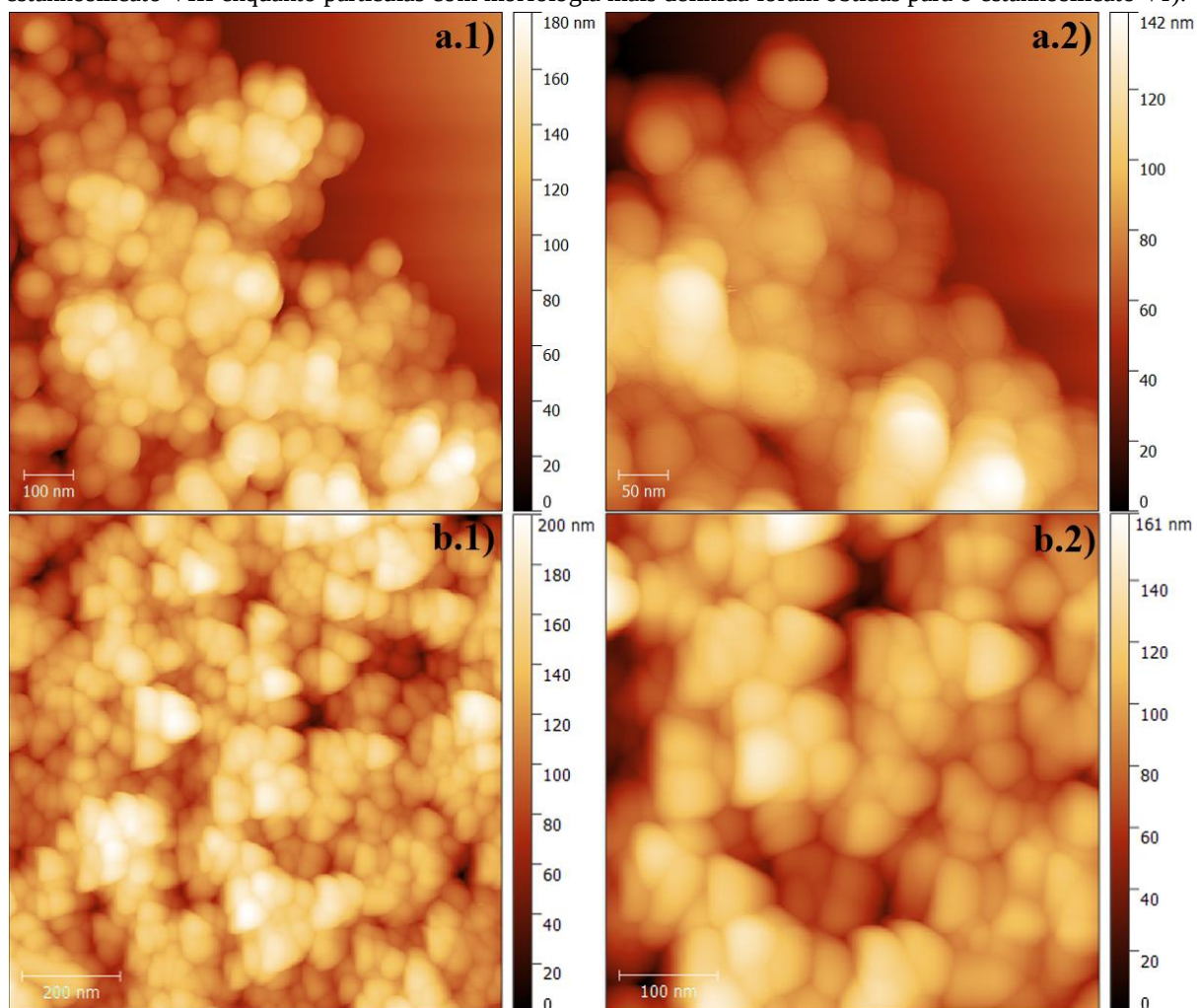
Os resultados para tamanho de partículas e morfologia dos estanhosilicatos VI e VIII (figuras 32b, d) são corroborados e tornam-se mais evidentes nas imagens obtidas pela técnica de microscopia de força atômica (MFA). Os resultados foram obtidos utilizando-se diferentes tipos de experimentos: **(1)** propriedades superficiais das partículas obtidas foram analisadas para o estanhosilicato VI e podem ser observadas nas imagens formadas por contraste de fase e condutividade superficial (contraste na imagem é obtido devido à uma carga superficial induzida como resposta à uma tensão elétrica aplicada pelo cristal piezoelétrico do microscópio) apresentados na figura 33; enquanto que **(2)** morfologia e tamanho de partículas para os estanhosilicatos VI e VIII ficam evidentes nos resultados apresentados na figura 34.

Figura 33 - Microscopia força atômica (MFA) do estanhosilicato VI utilizando diferentes técnicas: **(a)** imagem obtida por contraste de fase; **(b)** imagem de condutividade superficial (Scanning Capacitance Microscopy: contraste na imagem é obtido devido à uma carga superficial induzida pelo cristal piezoelétrico do microscópio).



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

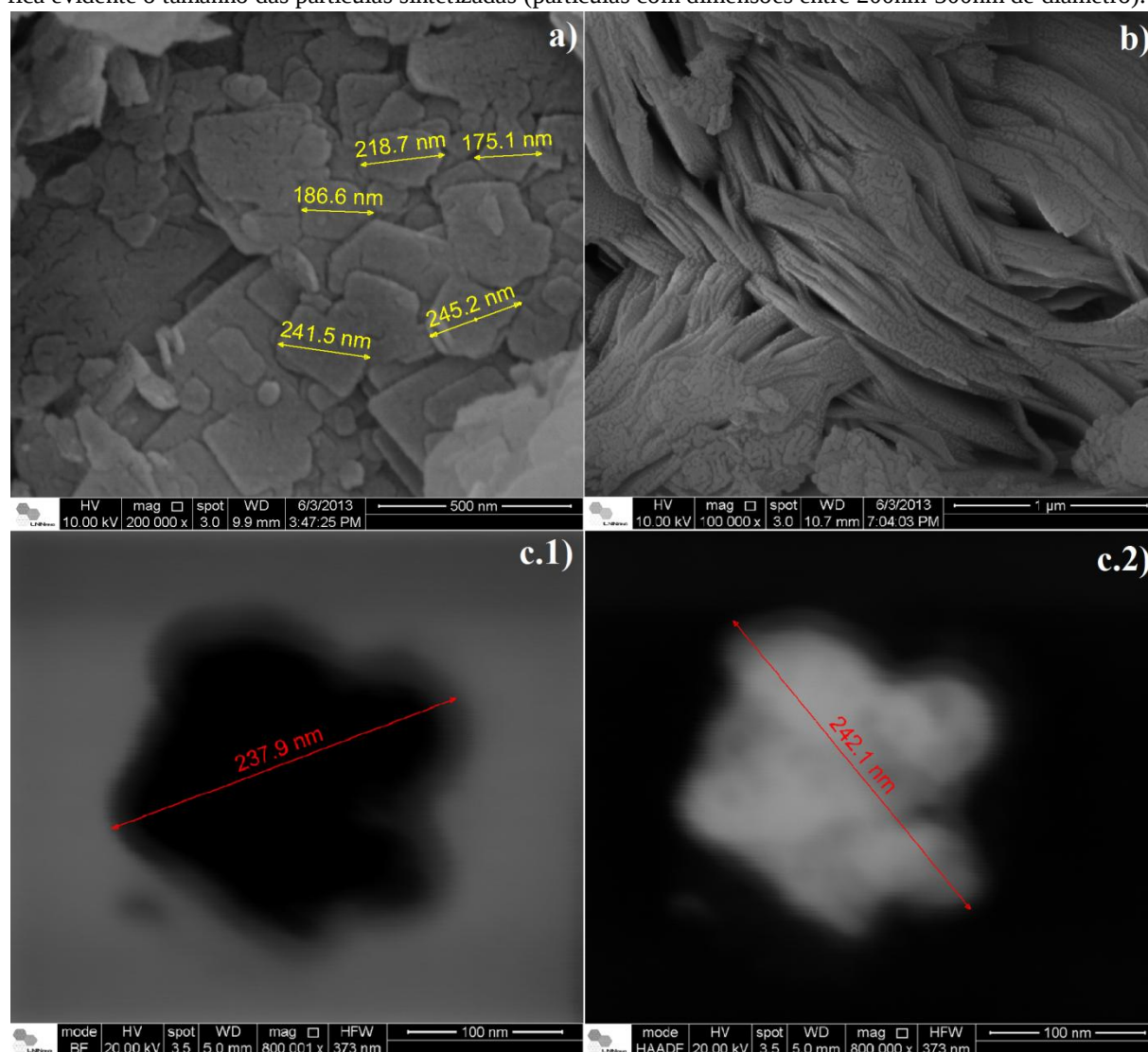
Figura 34 - Microscopia de força atômica para os estanhosilicatos (a.1, a.2) VI e (b.1, b.2) VIII obtidas utilizando diferentes magnificações: observa-se a formação de agregados de partículas esféricas com tamanhos inferiores à 100nm para ambos os estanhosilicatos (morfologia irregular para as partículas obtidas na síntese do estanhosilicato VIII enquanto partículas com morfologia mais definida foram obtidas para o estanhosilicato VI).



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Nos resultados obtidos para os estanhosilicatos IX e X (materiais similares à fase L relatada por Corcoran et al., 1992) apresentados na figura 35, observou-se que a principal diferença entre esses materiais está no tamanho das partículas obtidas: aglomerados de placas entre 200nm-300nm, conforme mostrado na figura 30a, observados para o estanhosilicato IX (sintetizado com Sn^{2+} e descrito como um material lamelar, conforme Corcora & Vaughan, 1989) enquanto que foram obtidos aglomerados de placas micrométricas para o estanhosilicato X (figuras 30b). A morfologia e tamanho de partículas para o estanhosilicato IX também pode ser observada nas imagens de campo claro e campo escuro obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo transmissão (STEM, Scanning Transmission Electron Microscope) com feixe de elétrons acelerados à tensão de 20kV (figuras 35c.1, c.2).

Figura 35 - Imagens de MEV para os estanhosilicato IX e X, materiais que foram sintetizados conforme procedimentos reportados por Corcoran et al., 1992: (a) e (b) Estanhosilicato IX; (c) e (d) Estanhosilicato X; (c.1) e (c.2) Nas imagens de campo claro e campo escuro obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo transmissão (STEM, Scanning Transmission Electron Microscope) utilizando feixes de elétrons de 20KV fica evidente o tamanho das partículas sintetizadas (partículas com dimensões entre 200nm-300nm de diâmetro).

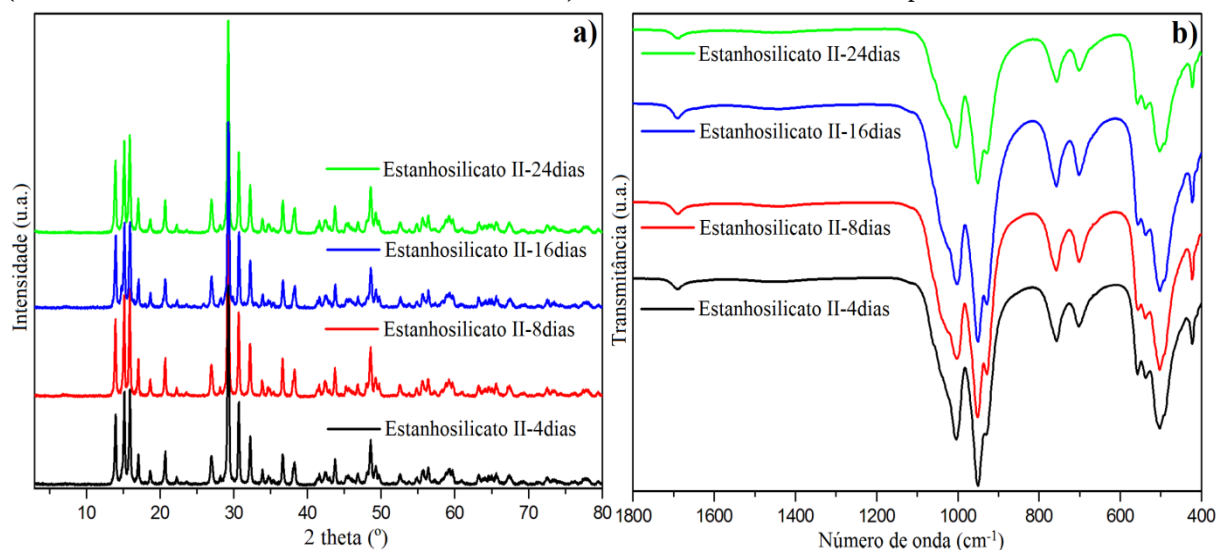


Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

3.2.2. Influência do tempo de síntese hidrotérmica na estrutura dos materiais sintetizados: estudo para os estanhosilicatos II e IX

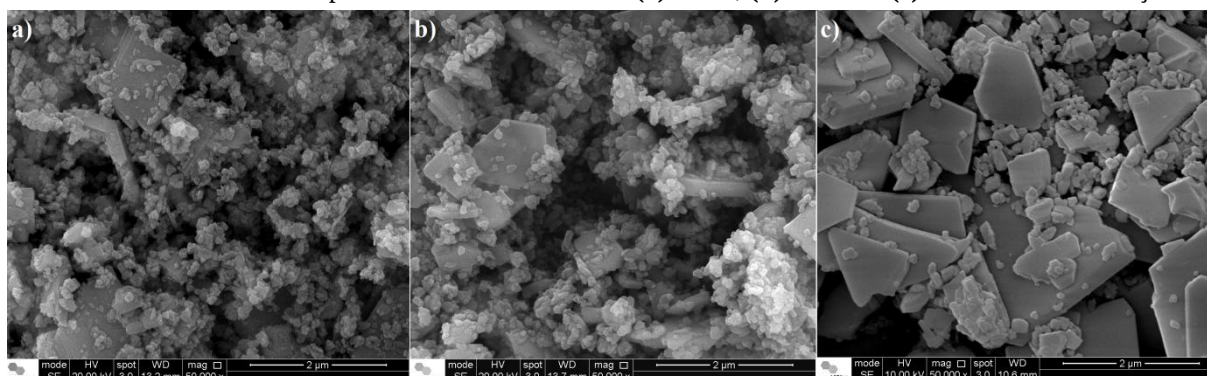
A síntese hidrotérmica dos estanhosilicatos II e IX foi realizada utilizando diferentes tempos de cristalização. Esses dois estanhosilicatos foram escolhidos para esse tipo de estudo conforme os seguintes critérios: o estanhosilicato II foi submetido à essa variação diante dos resultados relatados na literatura para o material AV-10 (FERREIRA et al., 2001) obtido com menor tempo de cristalização (4 dias de síntese hidrotérmica, embora sintetizado utilizando diferentes composições molares de gel). O estanhosilicato IX foi submetido à esses experimentos de otimização do tempo de síntese devido aos excelentes e promissores resultados catalíticos obtidos para aplicação desse material como catalisador heterogêneo para síntese de biodiesel, assunto que será abordado em detalhes no próximo capítulo. Os resultados para DRX e FTIR do estanhosilicato II são mostrados na figura 36, enquanto que as imagens de MEV, conforme os diferentes tempos de síntese, são apresentados na figura 37.

Figura 36 - (a) Padrão de difração de raios-X e **(b)** Espectros de FTIR ($400-1800\text{cm}^{-1}$) para o estanhosilicato II ($1\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:4\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$; fonte de estanho = Sn^{4+}) sintetizado com diferentes tempos de síntese hidrotérmica.



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 37 - Resultados para análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o estanhosilicato II sintetizado com diferentes tempos de síntese hidrotérmica: **(a)** 4 dias, **(b)** 16 dias e **(c)** 24 dias de cristalização.

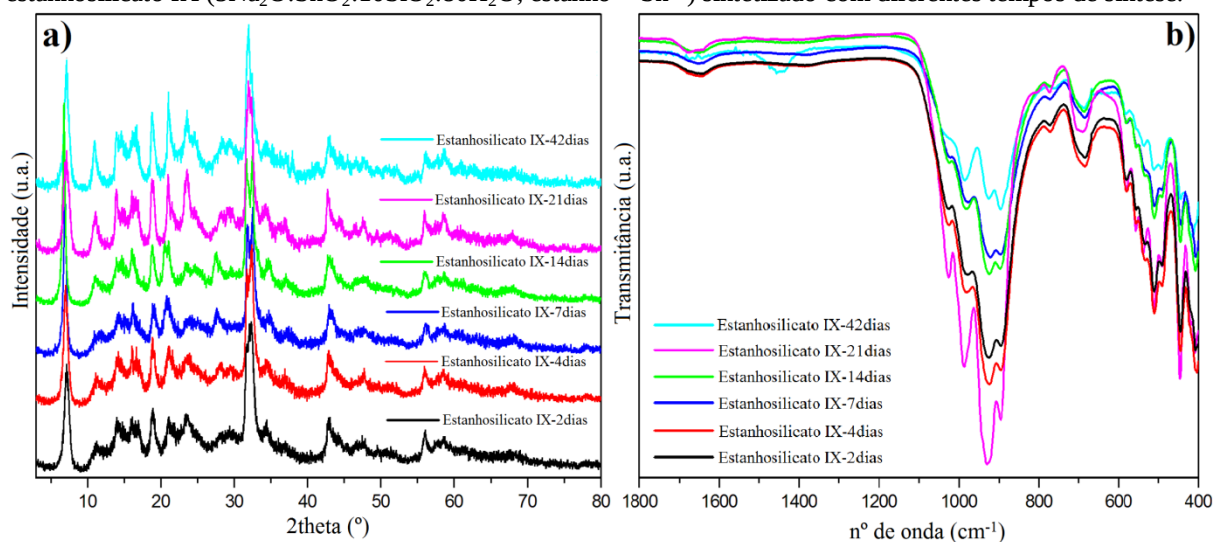


Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Os resultados apresentados na figura 36 mostram que o estanhosilicato II foi sintetizado com 4 dias de síntese hidrotérmica, embora as imagens obtidas para microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrados na figura 37, indicam que há impurezas nos materiais obtidos, que consistem de partículas com morfologias irregulares e tamanhos inferiores às partículas predominantemente associadas ao estanhosilicato II. Essas impurezas, observadas em maior quantidade nos estanhosilicatos sintetizados com reduzidos tempo de cristalização (conforme pode ser observado para o material apresentado na figura 37a = 4 dias de síntese hidrotérmica) também são relatadas nos materiais similares descritos na literatura (FERREIRA et al., 2001; CORCORAN, VAUGHAN; 1989).

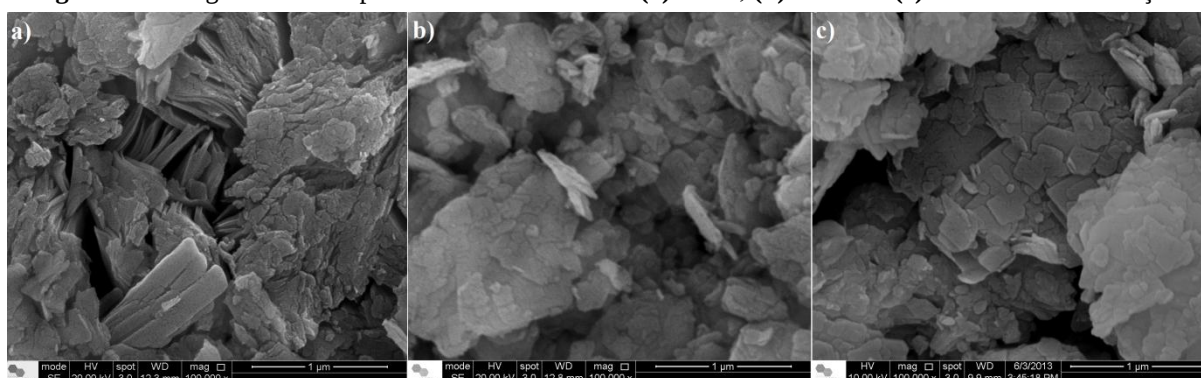
Os resultados obtidos para DRX e FTIR do estanhosilicato IX são mostrados na figura 38, enquanto que a morfologia dos materiais obtidos conforme os diferentes tempos de síntese são apresentados na figura 39. Assim como observado para o estanhosilicato II, os materiais foram obtidos com reduzidos tempos de cristalização (2 dias de síntese, conforme figura 38a).

Figura 38 - (a) Padrão de difração de raios-X e **(b)** Espectros de FTIR ($1800\text{-}400\text{cm}^{-1}$ e $4000\text{-}1800\text{cm}^{-1}$) para o estanhosilicato IX ($5\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:10\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$; estanho = Sn^{4+}) sintetizado com diferentes tempos de síntese.



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 39 - Imagens de MEV para o estanhosilicato IX: (a) 7 dias, (b) 21 dias e (c) 42 dias de cristalização.



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

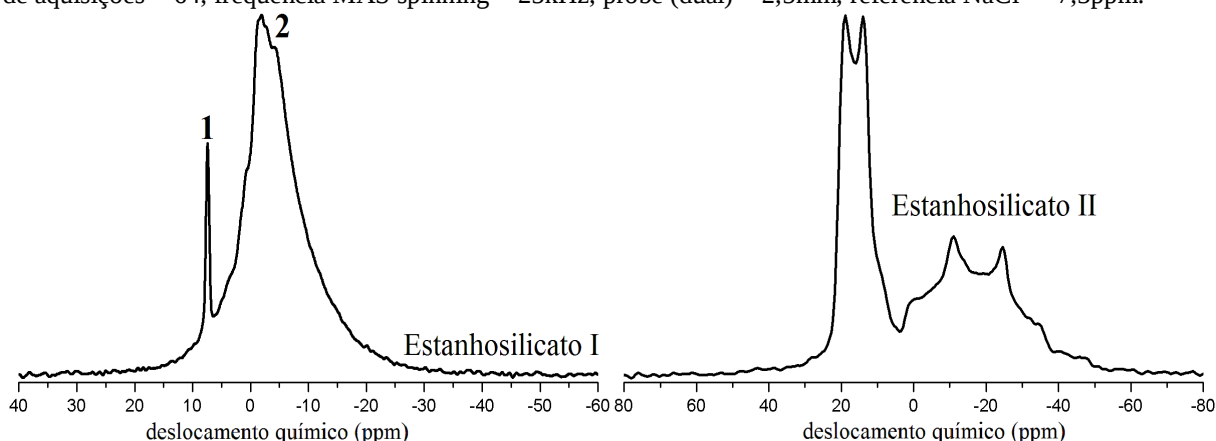
3.2.3. Caracterização dos estanhosilicatos utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação em torno do ângulo mágico (MAS NMR)

Nas próximas seções foram apresentados os resultados obtidos para caracterização dos estanhosilicatos utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação em torno do ângulo mágico (MAS NMR). Essa etapa do trabalho divide-se em duas partes: nas seções 3.2.3.1. à 3.2.3.3. foram apresentados os resultados para caracterização dos materiais utilizando experimentos de ^1H , ^{23}Na , ^{29}Si e ^{119}Sn MAS NMR, enquanto que na seção 3.2.3.4. foram apresentados os resultados para os experimentos de correlação heteronuclear ^{29}Si - ^{119}Sn pela técnica de REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR. Esses experimentos foram realizados para o estanhosilicato II, por tratar-se de um material com estrutura cristalográfica descrita na literatura, sendo uma potencial amostra para esse tipo de análise, inclusive quanto à possibilidade de simulações dos resultados experimentais considerando as distâncias entre os núcleos de ^{29}Si - ^{119}Sn para a estrutura desse material.

3.2.3.1. Caracterização dos estanhosilicatos por experimentos de ^{23}Na MAS NMR

Nas figuras 40-42 foram apresentados os espectros de ^{23}Na MAS NMR obtidos para os materiais que apresentaram as maiores quantidades percentuais de sódio (estanhosilicatos I, II, III, IV, IX e X) em suas composições, conforme valores mostrados na tabela 7, seção 3.1.4. Na figura 40 foram apresentados os resultados obtidos para os estanhosilicatos I e II:

Figura 40 - Espectros de ^{23}Na MAS NMR obtidos para os estanhosilicatos I e II. Condições experimentais para aquisição dos espectros: duração do pulso p1 (pulso 90°) = $3,5\mu\text{s}$, potência p1 = 9dB, delay time = 20s, número de aquisições = 64, frequência MAS spinning = 25kHz, probe (dual) = 2,5mm, referência NaCl = -7,3ppm.



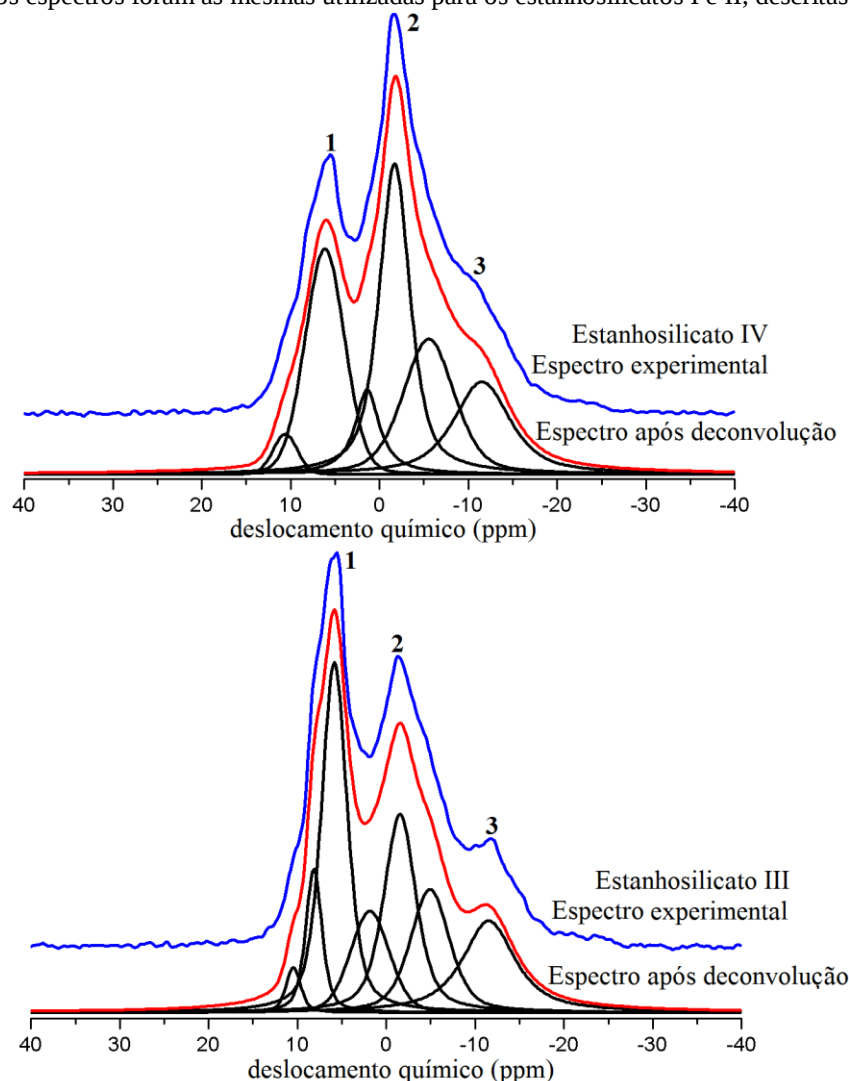
Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

O espectro obtido para o estanhosilicato I apresenta duas ressonâncias predominantes, com deslocamentos químicos em aproximadamente $\delta 1 = 7,4\text{ppm}$ (associado à formação de NaCl, conforme deslocamento químico relatado por Hunger et al., 1993) e $\delta 2 = -1,8\text{ppm}$ (presença de sódio em fase predominantemente amorfa). O espectro obtido para o estanhosilicato II é similar ao resultado relatado por Ferreira et al., (2001) para o

estanhosilicato AV-10: conforme descrito na seção 1.1.3., os autores relataram dois sítios de sódio, Na1 octaédricamente coordenado com quatro átomos de oxigênio e duas moléculas de água e Na2 pentaédricamente coordenado com três átomos de oxigênio e duas moléculas de água (resultados foram confirmados por experimentos de triple-quantum ^{23}Na MAS NMR).

Na figura 41 foram apresentados os resultados para ^{23}Na MAS NMR dos estanhosilicatos III e IV: esses espectros (assim como os resultados obtidos para os estanhosilicatos IX e X) foram deconvoluídos utilizando funções Lorentzianas e Gaussianas (deconvoluções feitas no software TopSpin 3.2) na tentativa de comparar as intensidades de ressonâncias específicas, principalmente a ressonância em $\delta = 7,4\text{ppm}$ (procedimento preliminar, visto que o ^{23}Na trata-se de um núcleo quadrupolar com $\text{spin} = 3/2$ e essa deconvolução, apenas utilizando essas funções matemáticas, poderia desconsiderar interações quadrupolares nas intensidades dos picos de ressonância, entre outros fatores).

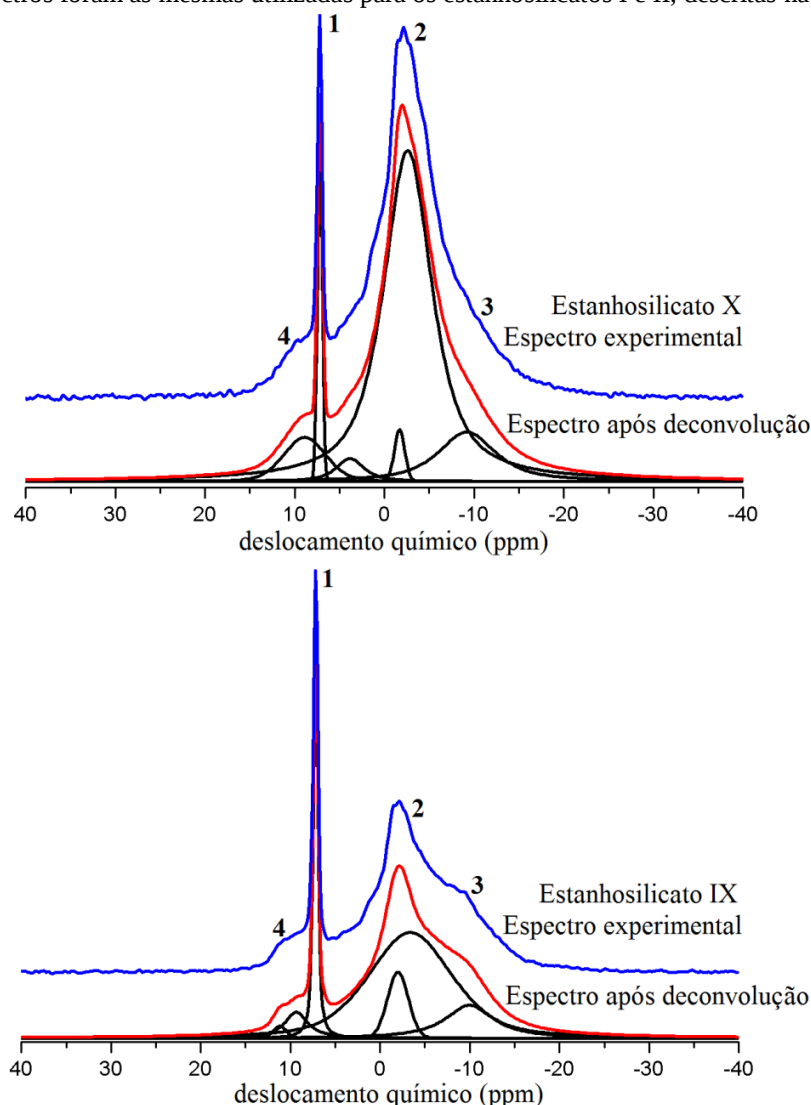
Figura 41 - Espectros de ^{23}Na MAS NMR obtidos para os estanhosilicatos III e IV (condições experimentais para aquisição dos espectros foram as mesmas utilizadas para os estanhosilicatos I e II, descritas na figura 40).



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Basicamente, os espectros de ^{23}Na MAS NMR dos estanhosilicatos III e IV caracterizam-se por apresentarem três ressonâncias principais com diferentes intensidades. Para o estanhosilicato III, possuem deslocamentos químicos $\text{Na1} = 6,1\text{ppm}$, $\text{Na2} = -1,4\text{ppm}$ e $\text{Na3} = -11,4\text{ppm}$ com as relações de intensidade $\text{Na1} > \text{Na2} > \text{Na3}$, enquanto que para o estanhosilicato IV, os resultados possuem deslocamentos químicos iguais à $\text{Na1} = 6,3\text{ppm}$, $\text{Na2} = -1,5\text{ppm}$ e $\text{Na3} = -11,3\text{ppm}$ com as relações de intensidade $\text{Na2} > \text{Na1} > \text{Na3}$. Os resultados obtidos para os estanhosilicatos IX e X são mostrados na figura 42. Para esses dois estanhosilicatos, observa-se a ressonância também observada para o estanhosilicato I, com deslocamento químico $\text{Na1} = 7,3\text{ppm}$ associado à formação de NaCl . Considerando a integração desse pico com relação às outras ressonâncias obtidas para os estanhosilicatos IX e X, tem-se que sua intensidade corresponde à aproximadamente 14,4% (estanhosilicato IX) e 7,1% (estanhosilicato X) das intensidades totais dos espectros desses estanhosilicatos.

Figura 42 - Espectros de ^{23}Na MAS NMR obtidos para os estanhosilicatos IX e X (condições experimentais para aquisição dos espectros foram as mesmas utilizadas para os estanhosilicatos I e II, descritas na figura 40).



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

O espectro obtido para o estanhosilicato IX também apresentou os seguintes deslocamentos químicos: Na2 = -3,3ppm, Na3 = -9,2ppm e Na4 = 9,1ppm, com as relações de intensidade Na1 >> Na2 > Na3 > Na4; enquanto que para o estanhosilicato X esses sítios de ^{23}Na possuem os seguintes valores: Na2 = -2,6ppm, Na3 = -9,2ppm e Na4 = 8,9ppm com as relações de intensidade Na1 $\approx$ Na2 > Na3 > Na4. A mudança na composição do gel utilizado nas sínteses dos estanhosilicatos resultou em diferentes materiais, como pôde ser observado nos espectros de ^{23}Na MAS NMR dos estanhosilicatos IX e X, comparados aos resultados obtidos para os estanhosilicatos III e IV. A razão molar de Na_2O foi uma das variáveis analisadas no processo de síntese, onde houve alteração da fração molar de $2\text{Na}_2\text{O}$ dos estanhosilicatos III e IV para $5\text{Na}_2\text{O}$ nos estanhosilicatos IX e X, utilizando-se a mesma relação molar no gel $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 2,0$ e mantendo-se a fração molar de SnO_2 constante. Esse papel determinante do sódio na síntese desses materiais microporosos também foi observado por Vargas et al., (2012) porém para a síntese de zeólitas Sn-MFI, sendo que para esse sistema, a utilização de hidróxido de sódio (mesma fonte de sódio utilizada para síntese dos estanhosilicatos) resulta na formação de fases menos puras e não-homogêneas, com quantidades inferiores à 3 wt.% de estanho (fonte de estanho = Sn^{4+}) no produto final.

3.2.3.2. Caracterização dos estanhosilicatos por ^1H , ^{29}Si e ^1H - ^{29}Si MAS NMR

Na tabela 8 foram mostrados os valores para os deslocamentos químicos, após deconvolução dos espectros de ^{29}Si MAS NMR, dos diferentes estanhosilicatos sintetizados:

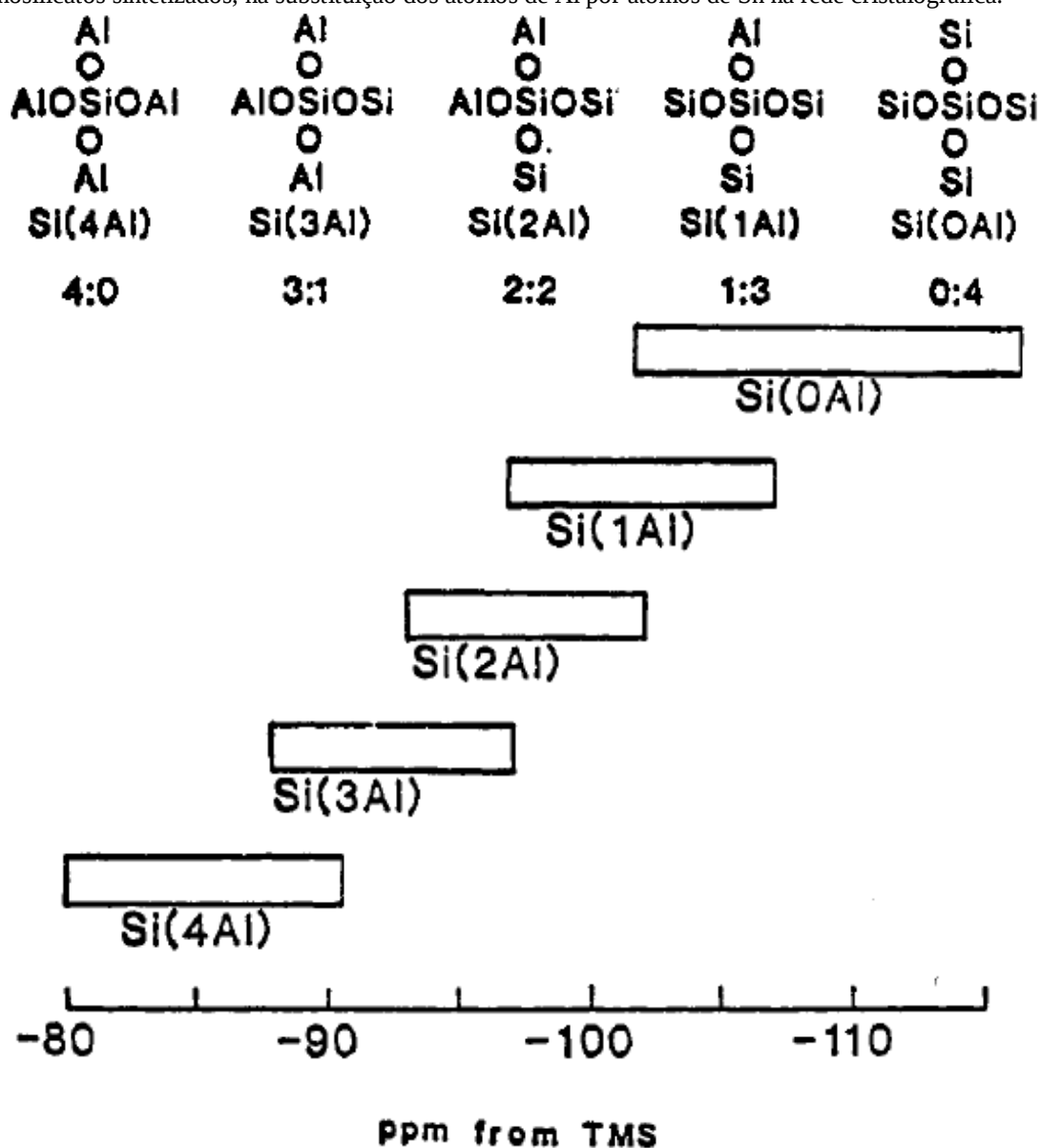
Tabela 8 - Resultados para os deslocamentos químicos do núcleo de ^{29}Si , após deconvolução dos espectros de ^{29}Si MAS NMR, obtidos para todos os estanhosilicatos (caolin, $\delta = -91,5\text{ppm}$, foi utilizado como referência).

Estanhosilicato	Deslocamento químico (ppm)	Estanhosilicato	Deslocamento químico (ppm)
I	-84,23	VI	-102,25 -111,39
II	-87,0 -88,7	VII	-95,56
III	-76,86 -79,55 -80,6 -81,49 -83,72 -85,04 -86,0	VIII	-98,94 -111,73
IV	-76,69 -79,14 -80,39 -81,50 -83,66 -84,84 -85,78	IX	-76,48 -78,1 -80,32 -81,39 -83,56 -84,73 -85,46 -97,07 -109,69
V	-103,47 -111,72	X	-76,44 -78,67 -81,05 -85,04 -99,38 -111,6

Baseando-se no trabalho de Fyfe et al., (1991) para materiais zeolíticos, a vizinhança do átomo de silício possui cinco possíveis distribuições referentes à coordenação do núcleo de ^{29}Si : Si(4Al), Si(3Al, 1Si), Si(2Al, 2Si), Si(1Al, 3Si) e Si(4Si), sendo que cada possível arranjo possui deslocamentos químicos específicos, conforme ilustrado na figura 43. Apesar dos valores relatados para estudo de zeólitas, essa identificação de possíveis coordenações do silício na estrutura de estanhosilicatos não pode ser feita mediante uma correlação direta com

os valores relatados por Fyfe et al., (1991), visto que tratam-se de materiais com estruturas cristalográficas diferentes: enquanto zeólitas e aluminosilicatos possuem coordenações do tipo Si-O-T (T = Si ou Al), esse ambiente é alterado para estanhosilicatos por possuírem, predominantemente, ligações Si-O-Sn. Nesse sentido, faz-se necessário uma correlação adicional com dados estruturais de estanhosilicatos, obtidos mediante refinamento de estruturas e determinação por métodos *Ab Initio*, para uma correta relação entre os deslocamentos químicos e as vizinhanças do ^{29}Si na estrutura desses materiais. Assim, as possíveis coordenações para o silício na estrutura dos materiais sintetizados foram feitas considerando resultados relatados na literatura para estruturas de estanhosilicatos microporosos, relacionando esses resultados com os valores relatados para síntese de zeólitas.

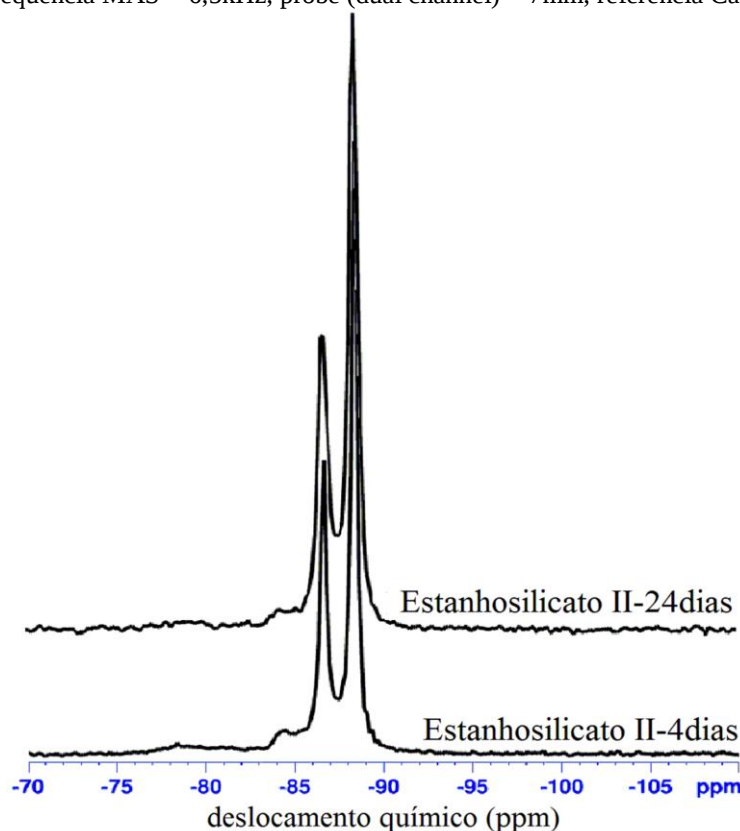
Figura 43 - Possíveis distribuições e vizinhanças do núcleo de silício na estrutura de uma zeólita: para os estanhosilicatos sintetizados, há substituição dos átomos de Al por átomos de Sn na rede cristalográfica.



Fonte - Adaptação do trabalho de Fyfe et al., 1991.

Os resultados obtidos para os experimentos de ^1H e ^{29}Si MAS NMR dos estanhosilicatos sintetizados foram apresentados nas figuras 44-52. O espectro de ^{29}Si MAS NMR obtido para o estanhosilicato I (espectro não foi apresentado) apresenta um único sinal de ressonância, com deslocamento químico em $\delta = -84,23\text{ppm}$ associado ao Si em fase predominantemente amorfa, possivelmente coordenado com 4 átomos de Sn, $\text{Si}(4\text{Sn})$; enquanto que o estanhosilicato II apresenta espectro similar ao obtido por Ferreira et al., (2001) para o estanhosilicato AV-10, conforme apresentado na figura 44: os espectros apresentaram dois picos de ressonância bem definidos, com razão de intensidades 1:2 associado ao $\text{Si}(2\text{Si}, 2\text{Sn})$. Os espectros de ^{29}Si MAS NMR para esse material, sintetizados com 4 dias e 24 dias de cristalização, não apresentaram diferenças significativas, confirmado a obtenção desse estanhosilicato microporoso com reduzido tempo de síntese hidrotérmica.

Figura 44 - Espectros de ^{29}Si MAS NMR para os estanhosilicatos II-4dias e II-24dias. Condições para aquisição dos espectros: duração do pulso p1 (pulso 90°) = $7,7\mu\text{s}$, potência p1 = -1dB, tempo de repetição = 600s, número de aquisições = 32, frequência MAS = 6,5kHz, probe (dual channel) = 7mm, referência Caolin = -91,5ppm.

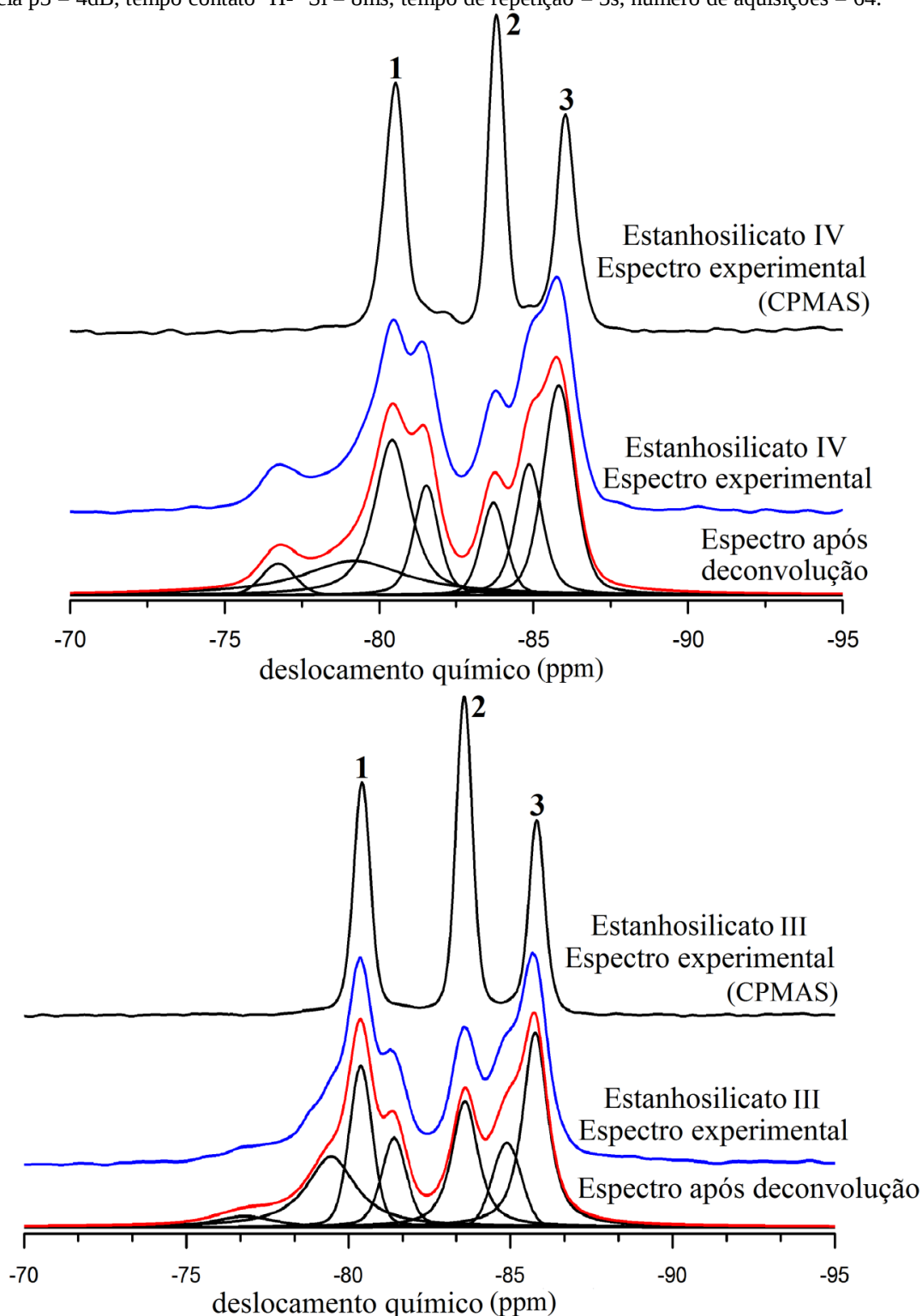


Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Os espectros de ^{29}Si MAS NMR obtidos para os estanhosilicatos III e IV foram apresentados na figura 45: os dois materiais apresentaram resultados similares, podendo ser observados deslocamentos químicos variando entre $\delta = -76,69\text{ppm}$ e $\delta = -86,0\text{ppm}$. Para esses dois materiais, também foram apresentados os resultados obtidos para os experimentos de polarização cruzada, ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR: os espectros obtidos para esses experimentos

apresentaram três deslocamento químicos bem definidos em $\delta 1 = -80,6\text{ppm}$, $\delta 2 = -83,8\text{ppm}$ e $\delta 3 = -86,0\text{ppm}$. Os picos de ressonância em $\delta 1$ e $\delta 2$ foram associados possivelmente ao silício coordenado com $\text{Si}(1\text{Si}, 3\text{Sn})$ enquanto que a ressonância em $\delta 3$ refere-se ao $\text{Si}(2\text{Si}, 2\text{Sn})$.

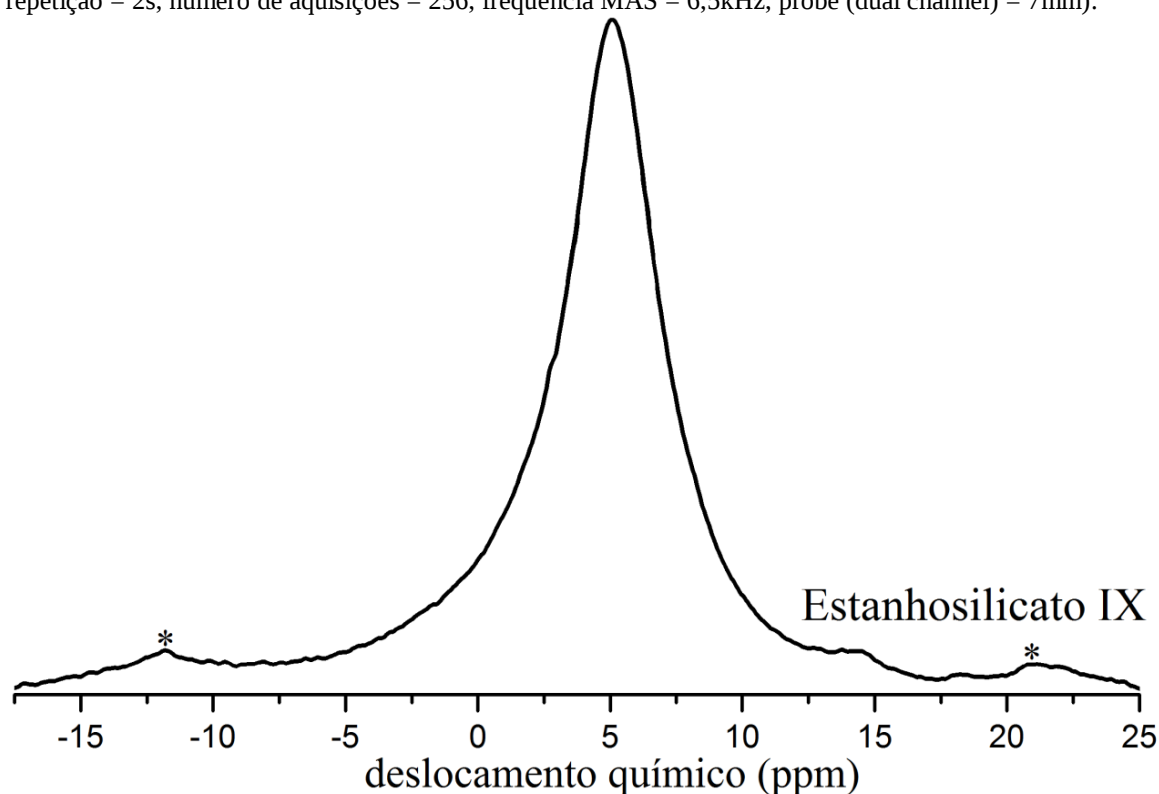
Figura 45 - Espectros de ^{29}Si MAS NMR para os dos estanhosilicatos III e IV. Os espectros em preto, na parte superior, referem-se aos resultados obtidos para os experimentos de ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR. Condições para aquisição dos espectros de ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR: duração do pulso p3 (pulso 90° aplicado no ^1H) = $6,5\mu\text{s}$, potência p3 = 4dB, tempo contato ^1H - ^{29}Si = 8ms, tempo de repetição = 3s, número de aquisições = 64.



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

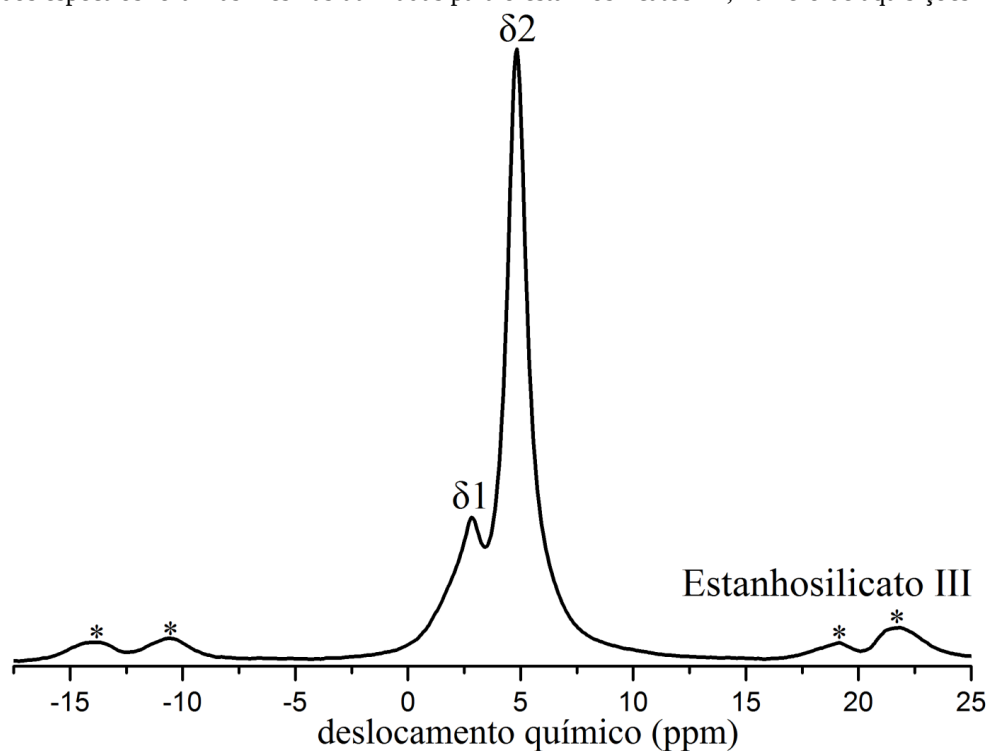
Os experimentos de ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR foram realizados para essas amostras pelo fato de apresentarem intenso sinal nos experimentos de ^1H MAS NMR, resultados mostrados nas figuras 46 e 47 para os estanhosilicatos IX e III, respectivamente. Considerando os resultados obtidos para o estanhosilicato III (similar ao resultado apresentado para o estanhosilicato IV), o espectro apresentou duas ressonâncias características: deslocamento químico $\delta 1 = 2,83\text{ppm}$ associado à presença de grupos OH extra-framework, enquanto que o pico em $\delta 2 = 4,82\text{ppm}$ deve-se à presença de moléculas de água estruturalmente coordenadas (KLINOWSKI, 1988). O espectro obtido para o estanhosilicato IX caracteriza-se por apresentar ressonância predominate em $\delta = 4,86\text{ppm}$, com sinal menos intenso quando comparado ao resultado obtido para o estanhosilicato III (considerando que os espectros foram obtidos com o mesmo número de aquisições, a intensidade do sinal para o estanhosilicato III é 16 vezes superior ao sinal obtido para o estanhosilicato IX, nas mesmas condições experimentais). Esse intenso e definido espectro de ^1H MAS NMR obtido para o estanhosilicato III motivou a realização de experimentos de correlação ^1H - ^{29}Si WISE NMR, resultado mostrado na figura 48, sendo possível observar que a intensidade do sinal de polarização cruzada está predominantemente associada à interação do silício com prótons presentes nos grupos OH extra-framework (presença de grupos silanóis Si-OH).

Figura 46 - Espectro de ^1H MAS NMR obtido para o estanhosilicato IX (*spinning sidebands, condições experimentais para aquisição do espectro: duração do pulso $p1$ (pulso 90°) = $7,0\mu\text{s}$, potência $p1$ = 4dB, tempo de repetição = 2s, número de aquisições = 256, frequência MAS = 6,5kHz, probe (dual channel) = 7mm).



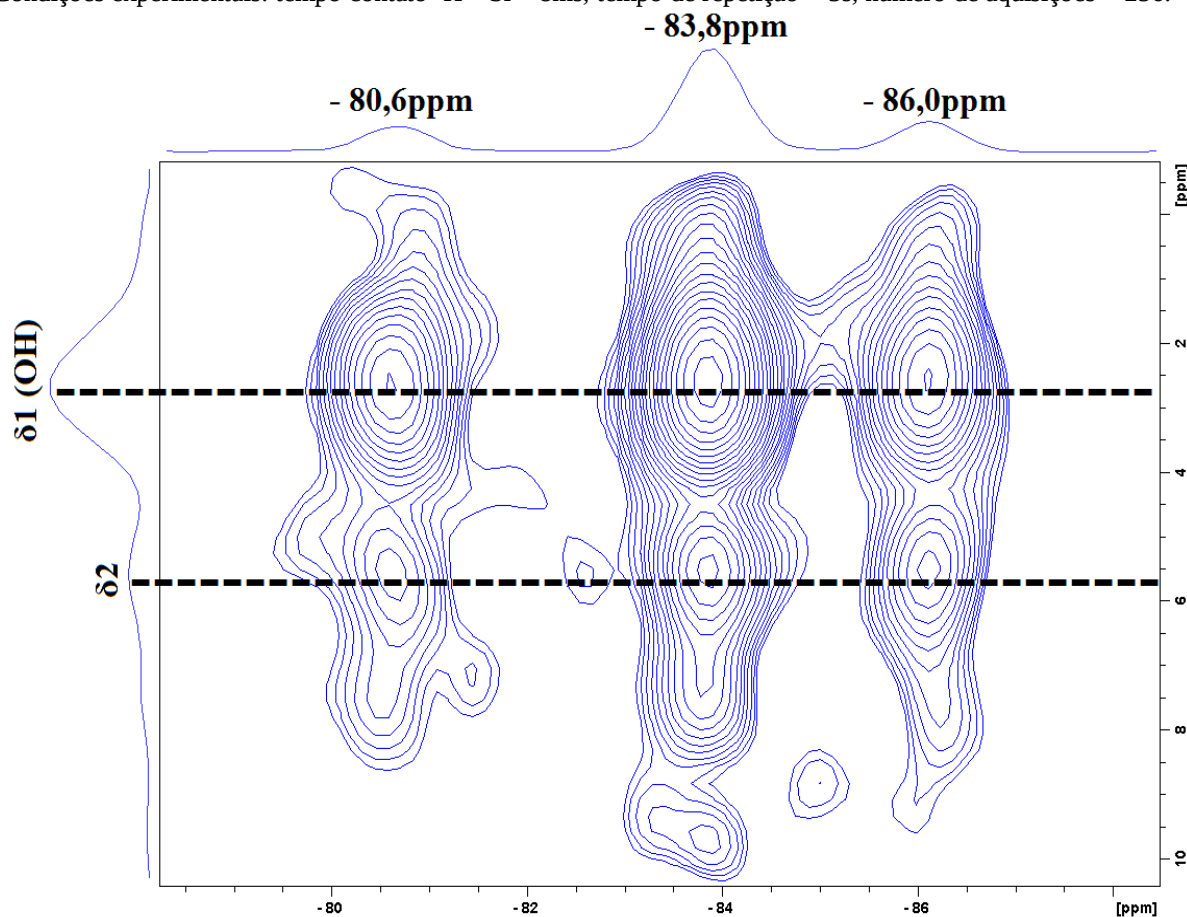
Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 47 - Espectro de ^1H MAS NMR obtido para o estanhosilicato III (*spinning sidebands, condições para aquisição dos espectros foram as mesmas utilizadas para o estanhosilicatos IX, número de aquisições = 16).



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

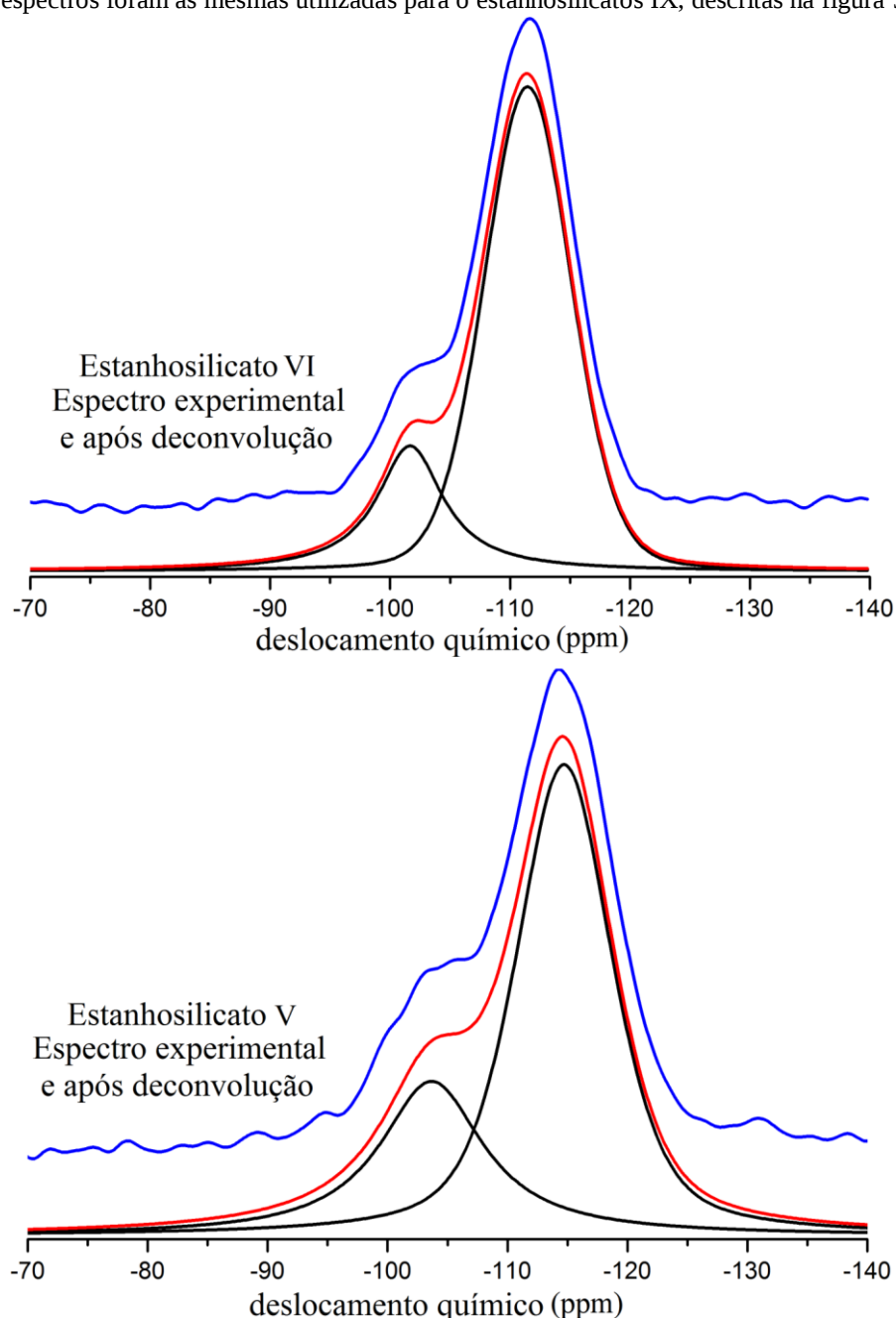
Figura 48 - Espectro de ^1H - ^{29}Si WISE NMR (^1H Wideline Separation) obtido para o estanhosilicato III. Condições experimentais: tempo contato ^1H - ^{29}Si = 8ms, tempo de repetição = 3s, número de aquisições = 256.



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Os estanhosilicatos V e VI apresentaram picos de ressonância com ampla largura de base, conforme figura 49: após deconvolução dos espectros, foram observadas ressonâncias em $\delta = -103,47\text{ppm}$ e $\delta = -102,25\text{ppm}$ (estanhosilicatos V e VI, respectivamente) associados possivelmente ao $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Sn})$ enquanto que $\delta = -111,72\text{ppm}$ e $\delta = -111,39\text{ppm}$ (estanhosilicatos V e VI, respectivamente) referem-se à $\text{Si}(4\text{Si})$, similar aos resultados observados para os estanhosilicatos VII e VIII (espectros não foram apresentados) porém com espectros possuindo maior largura de base, resultado da menor organização estrutural desses materiais comparados aos estanhosilicatos V e VI (resultados também observados por DRX).

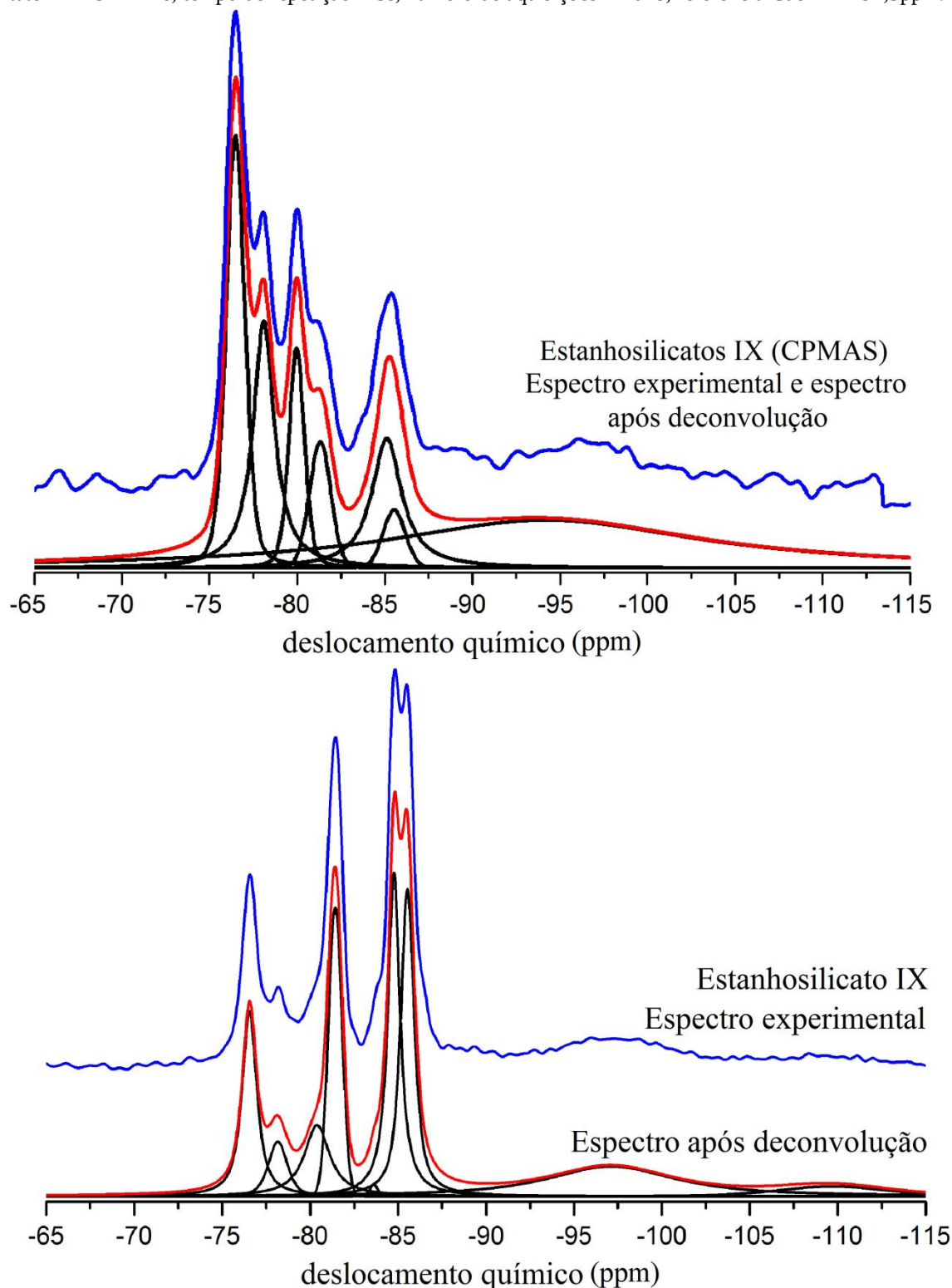
Figura 49 - Espectros de ^{29}Si MAS NMR obtidos para os estanhosilicatos V e VI (condições experimentais para aquisição dos espectros foram as mesmas utilizadas para o estanhosilicatos IX, descritas na figura 50).



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

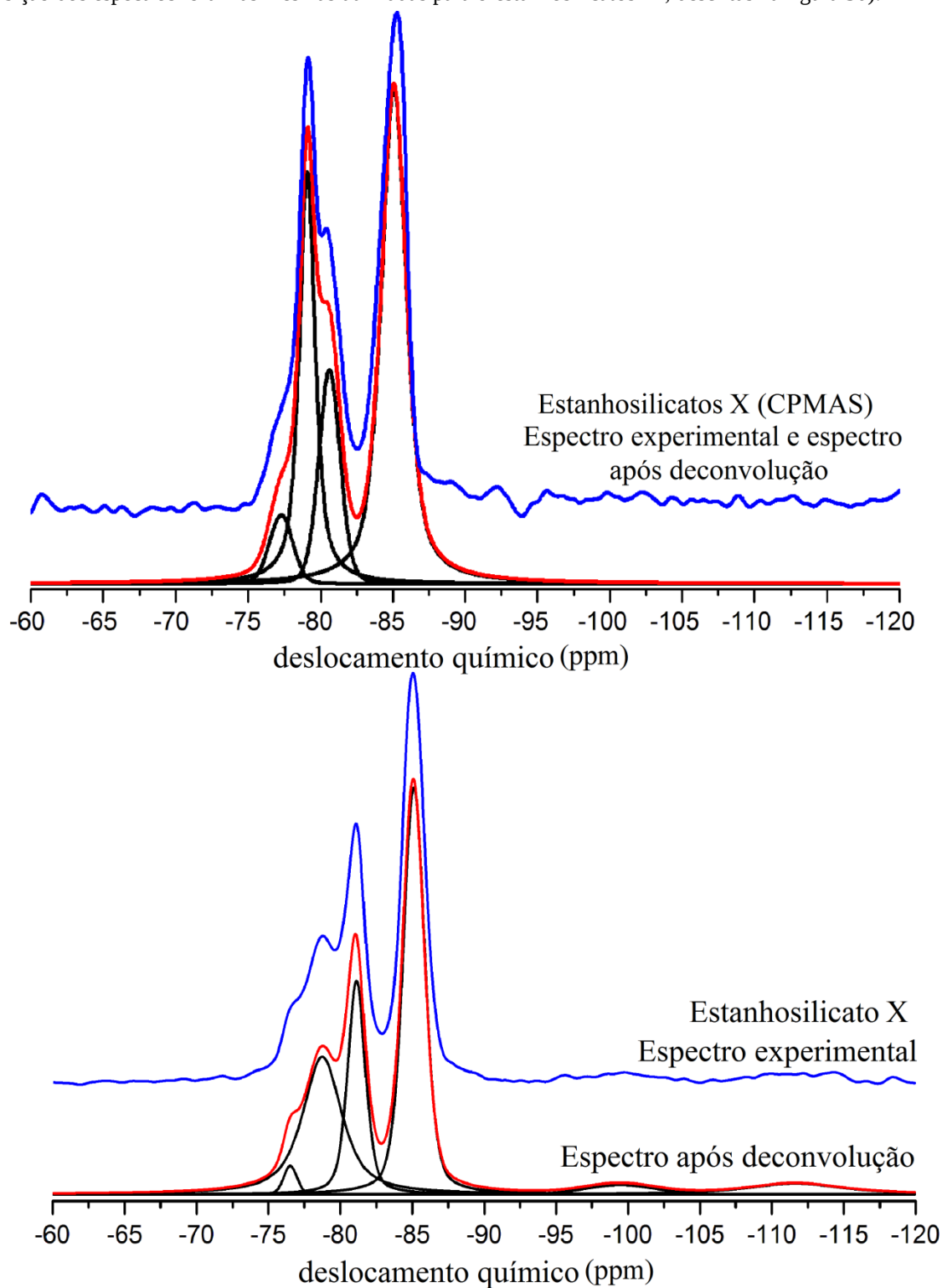
Os espectros de ^{29}Si MAS NMR para os estanhosilicatos IX e X foram apresentados na figuras 50 e 51, com deslocamentos químicos entre $\delta = -76,44\text{ppm}$ e $\delta = -111,6\text{ppm}$:

Figura 50 - Espectros de ^{29}Si MAS NMR e ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR para o estanhosilicato IX. Condições para os experimentos de ^{29}Si MAS NMR: duração do pulso p1 (pulso 90°) = $7,7\mu\text{s}$, potência p1 = -4dB , tempo de repetição = 900s , número de aquisições = 64, frequência MAS = $6,5\text{kHz}$, probe (dual) = 7mm . Condições para aquisição do espectro de ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR: duração do pulso p3 (pulso 90° aplicado no ^1H) = $6,5\mu\text{s}$, tempo contato ^1H - ^{29}Si = 2ms , tempo de repetição = 3s , número de aquisições = 2048, referência Caolin = $-91,5\text{ppm}$.



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 51 - Espectros de ^{29}Si MAS NMR e ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR para o estanhosilicato X (condições para aquisição dos espectros foram as mesmas utilizadas para o estanhosilicatos IX, descritas na figura 50).

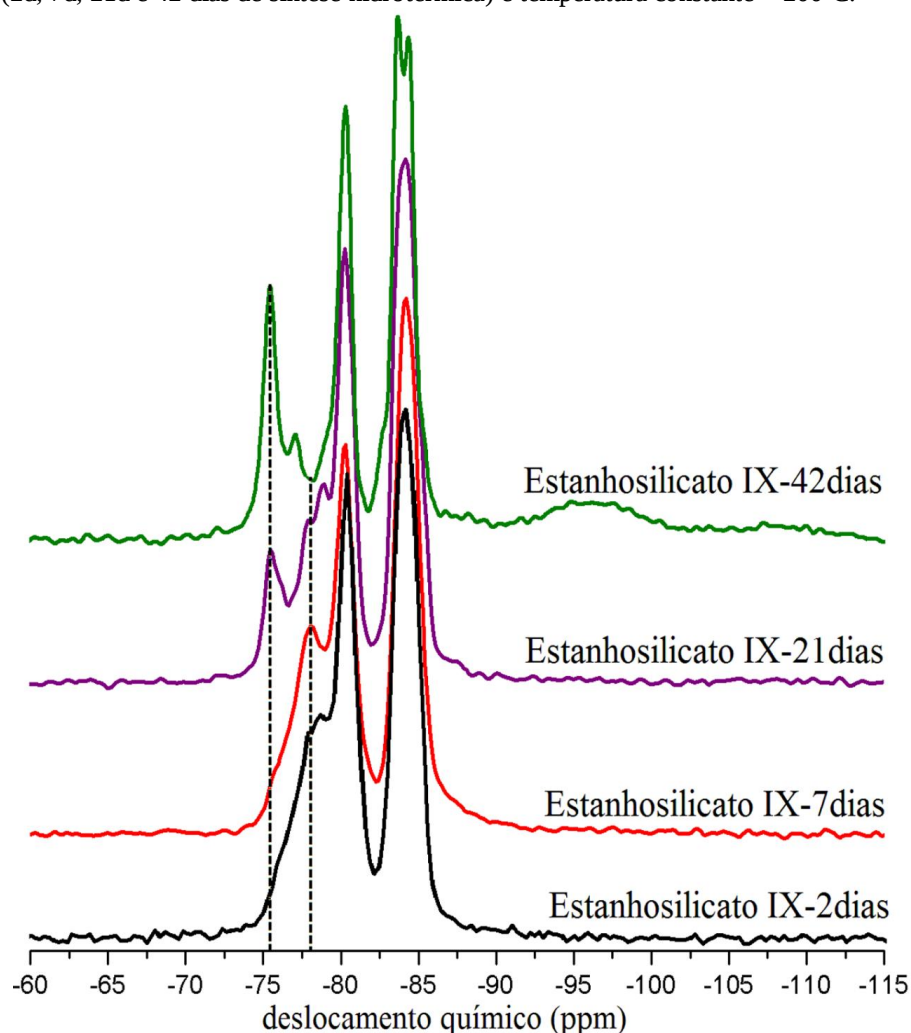


Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Para os estanhosilicatos IX e X tem-se que o silício está possivelmente coordenado da seguinte forma: deslocamentos químicos $\delta = -76,44\text{ppm}$ à $\delta = -80,32\text{ppm}$ associados à $\text{Si}(4\text{Sn})$; $\delta = -81,39\text{ppm}$ e $\delta = -81,05\text{ppm}$ (estanhosilicatos IX e X, respectivamente) correspondem à $\text{Si}(1\text{Si}, 3\text{Sn})$; $\delta = -85,46\text{ppm}$ e $\delta = -85,04\text{ppm}$ (estanhosilicatos IX e X,

respectivamente) para Si(2Si, 2Sn); estes últimos resultados característicos de materiais com estruturas lamelares, conforme observado por Corcoran e Vaughan (1989). Os estanhosilicatos IX e X possuem menores intensidades para polarização cruzada quando comparados aos resultados obtidos para os estanhosilicatos III e IV, como pode ser observado na alta quantidade de aquisições para obtenção dos espectros de ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR para os estanhosilicatos IX e X (2048 aquisições) comparado à quantidade necessária para os estanhosilicatos III e IV (64 aquisições). Esse menor efeito de polarização cruzada é reflexo da menor incidência de grupos OH e ligações Si-OH presentes nos estanhosilicatos IX e X, menor intensidade dos espectros de ^1H MAS NMR apresentados nas figuras 46 e 47. Quanto ao estudo por ^{29}Si MAS NMR para influência do tempo de síntese na estrutura do estanhosilicato IX, os espectros mostrados na figura 52 indicam que a estrutura desse material sofre alterações conforme tempo utilizado na síntese hidrotérmica, resultado que não havia ficado evidente nas análise de DRX e FTIR apresentadas na figura 38 (seção 3.2.2.).

Figura 52 - Espectros de ^{29}Si MAS NMR obtidos para o estanhosilicato IX sintetizado com diferentes tempos de cristalização (2d, 7d, 21d e 42 dias de síntese hidrotérmica) e temperatura constante = 200°C.



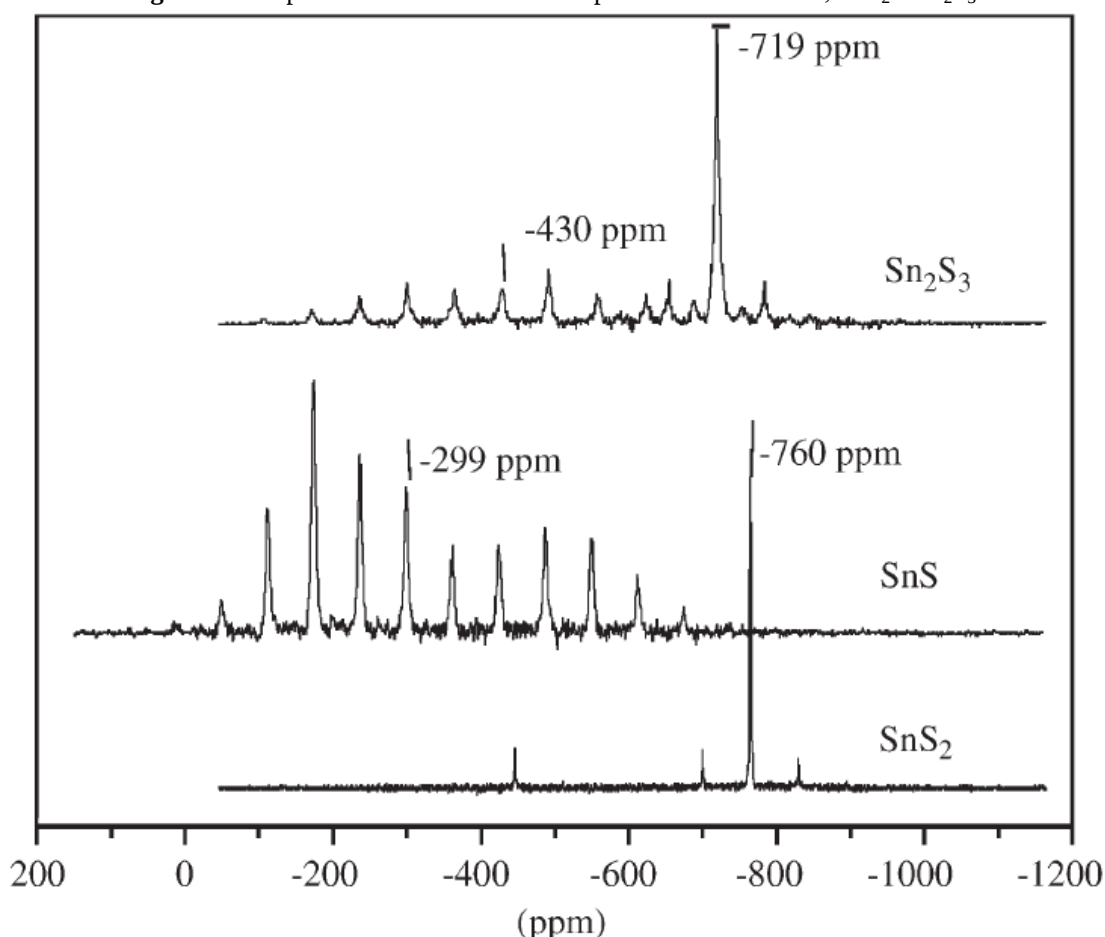
Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

3.2.3.3. Caracterização dos estanhosilicatos por experimentos de ^{119}Sn MAS NMR

Nessa seção foram apresentados os resultados obtidos para os experimentos de ^{119}Sn MAS NMR, sendo que a análise desses dados permitiu fazer algumas considerações:

(1) para todos os estanhosilicatos sintetizados, observou-se a presença do estanho coordenado octaetricamente na estrutura dos materiais, conforme deslocamentos químicos relatados por Corcoran e Vaughan (1989); Lin et al., (2000) e Ferreira et al., (2001). Os estanhosilicatos sintetizados apresentaram deslocamentos químicos entre -600ppm e -720ppm, fato que configura-se como uma evidência da oxidação de Sn^{2+} para Sn^{4+} durante o processo de síntese hidrotérmica dos materiais (estanhosilicatos I, III, V, VII e IX tiveram Sn^{2+} como fonte de estanho). A relação entre os valores para os deslocamentos químicos e o estado de oxidação do estanho foi relatada sistematicamente por Cruz et al., (2003), que descreveram experimentos por ^{119}Sn MAS NMR de sistemas Sn-S (SnS , SnS_2 e Sn_2S_3), indicando que deslocamentos químicos característicos de Sn^{2+} possuem valores próximos à -430ppm, enquanto que Sn^{4+} apresentam deslocamentos químicos em -719ppm, conforme resultados mostrados na figura 53 (Sn_2S_3 apresenta o estanho em ambos os estados de oxidação).

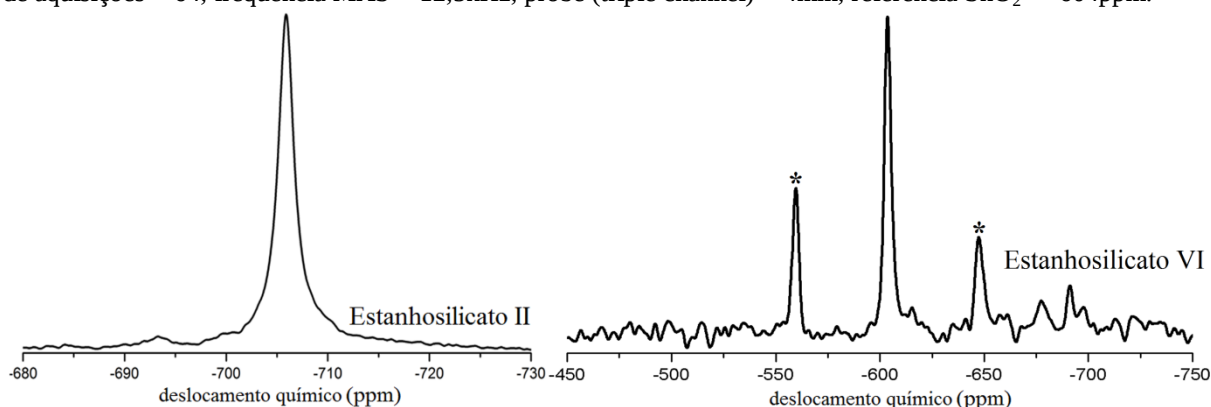
Figura 53 - Espectros de ^{119}Sn MAS NMR para os materiais SnS , SnS_2 e Sn_2S_3 .



Fonte - Adaptação do trabalho de Cruz et al., 2003.

(2) o espectro obtido para o estanhosilicato VI, com deslocamento químico $\delta = -604\text{ppm}$, corrobora os resultados obtidos para DRX desse material, confirmando a formação de SnO_2 ;

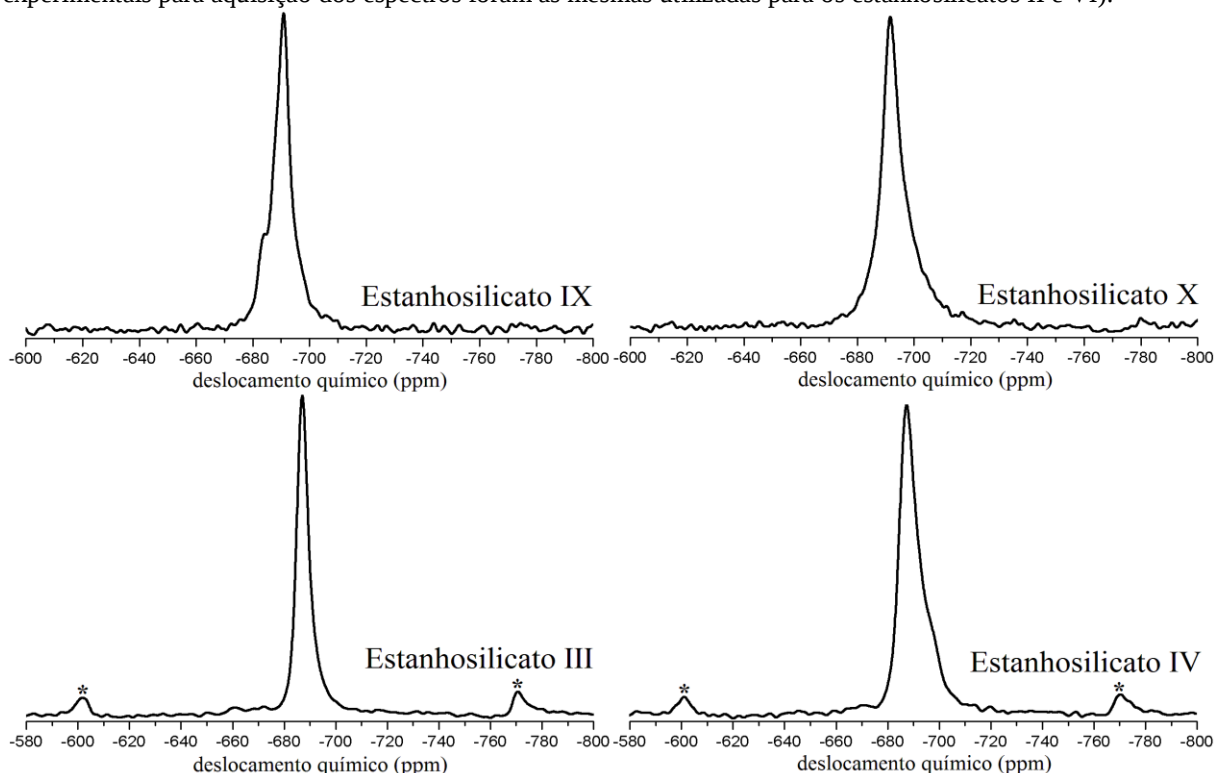
Figura 54 - Espectros de ^{119}Sn MAS NMR para os estanhosilicatos II e VI (*spinning sidebands). Condições experimentais: duração do pulso p1 (pulso 90°) = $3\mu\text{s}$, potência p1 = -3dB, tempo de repetição = 600s, número de aquisições = 64, frequência MAS = 12,5kHz, probe (triple channel) = 4mm, referência $\text{SnO}_2 = -604\text{ppm}$.



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

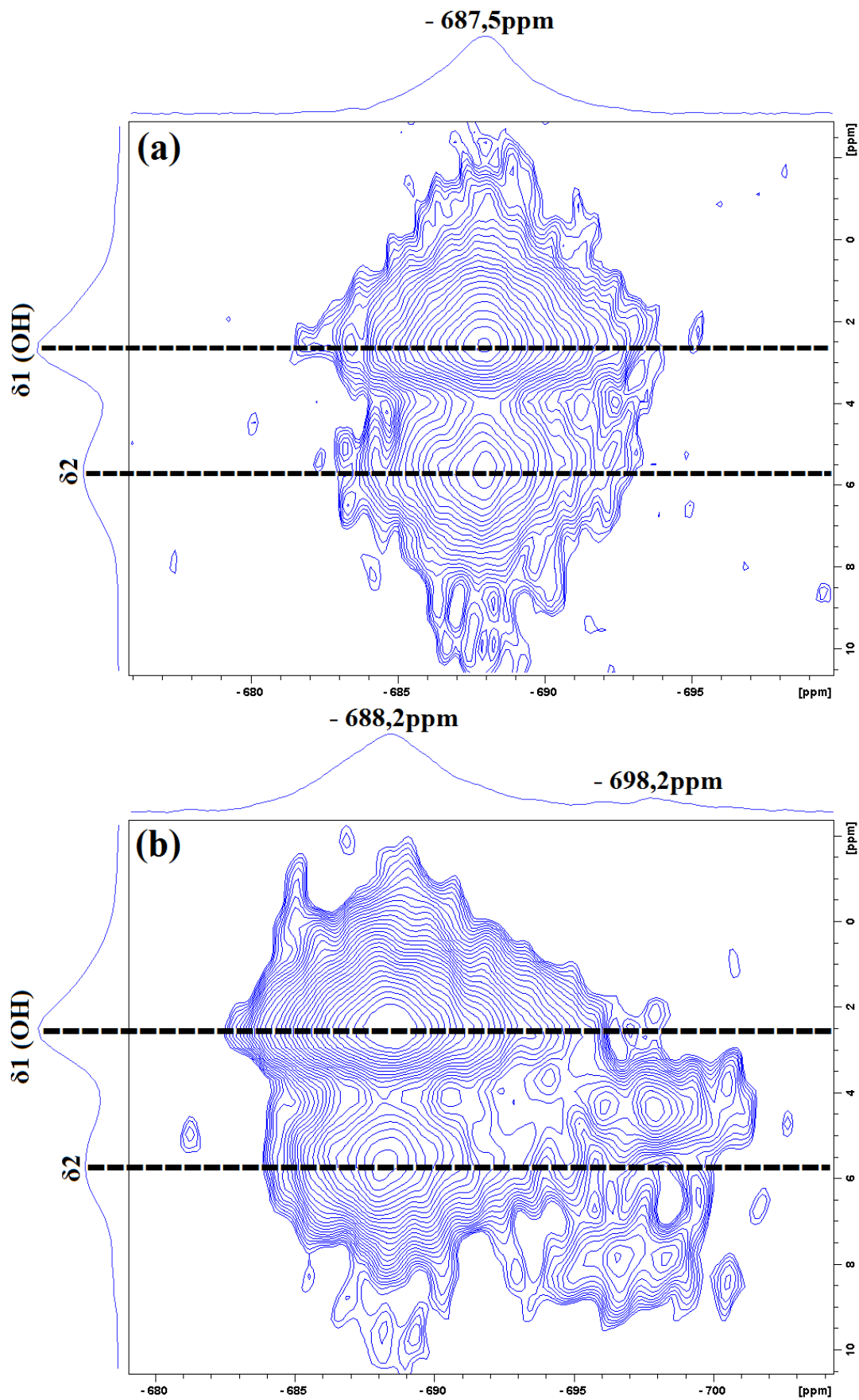
(3) diferentes sítios de estanho foram observados para os estanhosilicatos III, IV e estanhosilicatos IX, X (comparando-se os materiais obtidos com as mesmas composições de gel). Esse resultado fica ainda mais evidente nos espectros obtidos por ^1H - ^{119}Sn WISE-NMR (^1H Wideline-Separation) para os estanhosilicatos III e IV, mostrados na figura 56: o estanhosilicato III apresenta pico definido em $\delta = -687,5\text{ppm}$ enquanto o estanhosilicato IV possui duas ressonâncias ($\delta = -688,2\text{ppm}$ e $\delta = -698,2\text{ppm}$) com diferentes intensidades.

Figura 55 - Espectros de ^{119}Sn MAS NMR dos estanhosilicatos III, IV, IX e X (*spinning sidebands, condições experimentais para aquisição dos espectros foram as mesmas utilizadas para os estanhosilicatos II e VI).



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 56 - Espectros de ^1H - ^{119}Sn WISE NMR (^1H Wideline Separation) dos estanhosilicatos **(a)** III e **(b)** IV. Condições experimentais: tempo contato ^1H - ^{29}Si = 4ms, tempo de repetição = 3s, número de aquisições = 256.

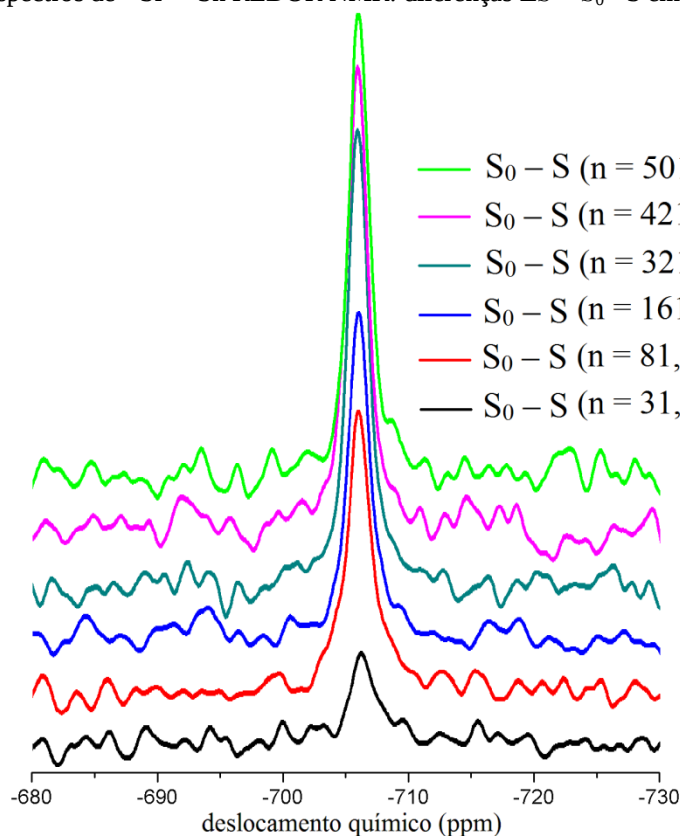


Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

3.2.3.4. Experimentos de correlação heteronuclear ^{29}Si - ^{119}Sn pela técnica de REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR: estudo para o estanhosilicato II

Na figura 57 foram mostrados alguns espectros característicos de experimentos de ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR NMR: os resultados referem-se à diferença $\Delta S = S_0 - S$ (S_0 = espectro sem aplicação do pulso $\pi = 180^\circ$ no núcleo observado = ^{119}Sn , enquanto S = espectro com aplicação do pulso $\pi = 180^\circ$ no núcleo observado) em função de $N\text{Tr} = (n + 1) \times \text{Tr}$ ($n = \frac{1}{2}$ do número de períodos de rotação do rotor e Tr = período de rotação = frequência $^{-1}$ MAS). A diferença normalizada $\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{S_0 - S}{S_0} = 1 - \frac{S}{S_0}$ em função de $N\text{Tr}$ fornece a curva experimental para os experimentos de REDOR NMR, apresentados e discutidos nas próximas páginas.

Figura 57 - Espectros de ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR NMR: diferenças $\Delta S = S_0 - S$ em função de $N\text{Tr} = (n + 1) \times \text{Tr}$.



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Nas figuras 58-67 foram apresentados os resultados obtidos para os experimentos de ^{29}Si - ^{119}Sn e ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR NMR para o estanhosilicato II, assim como as simulações para esses resultados utilizando-se o software SIMPSON (BAK et al., 2000) e considerando os fundamentos para interações entre sistemas envolvendo diferentes números de spins, conforme explorado sistematicamente por Bertmer e Eckert (1999). Os valores obtidos para as constantes de acoplamento dipolares, as distâncias interatômicas e o conteúdo do arquivo experimental utilizado nas simulações no software SIMPSON foram apresentados nos apêndice C-E. Algumas considerações são necessárias antes do início da discussão dos dados:

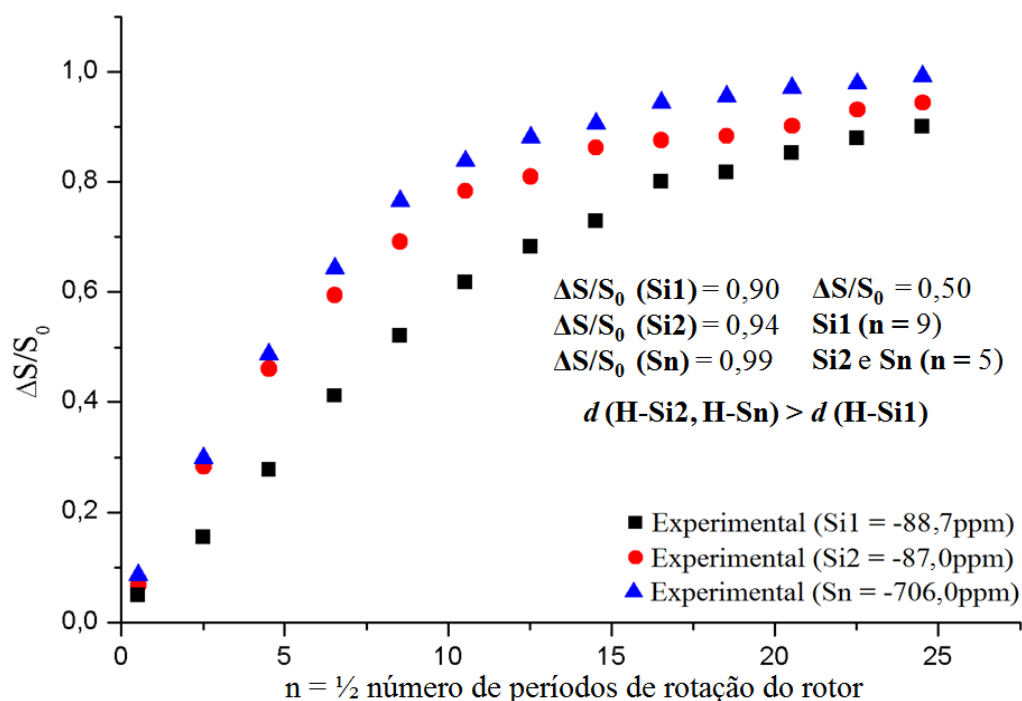
A estrutura cristalográfica do estanhosilicato II (similar ao estanhosilicato AV-10 relatado por Ferreira et al., 2001) consiste de uma rede tridimensional composta por octaedros de estanho (SnO_6) e tetraedros de silício (SiO_4): cada SnO_6 está conectado por átomos de oxigênio à seis SiO_4 , enquanto que cada SiO_4 está conectado com outros dois SnO_6 e dois SiO_4 . Esse arranjo estrutural forma uma hélice de SiO_4 , repetindo-se periodicamente em intervalos de seis SiO_4 (separados por um octaedro SnO_6). Dessa forma, as simulações para as curvas de REDOR NMR devem ser feitas considerando-se múltiplas interações de spins. No entanto, as baixas abundâncias naturais do $^{29}\text{Si} = 4,68\%$ e $^{119}\text{Sn} = 8,58\%$ resultam em um caso especial que, para o núcleo de ^{119}Sn por exemplo, apenas à cada 12 interações entre ^{119}Sn - ^{29}Si haverá um sítio de ^{119}Sn ocupado, enquanto que são necessárias 20 interações entre ^{29}Si - ^{119}Sn para que se tenha um sítio cristalográfico de ^{29}Si completamente ocupado.

As curvas teóricas de ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR (assim como as curvas para ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR) podem ser obtidas por aproximações de sistemas de dois-spins (^{29}Si - ^{119}Sn , por exemplo) e/ou três-spins (^{29}Si - ^{119}Sn - ^{119}Sn , por exemplo). As simulações para os sistemas de dois-spins isolados foram feitas de maneira simples, considerando-se as distâncias interatômicas entre os núcleos de ^{29}Si - ^{119}Sn e a quantidade de átomos que interagem para cada distância considerada, sendo que todas estas simulações foram realizadas para distâncias inferiores à $10\text{\AA}$. As simulações envolvendo sistemas de três-spins também podem ser obtidas da mesma maneira, considerando que os ângulos de Euler podem ser obtidos a partir dos parâmetros estruturais relatados por Ferreira et al., 2001 (apresentados no apêndice D). Para esse tipo de simulações, assim como no caso do sistema de dois-spins, todas as curvas obtidas foram somadas e divididas pelo número de interações possíveis, porém para o caso de três-spins ocorre a multiplicação pela abundância natural dos núcleos ^{29}Si e ^{119}Sn . Esses fatores foram explorados novamente na discussão dos resultados obtidos.

Na figura 58 foram apresentados os resultados de ^1H - ^{29}Si e ^1H - ^{119}Sn REDOR NMR (resultados para esses experimentos evidenciam a diferença na intensidade do acoplamento dipolar dos diferentes sítios de silício e estanho) enquanto que os resultados experimentais para as curvas de ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR e ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR NMR para os dois sítios de silício ($\text{Si1} = -88,7\text{ppm}$ e $\text{Si2} = -87,0\text{ppm}$) e para o sítio de estanho ($\text{Sn} = -706,0\text{ppm}$) foram apresentados na figura 59. **A posição em que as curvas possuem uma baixa inclinação, valores para $0,163 < \Delta S/S_0 < 0,194$ dos sítios Si1 e Si2, está diretamente relacionada com a abundância natural do núcleo ^{119}Sn e confirma a estrutura proposta por Ferreira et al., (2001).** Essa afirmação foi feita considerando-se a abundância natural do $^{119}\text{Sn} = 8,58\%$, sendo que para esse valor, a posição em que as curvas possuem essa baixa inclinação seria

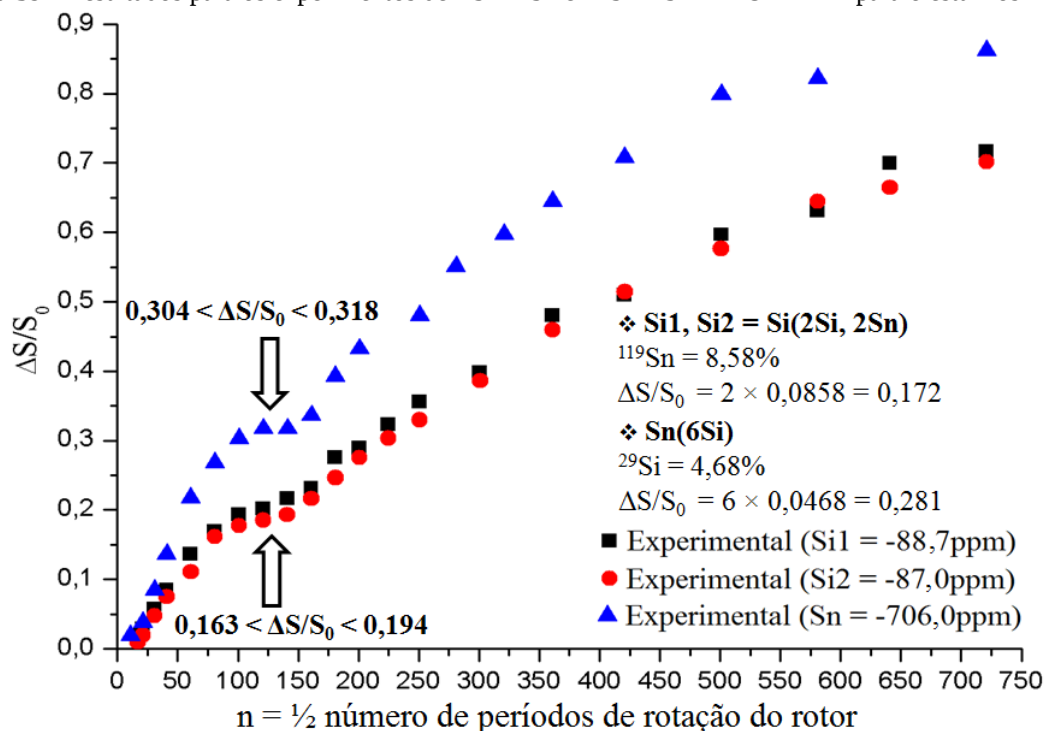
$\Delta S/S_0 = 0,172 = 2 \times 0,0858$, similar aos resultados obtidos experimentalmente, dentro da margem de erro das análises. Esse resultado também foi observado para a curva referente ao núcleo de ^{119}Sn : a baixa inclinação da curva foi observada entre $0,304 < \Delta S/S_0 < 0,318$. Considerando a abundância natural do $^{29}\text{Si} = 4,68\%$ e que octaedros SnO_6 estão coordenados com seis tetraedros SiO_4 , o valor exato para esse ponto seria $\Delta S/S_0 = 0,2808 = 6 \times 0,0468$.

Figura 58 - Resultados para experimentos de ^1H - ^{29}Si e ^1H - ^{119}Sn REDOR NMR para o estanhosilicato II.



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 59 - Resultados para os experimentos de ^{29}Si - ^{119}Sn e ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR NMR para o estanhosilicato II.



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Na figura 60 foram apresentados **(a)** os resultados dos experimentos de ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR referentes ao sítio Si1 = -88,7ppm do estanhosilicato II, assim como as simulações para esses resultados utilizando o software SIMPSON, considerando um sistema de dois-spins isolados (conforme valores para constantes de acoplamento dipolar e distâncias interatômicas mostradas da tabela A1, apêndice C). Para esse sistema, todas as simulações foram feitas considerando-se distâncias entre Si-Sn até $9,8922\text{\AA} = 18$ átomos de estanho; **(b)** uma expansão dos resultados para valores de $N\text{Tr} \leq 0,02\text{s}$, sendo que ocorreu uma correlação entre os resultados experimentais e as simulações das curvas de ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR NMR para 14 átomos de estanho = $8,5099\text{\AA}$ (ou seja, 14 interações entre os núcleos de ^{29}Si e ^{119}Sn).

Embora esse tipo de abordagem não tenha sido relatada anteriormente na literatura para estudo de estanhosilicatos, vários trabalhos descreveram a aplicação de experimentos de REDOR NMR para estimativa de distâncias interatômicas em estruturas de diferentes materiais inorgânicos, utilizando uma abordagem que considerou interações para sistemas de dois-spins: Zeyer et al, (2003) relataram a aplicação de $^{17}\text{O}\{^{31}\text{P}\}$ REDOR para medidas de distâncias entre átomos de fósforo e oxigênio em vidros preparados com as seguintes composições químicas: $56,3\text{Na}_2\text{O}-43,7\text{P}_2\text{O}_5$ e $62,8\text{Na}_2\text{O}-37,2\text{P}_2\text{O}_5$. Os autores obtiveram relações entre as simulações e os resultados experimentais, assumindo um sistema de dois-spins isolados, utilizando distâncias interatômicas de $0,158 \pm 0,005\text{nm}$ e $0,164 \pm 0,005\text{nm}$ para os dois vidros, enquanto foram obtidos respectivamente $0,149\text{nm}$ e $0,151\text{nm}$ por análises de difração de raios-X. Hemmann et al., (2012) relataram medidas de distâncias interatômicas entre H-N presentes em moléculas de piridina, após serem submetidas à interação com sítios de Brønsted no material hidróxido $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ utilizando experimentos de $^1\text{H}\{^{15}\text{N}\}$ REDOR NMR. Os autores obtiveram correlações satisfatórias entre as simulações e os resultados experimentais, considerando uma interação entre dois-spins isolados para distâncias de $0,158 \pm 0,002\text{nm}$.

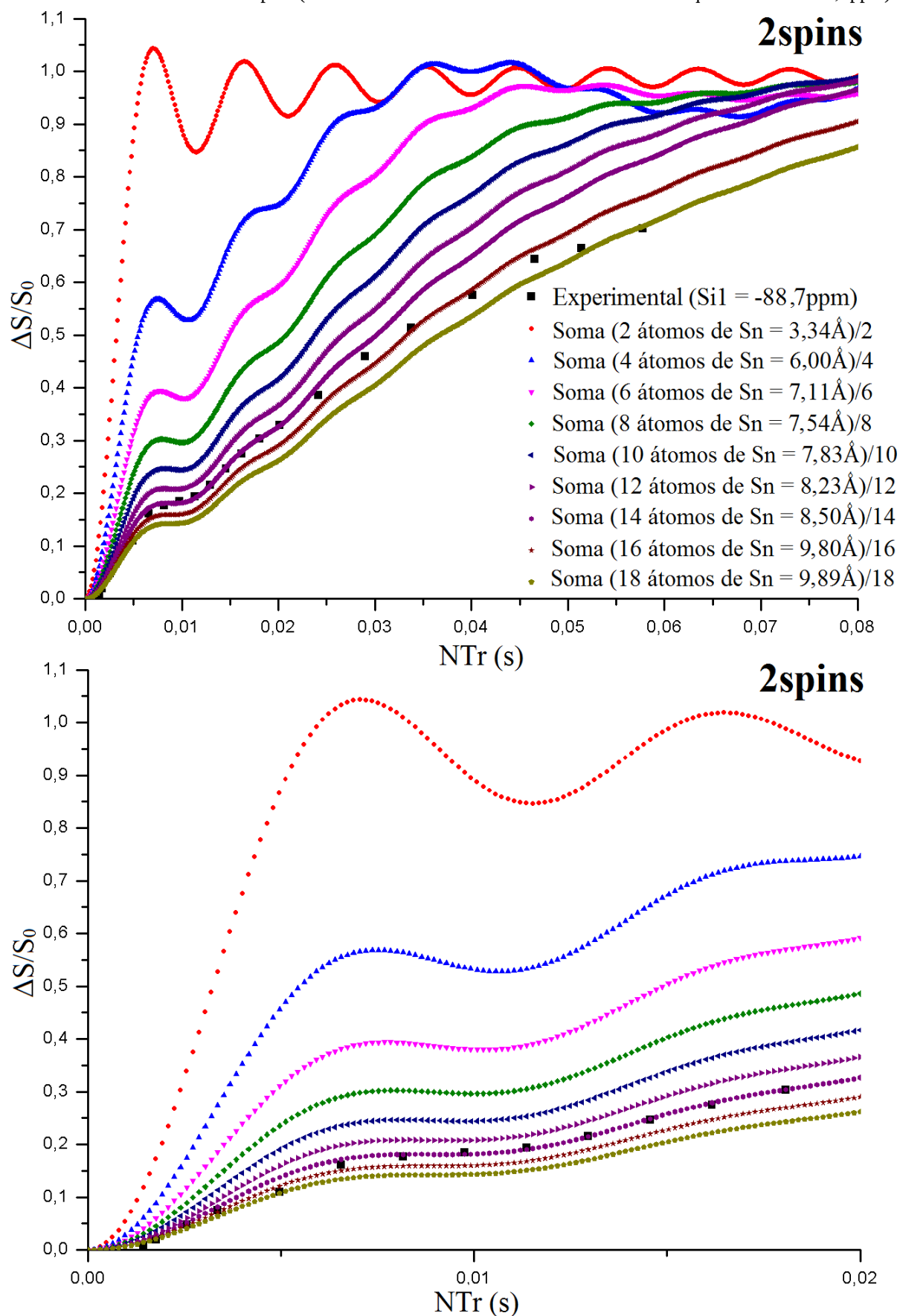
Na figura 61 foram apresentados os resultados para as simulações ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR NMR considerando-se um sistema de três-spins (^{29}Si - ^{119}Sn - ^{119}Sn) para o Si1 = -88,7ppm. Nesse caso, todas as possíveis interações entre Si1-Sn-Sn foram consideradas, resultando em 153 possíveis interações até a distância de $9,8922\text{\AA} = 18$ átomos de estanho. **Além disso, a abundância natural do $^{119}\text{Sn} = 8,58\%$ foi considerada: todas as curvas (153 curvas = 153 simulações no software SIMPSON, considerando as distâncias entre Si1-Sn-Sn e os ângulos de Euler entre esses átomos) foram somadas, sendo que o resultado final foi dividido pelo número de interações e multiplicado pela abundância natural do núcleo $^{119}\text{Sn} = 0,0858$.** Na figura 61a foram mostradas as curvas obtidas até $9,8922\text{\AA} = 18$ átomos de

estanho, enquanto que na figura 61b foi mostrada uma comparação entre os resultados e as simulações para valores de $NTR \leq 0,02s$ sendo possível observar que foram obtidos baixas intensidades das curvas $^{119}Sn-^{29}Si$ REDOR quando comparado aos resultados para dois-spins.

Na próxima etapa, o ajuste entre os resultados experimentais e as simulações foi feita considerando-se a soma das simulações dos sistemas de dois-spins e três-spins, obtendo-se curvas de 2 + 3spins REDOR NMR. Esses resultados foram apresentados na figura 62: para esta aproximação, há uma correlação entre os resultados experimentais e as simulações para as curvas de $^{119}Sn-^{29}Si$ REDOR NMR para 16 átomos de estanho = $9,8007\text{\AA}$, como pode ser visto para valores de $NTr \leq 0,02s$. Esses resultados obtidos para o sítio Si1 = 88,7ppm também foram observados para Si2 = -87,0ppm, como pode ser verificado nas figuras 63 e 64. Para o sítio Si2, os resultados experimentais para $^{119}Sn-^{29}Si$ REDOR NMR ajustam-se com as simulações considerando-se 14 átomos de estanho = $8,8763\text{\AA}$ (sistema de dois-spins isolados, enquanto essa correlação ocorre para 16 átomos de estanho = $9,7816\text{\AA}$, considerando-se os resultados para 2 + 3spins, mostrados nas figuras 63b e 64b). **Os resultados para os sítios de silício Si1 e Si2 confirmam as considerações realizadas no início dessa seção, que para aproximadamente 20 interações entre $^{119}Sn-^{29}Si$ haverá um sítio cristalográfico de ^{29}Si ocupado, resultado da baixa abundância natural desse isótopo ($4,68\% \times 20 \approx 100\%$).**

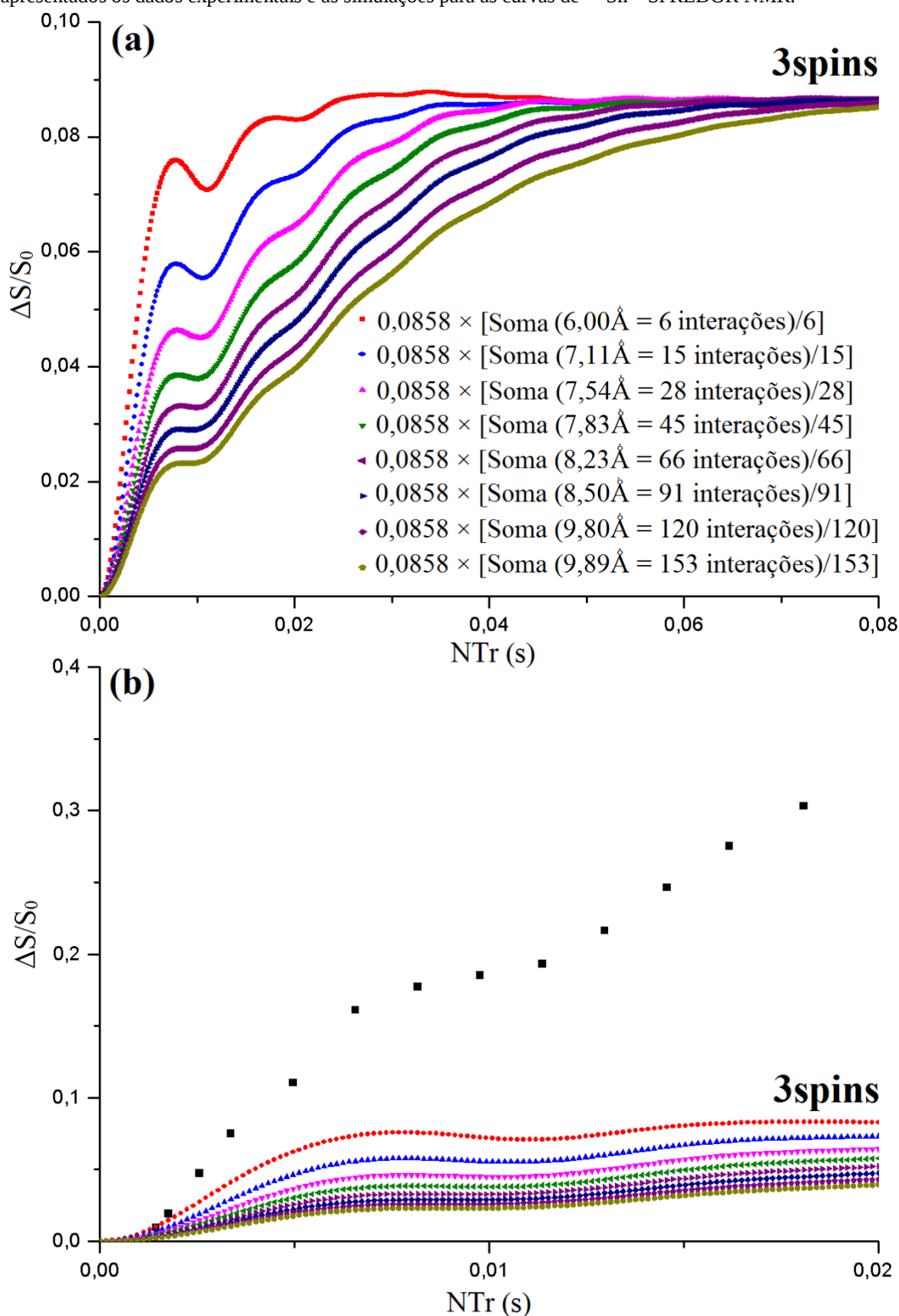
Na figura 65 foram mostrados os resultados e as simulações de $^{29}Si-^{119}Sn$ REDOR para o sítio de Sn = -706,0ppm. As simulações para o sistema de dois-spins isolados foram feitas considerando as distâncias entre Sn-Si até $8,3409\text{\AA} = 36$ átomos de silício. Conforme mostrado para $NTR \leq 0,02s$, os resultados e as simulações apresentaram correlações para 24 átomos de silício = $7,5029\text{\AA}$. **Assim, considerando a abundância natural do $^{119}Sn = 8,58\%$ essas 24 interações entre $^{29}Si-^{119}Sn$ resultam na ocupação de dois sítios cristalográficos de ^{119}Sn ($8,58\% \times 24 \approx 200\%$).** Os baixos valores obtidos para as curvas de $^{29}Si-^{119}Sn$ REDOR NMR, considerando-se um sistema de três-spins, também foram observados para o sítio de estanho: todas as interações entre Sn-Si-Si foram consideradas, resultando em 630 possíveis interações até a distância de $8,3409\text{\AA} = 36$ átomos de silício, conforme os resultados mostrados na figura 66. **Além disso, a abundância natural do núcleo de $^{29}Si = 4,68\%$ foi considerada: todas as curvas obtidas (630 curvas = 630 simulações no software SIMPSON, considerando as distâncias entre Sn-Si-Si e os ângulos de Euler entre esses átomos) foram somadas, o resultado final dividido pelo número de interações e multiplicado pela abundância natural do isótopo $^{29}Si = 0,0468$.** A melhor aproximação entre os resultados para a soma 2 + 3 spins ocorreu para distâncias de $9,8363\text{\AA} = 30$ átomos de silício, conforme resultados mostrados na figura 67b para valores de $NTR \leq 0,02s$.

Figura 60 - Resultados experimentais (pontos em preto) e simulações para as curvas de ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR NMR considerando o sistema de dois-spins (resultados referentes ao sítio com deslocamento químico $\text{Si1} = -88,7\text{ppm}$).



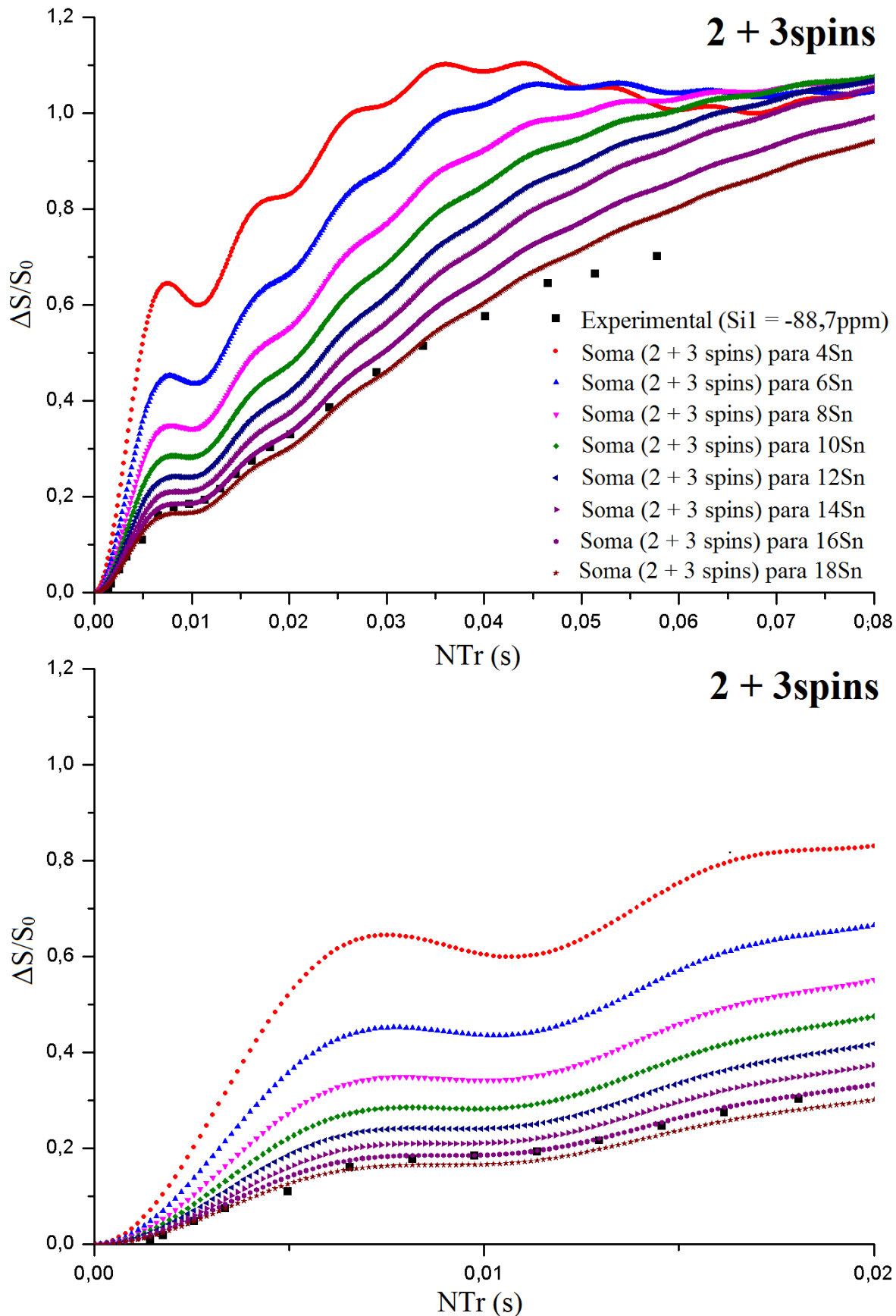
Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 61 - Resultados experimentais (pontos em preto) e simulações para as curvas de ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR NMR considerando o sistema de três-spins, obtidas utilizando o software SIMPSON referente ao sítio de ^{29}Si do estanhosilicato II ($\text{Si1} = -88,7\text{ppm}$): **(a)** Simulações para o sítio $\text{Si1} = -88,7\text{ppm}$ enquanto em **(b)** foram apresentados os dados experimentais e as simulações para as curvas de ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR NMR.



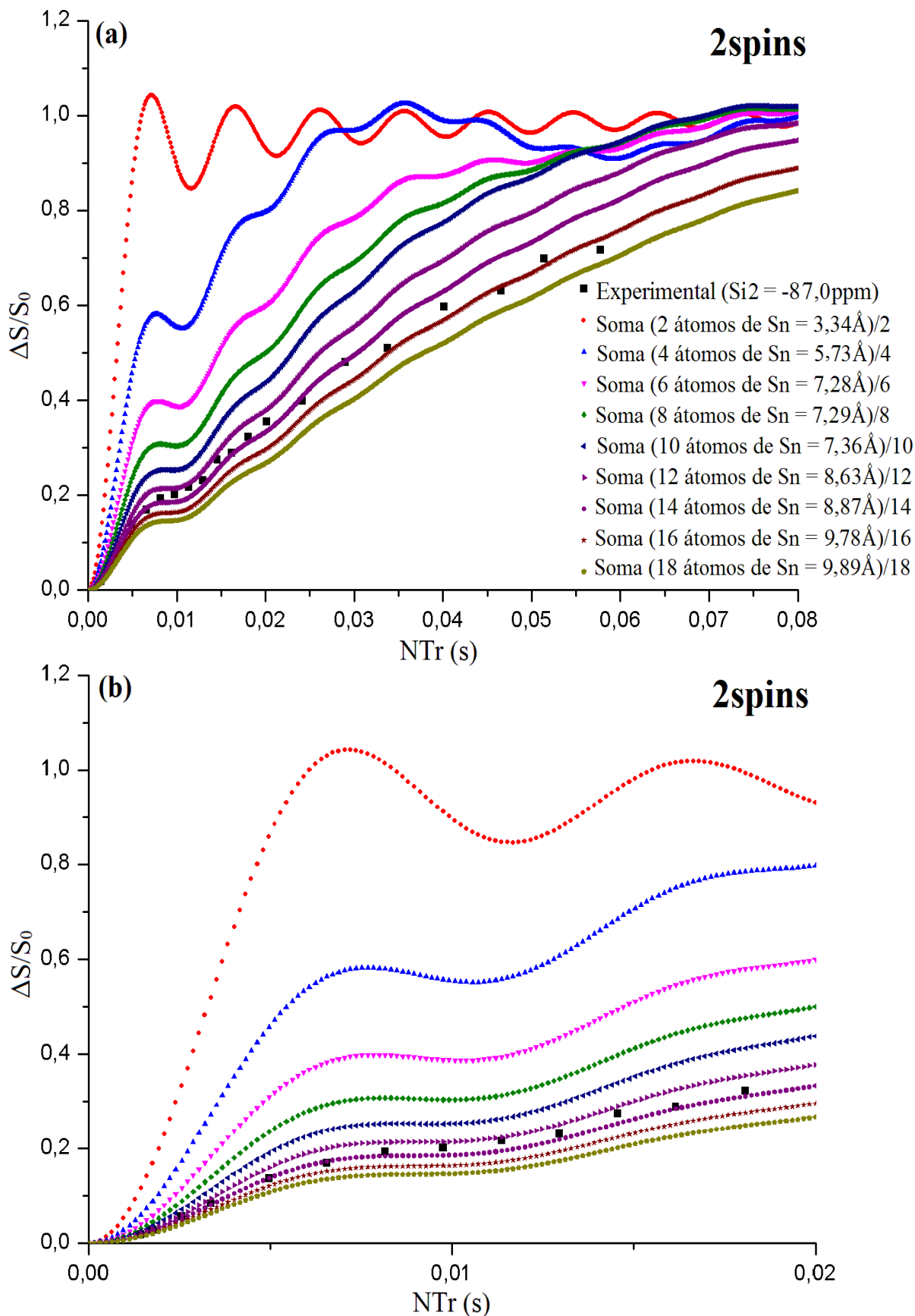
Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 62 - Resultados experimentais (pontos em preto) e simulações para as curvas de ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR NMR considerando a soma 2 + 3spins (conforme quantidade de átomos de estanho) obtidas utilizando o software SIMPSON referente ao sítio de ^{29}Si do estanhosilicato II ($\text{Si1} = -88,7\text{ppm}$).



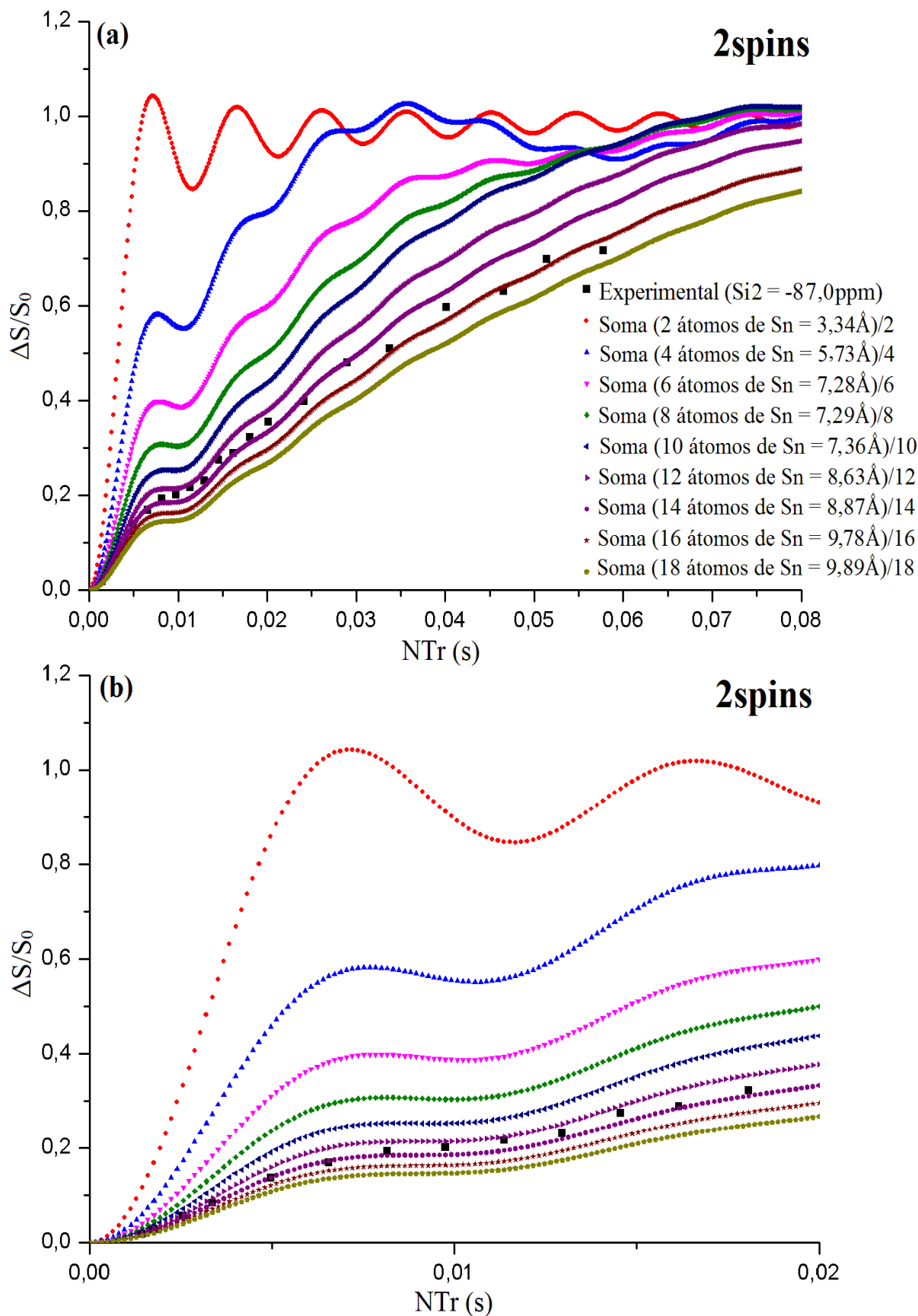
Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 63 - (a) Resultados experimentais (pontos em preto) e simulações para as curvas de ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR considerando sistema de dois-spins, obtidas utilizando o software SIMPSON referente ao sítio de ^{29}Si do estanhosilicato II ($\text{Si}2 = -87,0\text{ppm}$) e **(b)** resultados e simulações apresentadas para valores de $\text{NTr} \leq 0,02\text{s}$.



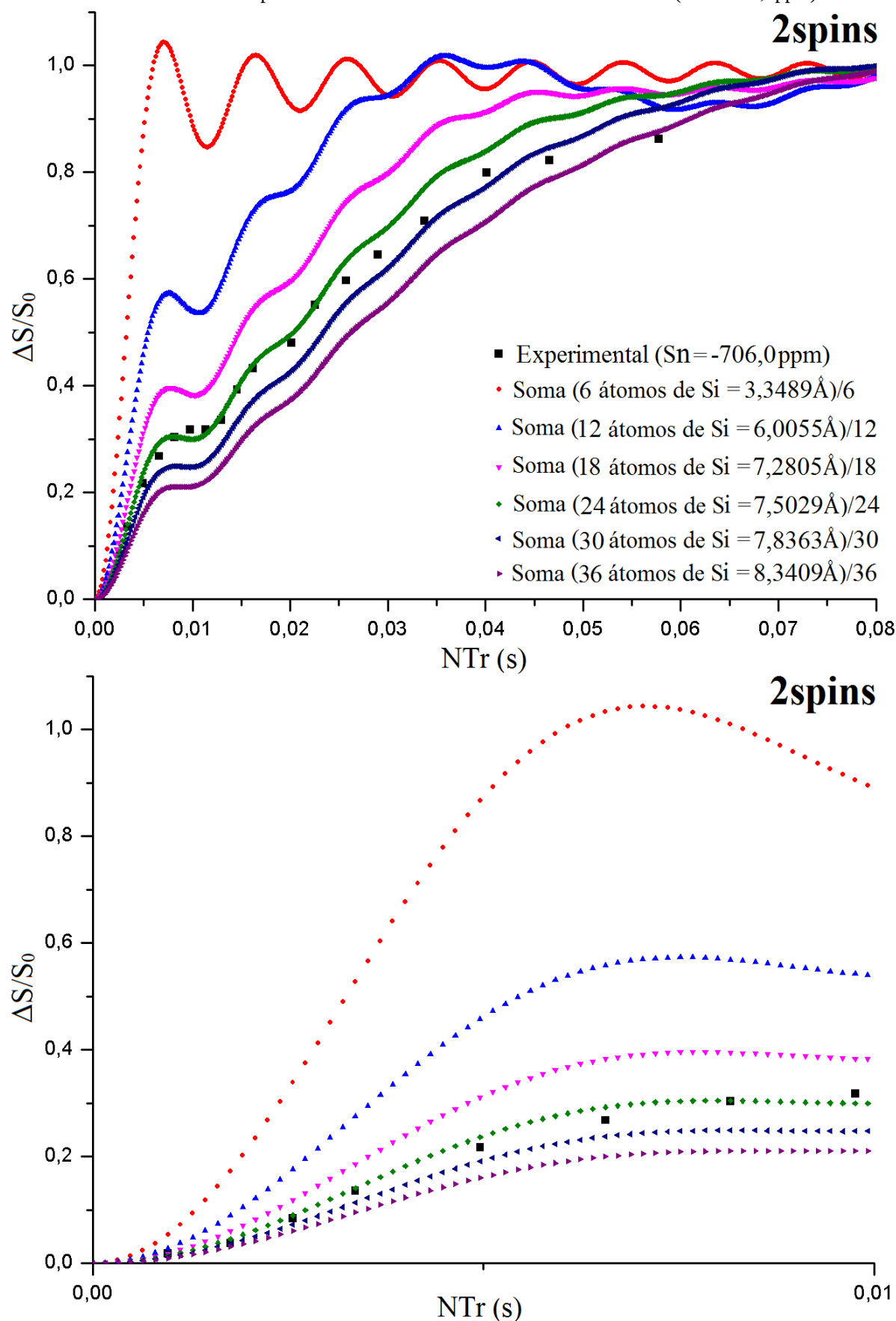
Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 64 - Resultados experimentais (pontos em preto) e simulações para as curvas de ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR NMR considerando a soma 2 + 3spins, obtidas utilizando o software SIMPSON referente ao sítio de ^{29}Si do estanhosilicato II ($\text{Si}2 = -87,0\text{ppm}$) e **(b)** resultados e simulações apresentadas para valores de $\text{NTr} \leq 0,02\text{s}$.



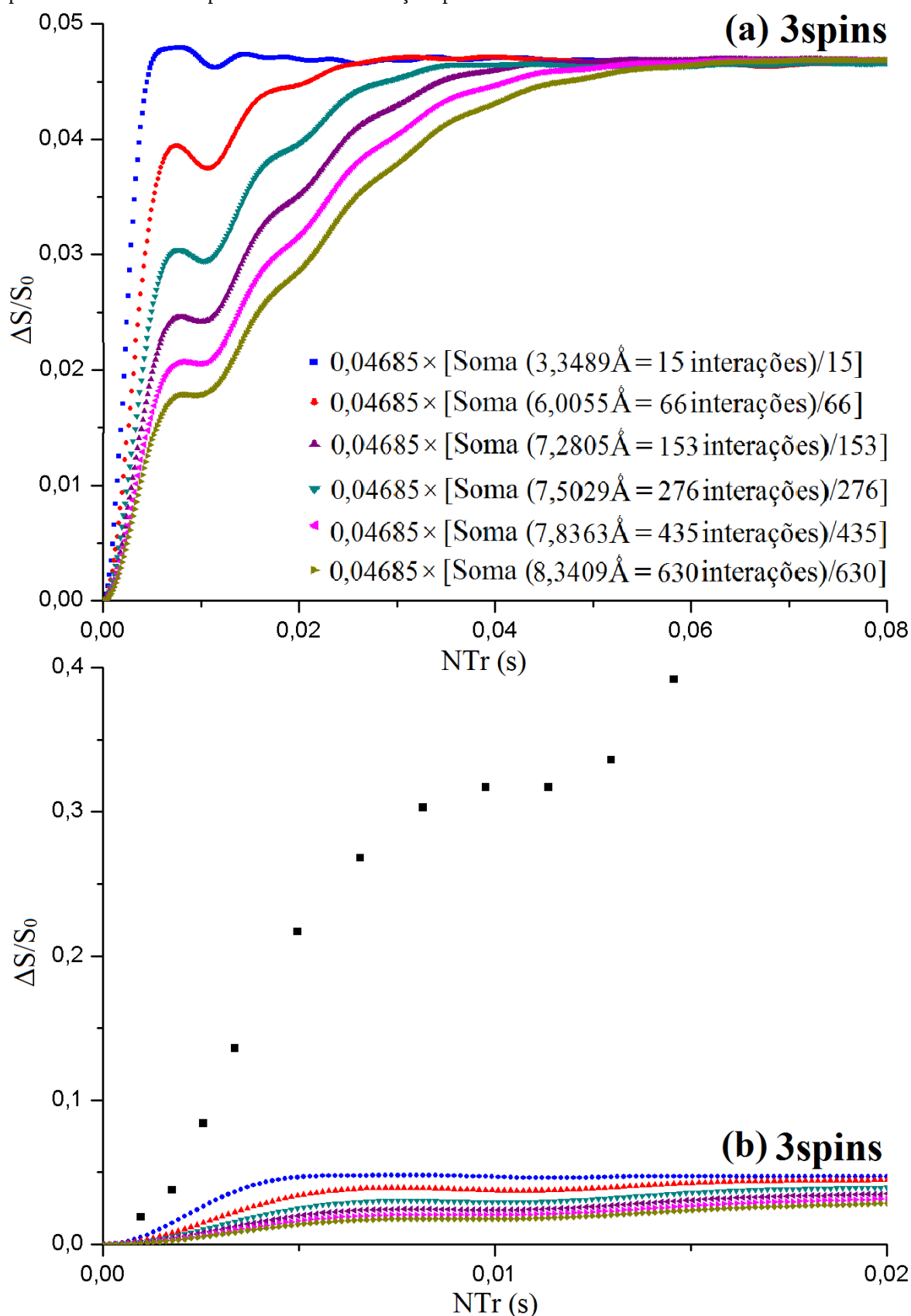
Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 65 - Resultados experimentais (pontos em preto) e simulações para as curvas de ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR NMR considerando o sistema de dois-spins referente ao sítio de ^{119}Sn do estanhosilicato II ($\text{Sn} = -706,0\text{ppm}$).



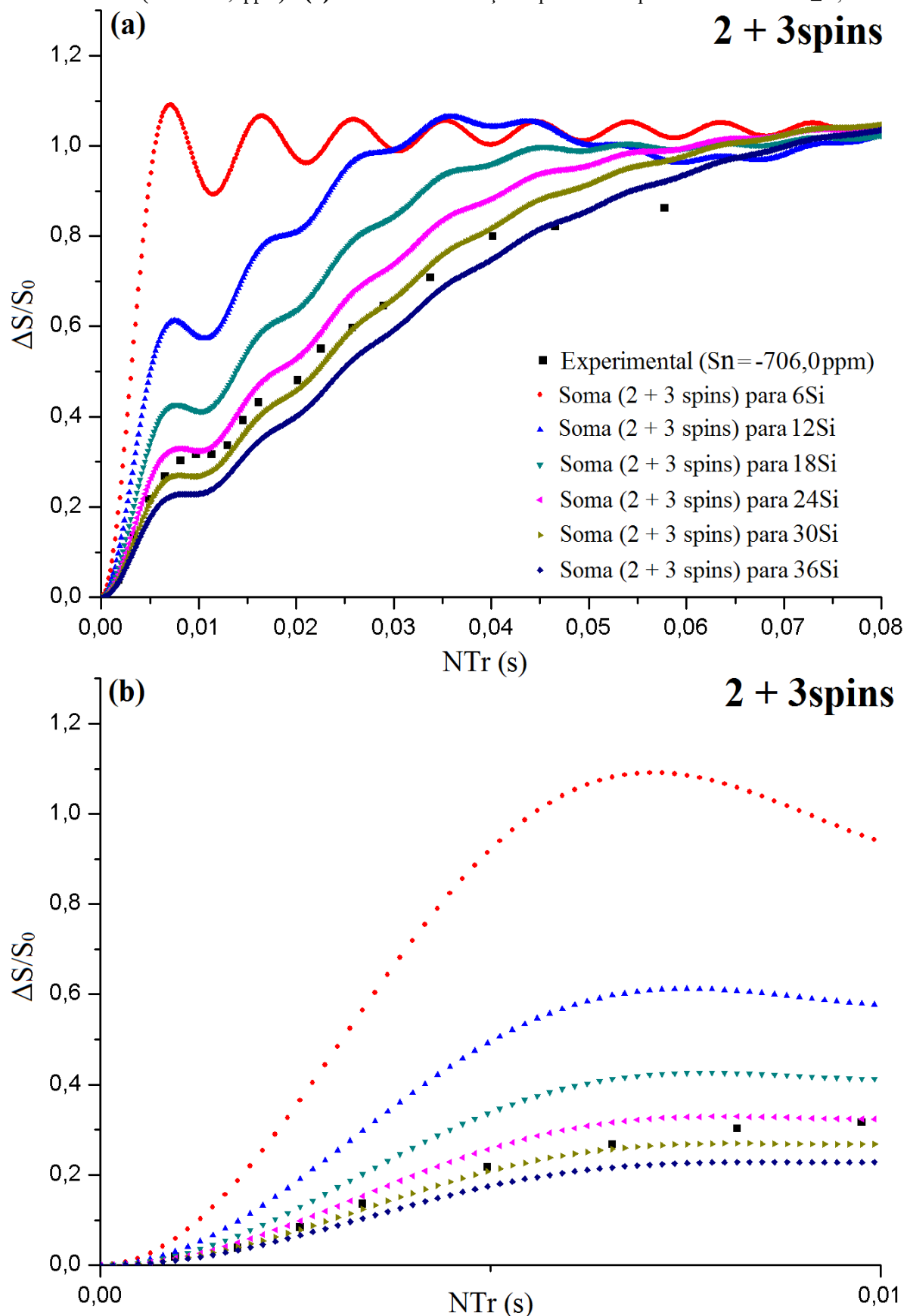
Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 66 - Resultados experimentais (pontos em preto) e simulações para as curvas de ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR NMR considerando o sistema de três-spins, obtidas utilizando o software SIMPSON referente ao sítio de ^{119}Sn do estanhosilicato II ($\text{Sn} = -706,0\text{ppm}$): **(a)** Simulações para o sítio de $\text{Sn} = -706,0\text{ppm}$ enquanto em **(b)** foram apresentados os dados experimentais e as simulações para as curvas de ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR NMR.



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 67 – (a) Resultados experimentais (pontos em preto) e simulações para as curvas de ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR NMR considerando a soma 2 + 3spins obtidas utilizando o software SIMPSON referente ao sítio de ^{119}Sn do estanhosilicato II ($\text{Sn} = -706,0\text{ppm}$) e **(b)** resultados e simulações apresentadas para valores de $\text{NTR} \leq 0,01\text{s}$



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

APLICAÇÃO DOS ESTANHOSILICATOS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO

Nesse capítulo foram apresentados os procedimentos experimentais e os resultados obtidos para aplicação dos estanhosilicatos sintetizados como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel utilizando diferentes tipos de matérias-primas pelas rotas metílica e etílica. Inicialmente, todos os estanhosilicatos sintetizados foram testados em reações de transesterificação de óleos refinados de palma (*Elaeis guineensis*) e soja (*Glycine max*). Posteriormente, foram apresentados os resultados para otimização de alguns dos parâmetros utilizados nas reações de transesterificação e os resultados para aplicação do estanhosilicato com maior atividade catalítica, estanhosilicato IX, em reações para conversão de óleos residuais, não-refinados e gorduras de origem animal oriundas de processos industriais. O capítulo foi finalizado com a apresentação dos resultados obtidos para reutilização do catalisador heterogêneo em reações de esterificação e transesterificação utilizando duas fontes de matéria-prima: óleo de soja (*Glycine max*) refinado e residual (óleo descartado após utilização em frituras). **Os resultados apresentados nesse capítulo resultaram no depósito de uma patente (“Processo de produção de ésteres metílicos e etílicos através de catálise heterogênea”) pela Agência de Inovação da UNESP (AUIN). O depósito da patente foi realizado junto à diretoria de patentes do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) em 28/05/2015 com número de registro BR 102015012386. O recibo de depósito da patente efetuada pela AUIN junto ao INPI está mostrado no apêndice A.**

4.1. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1. Reações para produção de biodiesel (ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos)

4.1.1.1. Matérias-primas: fonte de triacilglicerídeos e álcoois de baixa massa molecular

As reações foram feitas utilizando álcoois metílico e etílico anidro 99,8% (Dinâmica Química, Diadema, SP, Brasil). Quanto às matérias-primas lipídicas, foram utilizadas diversas fontes de triacilglicerídeos nas reações para produção de ésteres metílicos e etílicos utilizando os estanhosilicatos como catalisadores heterogêneos. As reações de transesterificação foram realizadas com óleos refinados de soja (*Glycine max*), girassol (*Helianthus annuus*), milho (*Zea mays*) e canola (*Brassica napus*) adquiridos da empresa Cargill (Sao Paulo, SP, Brasil); óleo refinado de palma (*Elaeis guineensis*) fornecido pela empresa Agropalma S/A (Belém, PA, Brasil) e óleo de microalgas fornecido pela empresa Solazyme (Orindiuva, SP, Brasil).

Também foram realizadas reações de esterificação utilizando ácido oleico (Dinâmica Química, Diadema, SP, Brasil) além das reações simultâneas de esterificação e transesterificação utilizando óleos residuais, não-comestíveis e gorduras animais oriundas de processos industriais tais como óleos residuais de soja (Cargill, Sao Paulo, SP, Brasil), palma dendê (Campestre, São Bernardo do Campo, SP, Brasil), óleo de palma macaúba (*Acrocomia aculeata*) fornecido pela empresa UBCM (Montes Claros, MG, Brasil) além de gordura residual de peixe (*Oreochromis niloticus* L.) fornecida pela empresa Mar & Terra (Buritama, SP, Brasil), gordura residual de frango (Frigorífico Frango Rico, Guapiaçu, SP, Brasil), sebo bovino e sebo suíno (Frigorífico JBS, Lins, SP, Brasil).

A quantidade de ácidos graxos livres e índice de acidez obtidos para essas matérias-primas, determinada conforme norma AOCS Ca 5a-40 (2009), está mostrado na tabela 9.

Tabela 9 - Percentual de ácidos graxos livres (wt.%) e índice de acidez (mg KOH/g) para as diferentes fontes de matéria-prima lipídica utilizadas nas reações catalíticas para produção de biodiesel (ésteres metílicos e etílicos).

Matéria-prima lipídica	Ácidos graxos (wt.%)	Índice de acidez (mg KOH/g)	Matéria-prima lipídica	Ácidos graxos (wt.%)	Índice de acidez (mg KOH/g)
Óleo microalgas	< 0,1	< 0,2	Óleo de soja residual	1,5	3,0
Óleo de milho (<i>Zea mays</i>)	< 0,1	< 0,2	Óleo de soja degomado	3,6	7,2
Óleo de canola (<i>Brassica napus</i>)	< 0,1	< 0,2	Óleo de palma residual	0,8	1,6
Óleo de girassol (<i>Helianthus annuus</i>)	< 0,1	< 0,2	Óleo de palma degomado	4,9	9,7
Óleo de soja (<i>Glycine max</i>)	0,2	0,4	Sebo suíno	1,8	3,6
Óleo de palma (<i>Elaeis guineensis</i>)	0,3	0,6	Sebo bovino	12,3	24,5
Óleo de macaúba (<i>Acrocomia aculeate</i>)	55,8	111,0	Gordura de frango	3,8	7,6
Ácido oleico	99,5	198,0	Gordura de peixe (<i>Oreochromis niloticus</i> L.)	5,7	11,3

4.1.1.2. Reações de transesterificação utilizando óleos refinados e comestíveis

Para uma típica reação de transesterificação utilizando óleo de soja (*Glycine max*) refinado e álcool etílico anidro 99,8% foram realizados os seguintes procedimentos (reações realizadas à pressão atmosférica, em reator de vidro, sem aplicação de pressão externa): em um balão de fundo redondo com volume de 250mL, equipado com um condensador de refluxo, termômetro e agitação magnética (conforme sistema ilustrado na figura 68a) foram adicionados 33,4g de óleo de soja (0,038 mols) seguidos da adição de 1,0g de estanhosilicato (3% em relação à massa de óleo) previamente aquecido em estufa por 1 hora à 150°C. Posteriormente, foram adicionados 87,5g de álcool etílico 99,8% (1,90 mols) na relação molar

óleo:álcool = 1:50, sendo que o excesso de álcool com relação à quantidade estequiométrica (óleo:álcool = 1:3) é usado para deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação dos ésteres (STAMENKOVIC et al., 2011). A reação de transesterificação ocorre sob refluxo (temperatura = $18 \pm 2^\circ\text{C}$), agitação magnética (800rpm) por um tempo = 12 horas. As reações de transesterificação ocorreram à temperatura de 100°C . Após este período, o catalisador foi removido por filtração a vácuo e o excesso de álcool removido por evaporação. A reação foi finalizada com a separação entre os ésteres do glicerol mediante centrifugação à 5000rpm.

4.1.1.2.1. Variação nas condições experimentais para as reações de transesterificação

Para o catalisador que apresentou maior atividade catalítica nas reações de transesterificação, foram realizados experimentos utilizando óleo refinado de palma (*Elaeis guineensis*) via rota metílica com o intuito de otimizar alguns parâmetros. Foram estudadas as seguintes variáveis no processo de transesterificação: temperatura e tempo reacionais, quantidade de catalisador e razão óleo:álcool. Com relação aos parâmetros descritos na seção anterior, foram utilizados os seguintes valores: temperatura = 60°C (conforme pontos de ebulição do álcoois metílico e etílico), tempo de reação = 6h, razão óleo:álcool = 1:20 e quantidade de catalisador = 1 a 3% referente à massa de óleo de palma (*Elaeis guineensis*). As reações descritas nessa seção também foram realizadas à pressão atmosférica, em reator de vidro, sem aplicação de pressão externa, conforme aparato ilustrado na figura 68a.

4.1.1.3. Esterificação, reações simultaneas de esterificação e transesterificação utilizando óleos residuais, óleos não-comestíveis e gorduras residuais de origem animal

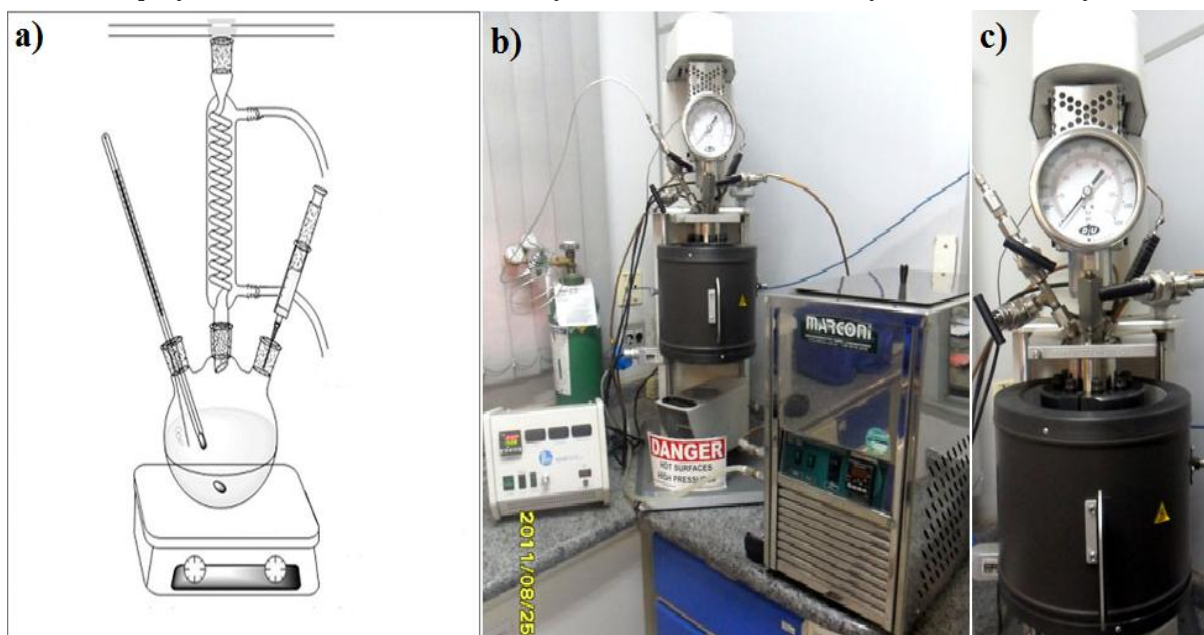
Também foram realizadas reações de esterificação de ácido oleico e reações simultâneas de esterificação e transesterificação com óleos residuais, óleos não-comestíveis e gorduras animais oriundas de processos industriais que apresentam alta concentração de ácidos graxos livres. Essas reações foram feitas seguindo-se os mesmos procedimentos experimentais realizados para as reações de transesterificação descrita a seção 4.1.1.2, exceto que foram realizadas em um reator de alta pressão modelo 4575A (Parr Instrument Company, Illinois, USA). Nesse sistema experimental, mostrado nas figuras 68b-c, é possível variar temperatura e pressão reacionais, importantes parâmetros para produção de biodiesel.

4.1.1.4. Experimentos de reutilização do catalisador heterogêneo

Para o catalisador que apresentou maior atividade catalítica nas reações de transesterificação, foram realizados experimentos de reutilização visando avaliar sua atividade catalítica após vários ciclos de reação. Nesses experimentos foram utilizadas duas fontes de

matéria-prima: óleos de soja (*Glycine max*) refinado e residual (óleo descartado após utilização em frituras). Além disso, foram testadas duas condições de pré-tratamento do catalisador: na primeira, o estanhosilicato foi utilizado sem um processo de calcinação prévia, apenas submetido à filtração e lavagem com 50mL de hexano, C₆H₁₄. Na segunda condição experimental, sua aplicação na reação ocorreu após o material ser submetido por uma calcinação à 500°C durante 6 horas (taxa de aquecimento = 2°C/min; atmosfera = ar).

Figura 68 - (a) Esquema do aparato experimental utilizado nas reações de transesterificação em pressão atmosférica, (b) Aparato utilizado nas reações com alta pressão e temperatura reacionais e (c) Detalhe do reator da Parr Company, modelo 4575A, utilizado nas reações simultâneas de esterificação e transesterificação.



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

4.1.2. Análise da quantidade de ésteres formados por cromatografia gasosa

As análises cromatográficas para determinação do teor de ésteres formados foram realizadas em um cromatógrafo a gás Perkin-Elmer (Perkin-Elmer, Massachussets, USA) modelo Clarus 580, configurado com injetor split/splitless, detector de ionização de chama e coluna capilar de sílica fundida. Foram utilizadas as seguintes condições: vazão de split regulada em 20 mL/min; temperatura do injetor/detector de 250°C; gás de arraste = hélio altamente puro; velocidade do gás = 45 cm/s; pressão = 100 kPa; fluxo na coluna = 2mL/min.

A quantificação dos ésteres metílicos e/ou etílicos formados foi realizada da seguinte forma: os principais ésteres de ácidos graxos que compõem as fontes de matéria-prima utilizadas nesse trabalho foram injetadas no cromatógrafo para serem utilizadas como padrões internos de comparação. Posteriormente, 20 mg/mL dos padrões C14:0 (ethyl myristate 99%, Sigma-Aldrich, Germany) e C24:1 (ethyl nervonate 99%, Sigma-Aldrich, Germany) foram preparadas para serem utilizadas como referência da presença de triacilglicerídeos para

integração dos picos obtidos da análise de cromatografia gasosa, além da utilização de 10mg/mL do padrão referente à formação dos ésteres metílicos e/ou etílicos (C19:0, methyl nonadecanoate, Sigma-Aldrich, Germany); lembrando que as massas para os padrões são utilizadas com relação ao volume de biodiesel analisado. A quantidade percentual de conversão dos triacilglicerídeos (ou seja, quantidade formada de éteres metílicos e/ou etílicos nas reações catalíticas) foi determinada utilizando-se a seguinte equação:

$$C = \frac{\sum A - A_{IS}}{A_{IS}} \times \frac{C_{IS} - V_{IS}}{m} \times 100\%$$

C = quantidade de ésteres metílicos ou etílicos formados (wt.%)

$\sum A$ = soma das áreas referentes aos picos formados para os padrões C14:0 e C24:1

A_{IS} = área obtida para o padrão interno C19:0 de referência para os ésteres formados

C_{IS} = concentração (mg mL^{-1}) do padrão interno C19:0 de referência para os ésteres

V_{IS} = volume utilizado para o padrão C19:0 de referência para os ésteres

m = massa da amostra de biodiesel (ésteres metílicos e/ou etílicos) utilizada na análise (mg)

4.1.3. Medidas de acidez dos estanhosilicatos pelas técnicas de FTIR (adsorção da molécula de piridina) e dessorção programada de amônia (TPD-NH₃)

A acidez superficial, especificamente a presença de sítios de Brønsted e/ou Lewis, dos estanhosilicatos sintetizados que apresentaram os maiores valores para atividade catalítica em reações de transesterificação foi medida pela técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) utilizando a molécula de piridina como sonda, assim como a medição de acidez pela técnica de dessorção programada de amônia (TPD-NH₃).

Para as medições por FTIR, 70 mg dos estanhosilicatos foi aquecida à temperatura de 150°C durante 2h em frascos Schlenk, utilizando atmosfera de N₂. Em seguida, o material foi adicionado em um reator composto de um tubo capilar de vidro e foram injetados 30 μL de piridina (ACS $\geq$ 99%, Sigma-Aldrich, Germany) que interagiu com os materiais à 150°C durante 15 min. O espectro de FTIR foi obtido em dois momentos: antes e depois da adsorção de piridina, sendo que a presença de sítios de Brønsted e/ou Lewis foi determinada pela obtenção de vibrações específicas da molécula de piridina associada à esses sítios ácidos. Dessa forma, os resultados apresentados referem-se à subtração dos espectros obtidos após e antes a realização dos experimentos de adsorção de piridina nos sítios ácidos dos materiais.

Para as medições de acidez por TPD-NH₃, as amostras foram inicialmente aquecidas à temperatura de 500°C durante 2h. Em seguida, uma solução de amônia foi adsorvida sobre a superfície das amostras à temperatura de 100°C e sua dessorção realizada à uma taxa

constante de 10°C/min até a temperatura de 500°C. A quantidade total de amônia adsorvida nos materiais sintetizados, que ocorre devido à presença dos sítios ácidos, foi determinada pela reação do material com uma solução diluída de H₂SO₄ e posterior titulação com NaOH.

4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1. Produção de ésteres metílicos e etílicos por reações de transesterificação utilizando óleos vegetais refinados como fontes de matéria-prima

Os resultados para os experimentos de transesterificação foram apresentados conforme as diferentes etapas realizadas. Inicialmente, foram testadas as seguintes condições reacionais: temperatura = 100°C, razão molar óleo:álcool = 1:50, tempo de reação = 12h, quantidade de catalisador = 3% referente à massa de óleo e velocidade de agitação = 800rpm. A tabela 10 mostra os resultados obtidos para as reações de transesterificação utilizando óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e óleo de soja (*Glycine max*) refinados via rotas metílica e etílica:

Tabela 10 - Resultados para transesterificação dos óleos de palma (*Elaeis guineensis*) e soja (*Glycine max*) refinados via rotas metílica e etílica (condições experimentais: temperatura = 100°C, tempo de reação = 12h, razão molar óleo:álcool inicial = 1:50, quantidade de catalisador = 3% de catalisador referente à massa de óleo).

Matéria-prima lipídica (óleos refinados)	Quantidade de ésteres produzidos (wt. %)	Estanhosilicato				
		I	III	IV	IX	X
Óleo de palma (<i>Elaeis guineensis</i>)	Ester metílico (wt. %)	99,4	92,7	93,7	99,5	96,2
	Ester etílico (wt. %)	15,2	39,2	28,3	82,6	59,8
Óleo de soja (<i>Glycine max</i>)	Ester metílico (wt. %)	95,8	92,6	96,0	99,5	99,5
	Ester etílico (wt. %)	20,5	44,9	36,7	90,2	79,0

Os estanhosilicatos II, V, VI, VII e VIII não apresentaram atividade catalítica para reações de transesterificação (produção de ésteres metílicos e etílicos inferiores à 5wt.%), enquanto os outros estanhosilicatos sintetizados apresentaram altas conversões pela rota metílica, com rendimentos de ésteres metílicos superiores à 90,0wt.% para todos os experimentos realizados. Há uma grande queda nesses valores para produção de ésteres etílicos: os estanhosilicatos I, III e IV obtiveram resultados abaixo de 50,0wt.% (15,2wt.%, 39,2wt.% e 28,3wt.%, respectivamente) enquanto que o estanhosilicato IX apresentou os melhores rendimentos, com conversão acima de 80,0wt.%, seguido pelo estanhosilicato X com rendimento de ésteres próximo de 60,0wt.%.

Foram obtidos melhores resultados utilizando soja (*Glycine max*) como matéria-prima, com destaque para a produção de ésteres etílicos utilizando o estanhosilicato IX, com 90,2wt.% de conversão, seguido pelos estanhosilicatos X (79,0wt.%), III (44,9wt.%) e IV (36,7wt.%). Considerando-se as altas conversões obtidas utilizando-se o estanhosilicato IX

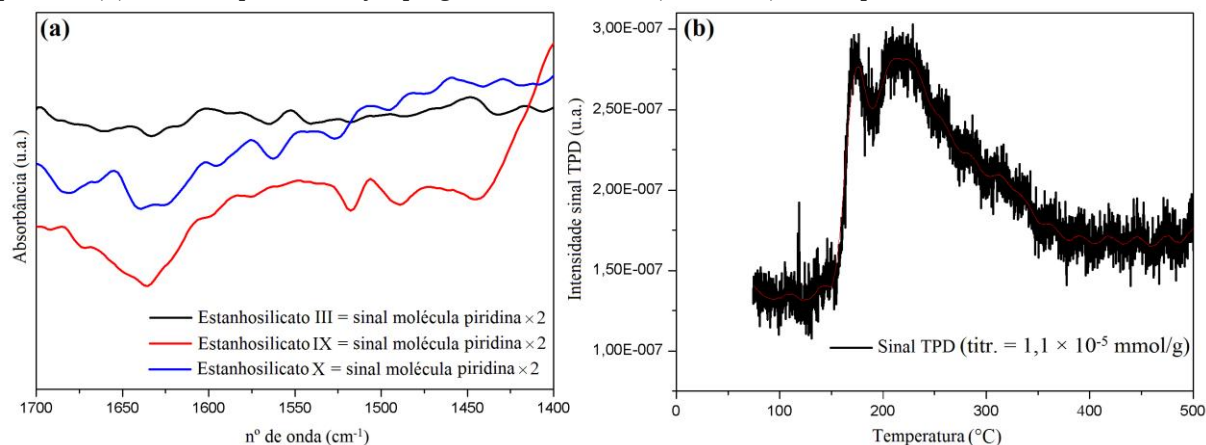
com óleos refinados de palma (*Elaeis guineensis*) e soja (*Glycine max*), foram realizados experimentos utilizando óleos refinados de milho (*Zea mays*), canola (*Brassica napus*), girassol (*Helianthus annuus*) e microalgas, conforme resultados apresentados na tabela 11:

Tabela 11 - Resultados para transesterificação dos óleos refinados de milho (*Zea mays*), canola (*Brassica napus*), girassol (*Helianthus annuus*) e microalgas (condições experimentais: catalisador = estanhosilicato IX, temperatura = 100°C, razão molar óleo:álcool = 1:50, tempo de reação = 12h, quantidade de catalisador = 3% referente à massa de óleo).

Ésteres produzidos (wt. %)	Milho (<i>Zea mays</i>)	Canola (<i>Brassica napus</i>)	Girassol (<i>Helianthus annuus</i>)	Microalgas
Ester metílico (wt. %)	96,0	97,6	95,8	98,2
Ester etílico (wt. %)	93,8	95,0	94,8	92,5

Os resultados mostrados na tabela 11, principalmente as altas conversões dos óleos em ésteres etílicos (rendimentos superiores à 92,0wt.% para todas as matérias-primas testadas) corroboram os resultados apresentados na tabela 10, confirmando que o estanhosilicato IX consiste de um catalisador heterogêneo com alta especificidade para reações de transesterificação. Além desse material, os estanhosilicatos III e X também foram os materiais que apresentaram as maiores produções de ésteres mediante transesterificação de triacilglicerídeos. Dessa forma, esses estanhosilicatos foram submetidos à medidas de acidez superficial na tentativa de formular hipóteses que expliquem suas altas atividades catalíticas: na figura 69a são apresentados os resultados para medidas de acidez superficial (presença de sítios de Brønsted e/ou Lewis) dos estanhosilicatos III, IX e X obtidas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) utilizando a molécula de piridina como sonda, enquanto que na figura 69b é mostrado o resultado obtido para dessorção programada de amônia (TPD-NH₃) do estanhosilicato IX.

Figura 69 - Resultados para acidez superficial (sítios de Brønsted e/ou Lewis) dos estanhosilicatos obtidas pelas seguintes técnicas: **(a)** espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) utilizando a molécula de piridina como sonda (absorbância da molécula de piridina adsorvida nos estanhosilicatos III, IX e X). Os espectros mostrados referem-se à subtração dos resultados obtidos para os materiais após e antes a adsorção de piridina; **(b)** resultado para dessorção programada de amônia (TPD-NH₃) obtido para o estanhosilicato IX.



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

A molécula de piridina apresenta absorções características na região do infravermelho, quando interage com sítios ácidos de Brønsted e/ou Lewis: bandas de absorção no IR em 1453cm^{-1} e 1622cm^{-1} estão associadas à interação com sítios de Lewis; bandas de absorção no IR em 1545cm^{-1} e 1645cm^{-1} referem-se à presença de sítios de Brønsted e absorções de piridina em 1493cm^{-1} e 1580cm^{-1} estão associadas com interações em ambos os sítios ácidos (Lewis + Brønsted) (HEMMANN et al., 2014). Considerando que os espectros apresentados na figura 61a referem-se exclusivamente à bandas de absorção da molécula de piridina, conclui-se que os materiais apresentam baixa concentração de sítios de Lewis e/ou Brønsted.

Entretanto, esse resultado pode estar associado com a limitação da técnica de medidas de acidez superficial por adsorção da molécula de piridina. Conforme observado por Adamczyk et al., 2000, essas medidas dependem da área superficial dos materiais analisados, sendo que materiais com baixas áreas superficiais podem dificultar sua interação com a molécula de piridina (os estanhosilicatos IX e X possuem baixos valores para área superficial). Essa hipótese pode ser questionada considerando-se os resultados obtidos para dessorção programada de amônia (TPD- NH_3) do estanhosilicato IX, mostrado na figura 61b: adsorção de amônia = $1,1 \times 10^{-2} \mu\text{mol/g}$ confirma um material com baixíssima acidez superficial (baixíssima concentração de sítios ácidos de Brønsted e/ou Lewis).

Trabalhos relatados na literatura descreveram a atuação de compostos homogêneos à base de estanho como catalisadores ácidos de Lewis. Abreu et al., (2003) testaram catalisadores compostos pelos seguintes metais: $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ em reações para transesterificação de óleo de soja (*Glycine max*) via rota metálica, sendo que todos os catalisadores apresentaram atividade catalítica, porém com as seguintes relações de intensidade: $\text{Sn}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \approx \text{Hg}^{2+}$. Casas et al., (2013) utilizaram diferentes compostos à base de estanho, tais como acetato de estanho(II) e cloreto de estanho(II), como catalisadores homogêneos ácidos de Lewis em reações de esterificação e transesterificação de óleos vegetais obtendo altas produções de ésteres, inclusive propuseram um mecanismo catalítico de atuação desses materiais, conforme mecanismo apresentado na figura 19, seção 2.4.2.

Considerando os resultados obtidos para medidas de acidez superficial dos estanhosilicatos III, IX e X que indicaram baixíssimas concentrações de ácidos de Brønsted e/ou Lewis, a atividade catalítica desses materiais pode estar associada à realização de mecanismo similar ao apresentado para o óxido de cálcio (CaO) na figura 18, seção 2.4.2. **Os estanhosilicatos obtidos nesse trabalho atuam como catalisadores heterogêneos básicos devido às suas altas concentrações de sódio, especificamente como resultado da**

formação de diferentes espécies poliméricas (silicatos de sódio, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3$ e/ou estanatos de sódio, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SnO}_2 = \text{Na}_2\text{SnO}_3$), hipótese sustentada considerando que:

- (1) os estanhosilicatos V, VI, VII e VIII não apresentaram atividade catalítica para transesterificação e possuem as menores quantidades de sódio, conforme os resultados apresentados na tabela 7, seção 3.2.1.4. Apesar do estanhosilicato II possuir alta concentração de sódio, seus dois sítios de sódio estão coordenados com moléculas de água estruturais (conforme descrito para o estanhosilicato AV-10) explicando sua inatividade catalítica;
- (2) os estanhosilicatos IX e X foram os materiais que apresentaram as maiores atividades catalíticas, maiores concentrações de sódio (estanhosilicato IX = maior quantidade de sódio e maior atividade de transesterificação) além de serem os materiais que possuem sódio em fase mais cristalina, conforme dados de ^{23}Na MAS NMR;
- (3) apesar dos estanhosilicatos IX e X possuírem similares concentrações de sódio, conforme determinado pela técnica de EDS, a maior atividade catalítica do estanhosilicato IX pode ser explicada pela diferente coordenação estrutural dos sítios de sódio, assim como a queda na produção de ésteres etílicos observada para o estanhosilicato I: além desse material possuir menor quantidades de sódio comparado aos estanhosilicatos III, IV, IX e X seus sítios de sódio em fase predominantemente amorfa contribuem para essa menor atividade catalítica.
- (4) as possíveis espécies poliméricas formadas na superfície dos estanhosilicatos possuem aplicações quanto à suas atuações como catalisadores básicos: Zhang et al. (2011) relataram a síntese de um estanato de sódio (Na_2SnO_3 e $\text{Na}_2\text{SnO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) com alta concentração de sítios básicos (adsorção de $\text{CO}_2 = 0,254\text{mmol/g}$ obtido por TPD- CO_2) e alta atividade catalítica em reações de transesterificação; Guo et al. (2011) relataram a síntese de um silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$) aplicado pioneiramente na transesterificação de óleo de soja (*Glycine max*) e obtiveram altas produções de ésteres com condições reacionais adequadas à aplicação industrial; Janiszewska et al., (2009) descreveram a síntese de zeólitas Sn-MFI com diferentes fontes de estanho (Sn^{2+} e Sn^{4+}) assim como o papel do sódio como um sítio básico responsável pela formação de acetileno e acetona em reações de decomposição de 2-methyl-3-butyn-2-ol; além do sódio como um sítio básico em aluminatos de sódio (NaAl_2O_3) para transesterificação de óleo refinados de soja (*Glycine max*) via rota metílica (KIM et al., 2004).

4.2.1.1. Variação nas condições experimentais para as reações de transesterificação

Catalisadores heterogêneos apresentam algumas desvantagens operacionais, quando considerada sua possível aplicação em escala industrial, pois necessitam de altas temperaturas (120°C - 200°C), altas razões molares óleo:álcool metílico (1:12-1:30) e longos tempos de

reação (3h-8h) (LAM, LEE; 2010b). Dessa forma, nessa etapa do trabalho foram realizados experimentos visando à otimização dessas condições reacionais. Na tabela 12 são apresentados os resultados para reações de transesterificação utilizando óleo refinado de palma (*Elaeis guineensis*) após variações nos parâmetros de transesterificação (estanhosilicatos IX e X como catalisadores heterogêneos). Foram testadas as seguintes condições reacionais: **(a)** reações via rota metílica à pressão atmosférica: temperatura = 60°C, tempo de reação = 6h e razão óleo:álcool = 1:20; **(b)** reações via rota etílica: com o objetivo de aumentar os rendimentos para produção de ésteres etílicos, as transesterificações foram realizadas em um reator de alta pressão: temperatura = 150°C, pressão reacional entre 6-8 bar.

Tabela 12 - Variação nas condições experimentais de transesterificação de óleo refinado de palma (*Elaeis guineensis*) via rotas metílica e etílica (condições experimentais: catalisadores utilizados = estanhosilicatos IX e X, quantidade de catalisador = 3% referente à massa de óleo).

Estanhosilicatos		Álcool metílico			Álcool etílico
		1:50-12h-60°C*	1:20-12h-100°C*	1:50-6h-100°C*	150°C-1:50-6h**
IX	Ester (wt.%)	98,2	99,0	98,6	99,5
X	Ester (wt.%)	97,2	94,3	97,5	99,2

*Reações de transesterificação realizadas em pressão atmosférica, sem utilização de pressão externa;

**Reações de transesterificação realizadas em um reator de alta pressão modelo 4575A (Parr Instrument Company, Illinois, USA) com pressão autogênica reacional = 6-8 bar (≈ 90 psi)

Conforme os resultados mostrados na tabela 12, podem ser feitas duas considerações: a primeira refere-se ao fato de que os estanhosilicatos IX e X mantiveram suas atividades catalíticas mesmo com reduções nos parâmetros utilizados nas reações de transesterificação. Considerando as três reações realizadas para cada catalisador (três parâmetros foram avaliados, sendo cada parâmetro alterado individualmente enquanto os outros permaneceram constantes) tem-se que o estanhosilicato IX apresentou uma conversão do óleo de palma refinado de $98,6 \pm 0,4$ wt.% enquanto o estanhosilicato X converteu $96,4 \pm 1,6$ wt.%.

A segunda consideração refere-se aos altos índices de conversões em ésteres etílicos obtidos como resultado do aumento na temperatura e pressão reacionais (conversões superiores à 99,0wt.% para ambos os estanhosilicatos IX e X, enquanto foram obtidas conversões de respectivamente 82,6wt.% e 59,8wt.% à temperatura de 100°C e pressão atmosférica, conforme resultados mostrados na tabela 11).

Esses resultados devem-se principalmente ao aumento da solubilidade do álcool etílico com o aumento da temperatura e pressão reacionais, favorecendo a interação com o catalisador heterogêneo e com a molécula de triacilglicerídeo, conforme também foi observado por Casas et al., 2013: os autores mantiveram parâmetros constantes e alteraram apenas a temperatura reacional para transesterificação de óleo refinado de girassol

(*Helianthus annuus*) utilizando acetato de estanho(II) como catalisador, sendo que relataram um decréscimo de 89,2wt.% para 46,4wt.% na produção de ésteres metílicos quando a temperatura é reduzida de 150°C para 100°C, respectivamente. Esse resultado torna-se ainda mais evidente quando os autores utilizaram cloreto de estanho(II) na transesterificação: decréscimo de 76,7wt.% para 4,2wt.% na conversão do óleo refinado de girassol devido à redução de 50°C na temperatura reacional. Conforme os resultados obtidos para os experimentos iniciais de otimização, a próxima etapa foi analisar a utilização de valores similares aos utilizados para catálise homogênea industrialmente. Para esses experimentos, foi utilizado o estanhosilicato IX, sendo que os resultados são mostrados na tabela 13:

Tabela 13 - Reações de transesterificação utilizando o estanhosilicato IX, óleo refinado de palma (*Elaeis guineensis*) e álcool metílico, com as seguintes condições reacionais: temperatura = 60°C, razão molar óleo:álcool = 1:20 e tempo de reação = 90min.

Quantidade de catalisador*	3% catalisador**	2% catalisador	1% catalisador
Ester metílico (wt.%)	94,6**	55,3	19,8

*Quantidade de catalisador referente à massa de óleo utilizada na reação de transesterificação;

**Essa reação também foi realizada, nessas condições experimentais, utilizando SnCl₂ como catalisador homogêneo, porém não houve conversão de triacilglicerídeos em ésteres metílicos (resultados inferiores à 5wt.% de conversão)

Conforme resultados mostrados na tabela 13, foram obtidas conversões de 94,6 wt.% de óleo refinado de palma (*Elaeis guineensis*) em ésteres metílicos utilizando reduzidos valores para temperatura e tempo de transesterificação (3% de catalisador referente à massa de óleo), considerando que tratam-se de reações utilizando catalisadores heterogêneos. Essa variação nas condições experimentais de transesterificação resultou em valores satisfatórios para produção de ésteres metílicos com parâmetros similares aos reportados na literatura porém com a utilização de catalisadores homogêneos básicos (DABDOUB et al., 2009; LAM et al., 2010a; SEMWAL et al., 2011). Esses resultados adquirem maior relevância quando comparamos com resultados obtidos utilizando-se catalisadores ácidos de Lewis à base de estanho: Casas et al., (2013) utilizaram acetato de estanho(II) em reações de transesterificação com óleo refinado de girassol (*Helianthus annuus*) e obtiveram conversões em ésteres metílicos de 46,4wt.% nas seguintes condições reacionais: temperatura = 100°C, razão molar óleo:álcool = 1:30 e tempo de reação = 1h. Quando os autores utilizaram cloreto de estanho(II) nas mesmas condições reacionais, essa conversão foi reduzida para 4,2wt.% devido à alta solubilidade desse catalisador no álcool metílico (baixa conversão que também é mostrada na tabela 13 para utilização de SnCl₂ como catalisador, não havendo produção de ésteres metílicos utilizando as mesmas condições reacionais aplicadas ao estanhosilicato IX).

Em outro trabalho, utilizando como catalisadores homogêneos alguns compostos de estanho adquiridos comercialmente - SnCl₂, SnBr₂, SnF₂ e Sn(C₂H₃O₂)₂; os autores relataram

resultados para produção de ésteres mediante reações de esterificação utilizando diferentes tipos de álcoois de baixa massa molecular e várias fontes de ácidos graxos, sendo que observam uma maior atividade catalítica para o composto SnBr_2 com conversões superiores à 99,0wt.% de ácido oleico nas seguintes condições reacionais: temperatura = 60°C, razão molar óleo:álcool = 1:170 e tempo de reação = 6h (FERREIRA et al., 2013). Serra et al., (2011) realizaram reações de transesterificação utilizando óleo refinado de soja (*Glycine max*) com baixa quantidade de ácidos graxos livres (0,1wt.%) via rota metílica e diferentes compostos à base de Sn(IV): os melhores resultados foram obtidos utilizando o catalisador comercial $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ e as seguintes condições de transesterificação: razão molar álcool:óleo:catalisador = 400:100:1 e temperatura de 80°C, sendo que obtiveram produções de 32wt.% (1h reação), 63wt.% (2h reação) e 75wt.% (4h reação) de ésteres metílicos.

4.2.2. Produção de ésteres mediante esterificação e reações simultâneas de esterificação e transesterificação (óleos residuais, óleos não-comestíveis e gorduras animais)

Além dos óleos vegetais refinados, foram realizadas reações de esterificação e reações simultâneas de esterificação e transesterificação, utilizando diferentes matérias-primas residuais, óleos não-comestíveis e gorduras de origem animal oriundas de processos industriais com altas concentrações de ácidos graxos livres. Esses experimentos foram realizados em um reator fechado, à altas pressões e temperaturas reacionais. Os resultados obtidos para produção de ésteres metílicos e etílicos são apresentados na tabela 14, enquanto que na figura 70 são mostradas as matérias-primas e os produtos obtidos (ésteres metílicos e glicerol) para as diferentes fontes de triacilglicerídeos utilizados nessa tese de doutoramento.

Tabela 14 - Reações de esterificação de ácidos graxos, esterificação e transesterificação simultâneas utilizando óleos não-refinados, residuais e gorduras de origem animal via rotas metílica e etílica (condições experimentais: catalisador = estanhosilicato IX, temperatura reacional = 150°C, razão óleo:álcool inicial = 1:50, tempo de reação = 6h, quantidade de catalisador = 3% referente à massa de óleo, reações feitas em reator de alta pressão).

Fonte de óleo/gordura	Ácido oleico	Óleo soja residual	Óleo soja degomado	Óleo palma residual	Óleo palma degomado
Ester metílico (wt. %)*	46,1	99,0	82,0	91,2	59,5
Ester etílico (wt. %)**	37,9	70,2	20,3	71,3	10,6
Fonte de óleo/gordura	Óleo palma macaúba	Gordura Frango	Gordura Peixe	Sebo Suíno	Sebo Bovino
Ester metílico (wt. %)*	66,5***	76,5	86,8	96,3	< 5,0
Ester etílico (wt. %)**	30,9****	13,4	55,4	27,5	< 5,0

*Álcool metílico (pressão reacional = 8-10 bar) **Álcool etílico (pressão reacional = 6-8 bar)

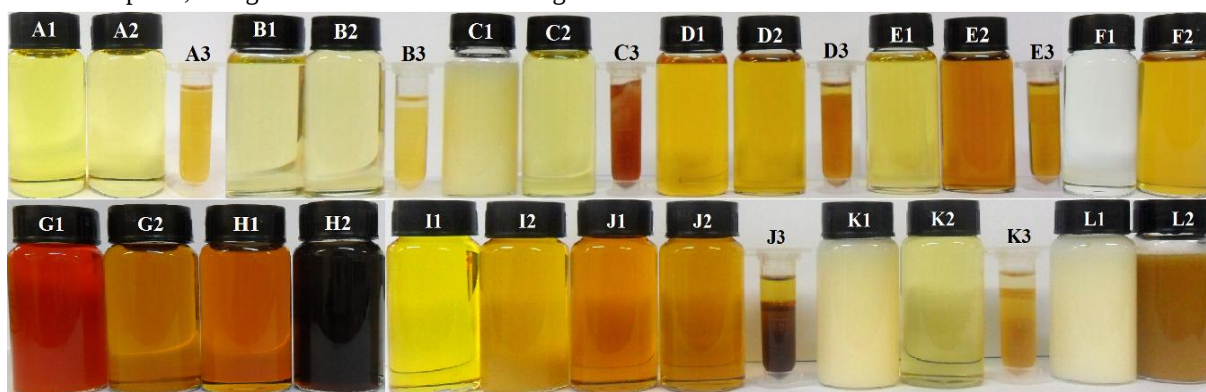
***Quantidade de ácido graxos livres no produto obtido após a reação catalítica = 23,5wt.%

****Quantidade de ácido graxos livres no produto obido após a reação catalítica = 32,1wt.%

Os resultados apresentados na tabela 14 indicam que um aumento na quantidade de ácidos graxos das matérias-primas reduz a produção de ésteres **devido à não especificidade**

de catalisadores básicos para reações de esterificação, como ocorre na esterificação de ácido oleico utilizando o estanhosilicato IX como catalisador heterogêneo, resultando em conversões de apenas 46,1wt.% em ésteres metílicos. Esses resultados também foram observados para as reações simultâneas de esterificação e transesterificação utilizando óleo bruto de macaúba (*Acrocomia aculeate*): trata-se de uma matéria-prima que contém 55,8wt.% de ácidos graxos livres, sendo obtidas produções de ésteres metílicos e etílicos de 66,5wt.% e 30,9wt.%, respectivamente (a quantidade de ácidos graxos livres nos produtos foi reduzida de 55,8wt.% para 23,5wt.% e 32,1wt.%, respectivamente).

Figura 70 - Matéria-primas, ésteres metílicos e glicerol obtidos nas diferentes reações catalíticas (legenda para a figura: índice 1 = óleo/gordura, 2 = ésteres metílicos e 3 = glicerol): A = óleo de microalgas, B = óleo de soja refinado, C = óleo de palma refinado, D = óleo de soja residual, E = óleo de soja não-refinado, F = ácido oleico, G = óleo de palma não-refinado, H = óleo de palma macaúba não-refinado, I = óleo residual de frango, J = óleo residual de peixe, K = gordura residual suína e L = gordura/sebo residual bovina.



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

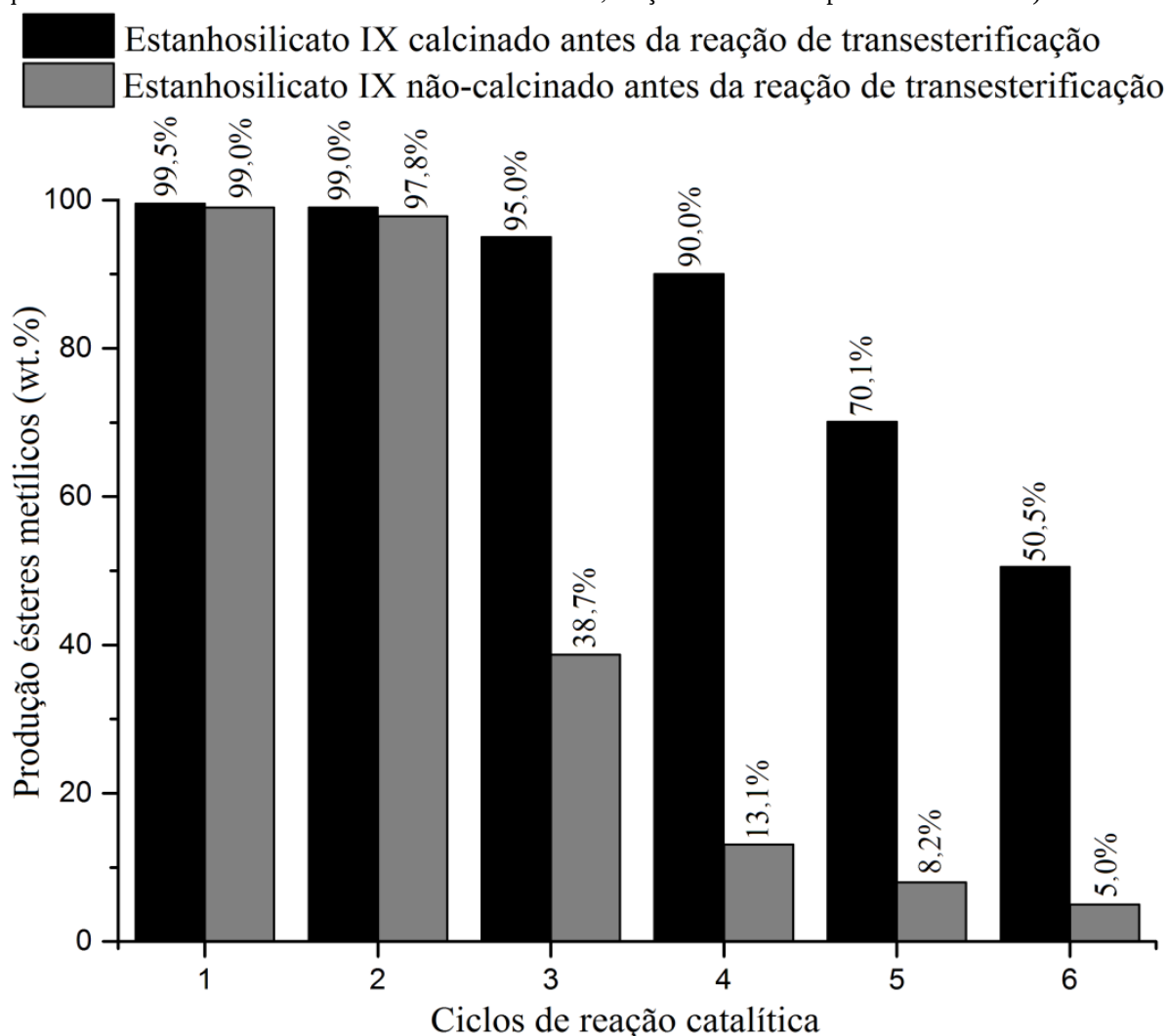
Apesar das baixas conversões para essas reações, os resultados obtidos para produção de ésteres metílicos utilizando óleo residual de soja (99,0wt.%), óleo residual de palma (91,2wt.%), óleo residual do processamento de peixes (86,8wt.%), aves (76,5wt.%) e gordura residual suína (96,3wt.%) mostraram-se promissores quando comparados à resultados relatados na literatura para reações simultâneas esterificação e transesterificação, como nos resultados obtidos por Lam et al., (2009) para conversão de óleo de soja residual (quantidade de ácidos graxos livres = 2,54wt.%) em ésteres metílicos utilizando $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ como catalisador, sendo que os autores obtiveram conversões de 96,2wt.% nas seguintes condições reacionais: temperatura = 150°C, razão molar óleo:álcool = 1:15 e tempo de reação = 3h.

4.2.2.1. Experimentos de reutilização do catalisador heterogêneo

Os experimentos de reutilização foram divididos em duas etapas: **(1)** na primeira parte, as reações de transesterificação foram realizadas em um balão de vidro à pressão atmosférica (conforme aparato experimental mostrado na figura 68a) utilizando óleo de soja (*Glycine max*) via rota metílica. Quanto ao catalisador heterogêneo (estanhosilicato IX, por apresentar maior atividade catalítica) foram utilizadas duas condições de pré-tratamento: na primeira, o

estanhosilicato foi utilizado sem uma etapa de calcinação prévia, apenas submetido à filtração e lavagem com 50mL de hexano, enquanto que na segunda condição esse mesmo catalisador é reutilizado após ser submetido à um processo de calcinação à 500°C por 6h (taxa de aquecimento = 2°C/min, atmosfera = ar). Esse procedimento de calcinação é realizado para eliminação do glicerol presente na superfície do material e adquire grande importância quando consideramos que, em processos industriais, é desejável a reutilização do catalisador heterogêneo com mínimas perdas de sua atividade catalítica. Na figura 71 são apresentados os resultados para conversão do óleo refinado de soja após várias reações de transesterificação:

Figura 71 - Resultados para reutilização do estanhosilicato IX após vários ciclos de transesterificação de óleo de soja (*Glycine max*) refinado via rota metílica. Foram testadas duas condições de pré-tratamento do catalisador: (1) estanhosilicato IX é utilizado sem calcinação prévia e (2) após ser submetido por uma calcinação à 500°C durante 6h (taxa de aquecimento = 2°C/min, atmosfera = ar). Condições experimentais para reação de transesterificação: temperatura = 100°C, tempo de reação = 6h, razão molar óleo:álcool inicial = 1:50, quantidade de catalisador = 3% referente à massa de óleo, reações realizadas à pressão atmosférica).

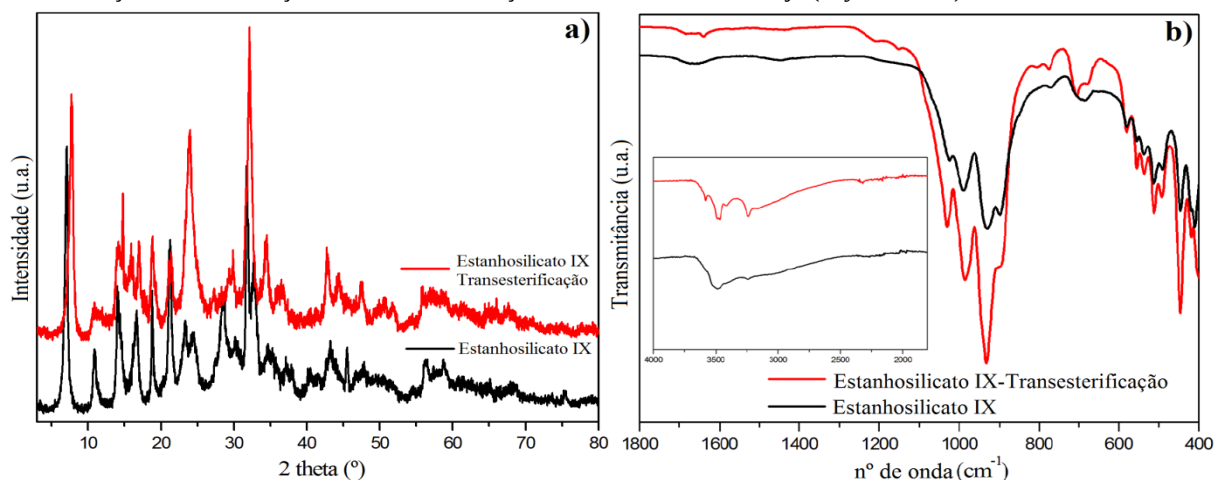


Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Os resultados obtidos nas análises por DRX e FTIR para o estanhosilicato IX após sua aplicação nas reações de transesterificação de óleo de soja refinado (material não-calcinado)

são apresentados na figura 72: apesar de diferenças nos difratogramas, principalmente reflexões de Bragg nas posições $2\theta = 10,8^\circ$; $13,9^\circ$; $16,6^\circ$; $23,4^\circ$ e $28,6^\circ$ assim como diferenças nos espectros de FTIR (principalmente entre $800\text{-}1120\text{cm}^{-1}$ e $3200\text{-}3600\text{cm}^{-1}$), a estrutura desse estanhosilicato foi mantida após as reações de transesterificação, não havendo colapso e/ou destruição devido às condições reacionais utilizadas nas reações catalíticas.

Figura 72 - Resultados para (a) Padrão de DRX e (b) Espectro de FTIR para o estanhosilicato IX antes e após sua utilização em uma reação de transesterificação de óleo refinado de soja (*Glycine max*) via rota metílica.



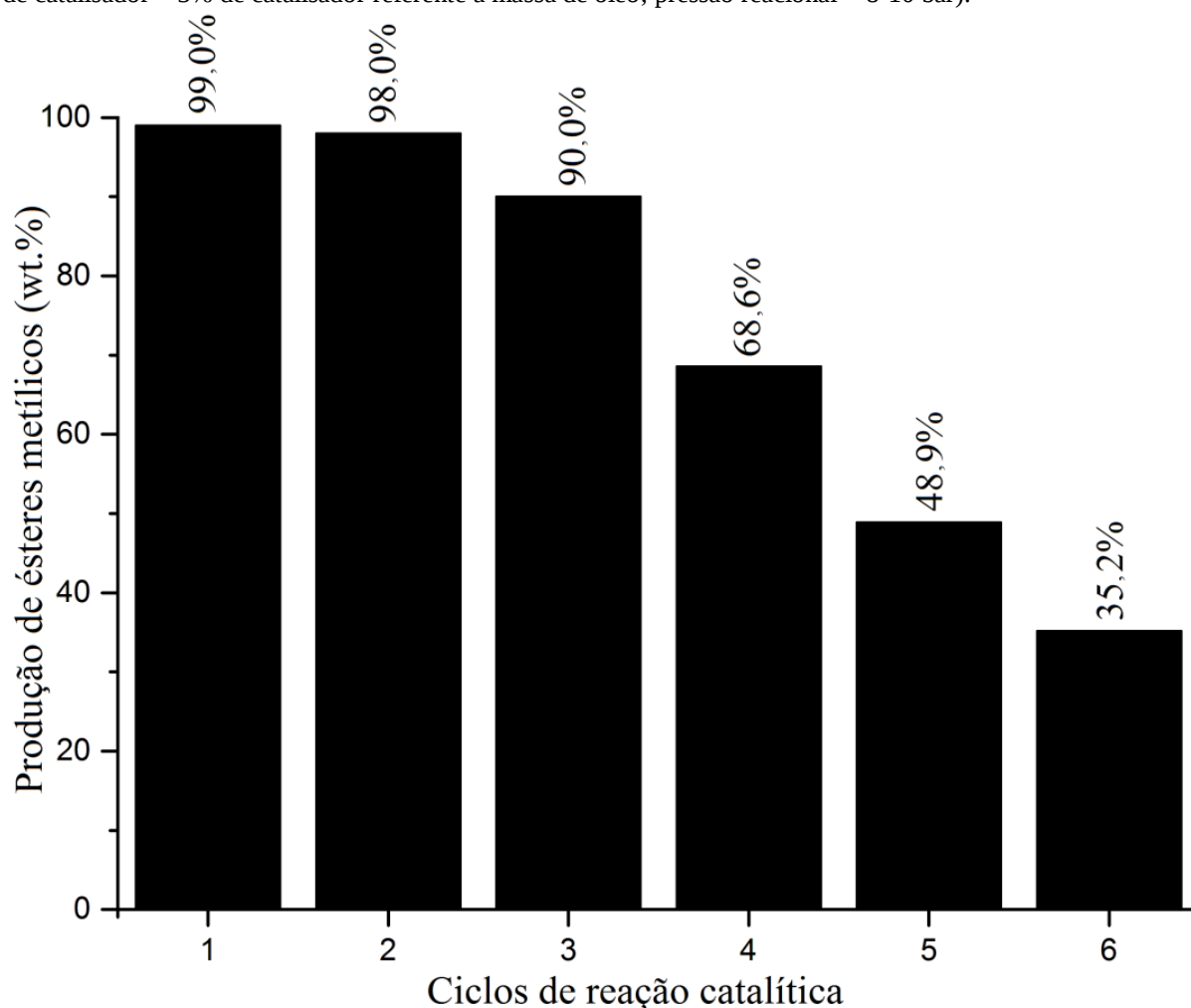
Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Na etapa (2) a condição de pré-tratamento que apresentou as maiores produções de ésteres metílicos foi aplicada em experimentos de reutilização, porém utilizando óleo de soja residual (pós-fritura, obtido em restaurantes). Essas reações foram realizadas em um reator fechado (maiores pressões e temperatura reacionais comparadas às utilizadas na etapa 1). Os resultados obtidos para produção de ésteres metílicos foram apresentados na figura 73. As conversões foram maiores para os materiais utilizados após procedimento de calcinação. Considerando que essas reações catalíticas ocorrem na superfície dos materiais, uma possível desativação dos catalisadores pode ocorrer devido à presença de glicerol após a reação, processo que ocorre pelo fato do glicerol possuir caráter mais hidrofílico quando comparado aos triacilglicerídeos, além de sua insolubilidade nos ésteres metílicos desfavorecer a interação entre os reagentes e o catalisador (CASAS et al., 2013; FERRETTI et al., 2010).

Casas et al., (2013) descreveram resultados para experimentos de reutilização do catalisador heterogêneo, utilizando acetato de estanho(II) e uma mistura de óleo refinado de girassol (*Helianthus annuus*) com determinada quantidade de ácido oleico (quantidade de ácidos graxos livres = 4,2wt.%) via rota metílica: os autores relataram um decréscimo de 89,2wt.% de ésteres metílicos produzidos em um primeiro ciclo para 4,5wt.% e 1,1wt.% no segundo e terceiro ciclos, respectivamente. Apesar de serem utilizadas matérias-primas com menores quantidades de ácidos graxos livres, quando comparados ao óleo utilizado por Casas

et al., (2013), os resultados mostrados na figura 73 indicaram uma produção de ésteres metílicos acima de 50,0wt.% após seis ciclos de conversão de óleo de soja refinado, sendo que esse valor permanece superior à 90,0wt.% após o catalisador ser reutilizado quatro vezes. Esse resultado também foi observado utilizando-se óleo de soja residual, com conversões superiores à 80,0wt.% após três ciclos de reações de esterificação e transesterificação.

Figura 73 - Resultados para reutilização do estanhosilicato IX após vários ciclos de reações simultâneas de esterificação e transesterificação de óleo de soja residual (pós-fritura, obtido em restaurantes) via rota metílica. O estanhosilicato IX foi utilizado após ser submetido por uma calcinação à 500°C durante 6 horas. Condições de reação catalítica: temperatura = 150°C, tempo de reação = 6h, razão molar óleo:álcool inicial = 1:50, quantidade de catalisador = 3% de catalisador referente à massa de óleo, pressão reacional = 8-10 bar).



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

APLICAÇÃO DOS ESTANHOSILICATOS COMO SUPORTES PARA IMOBILIZAÇÃO ENZIMÁTICA E BIOCATALISADORES EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Nesse capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para aplicação dos estanhosilicatos como suportes para imobilização enzimática e utilização dos biocatalisadores (complexos estanhosilicatos-enzimas) em reações de hidrólise e transesterificação do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) refinado para produção de ésteres etílicos. Foram utilizadas lipases produzidas pelo fungo *Thermomyces lanuginosus*, consistindo de uma lipase triacilglicerídica com alta especificidade posicional de hidrólise das ligações éster nas posições 1,3 da molécula de triacilglicerídeo (DEREWENDA, 1994). Em uma etapa importante do trabalho, os estanhosilicatos foram submetidos à experimentos de troca iônica com Ni^{2+} , baseando-se em trabalhos relatados recentemente em nosso grupo de pesquisa, que descreveram uma sinergia entre Ni^{2+} e o sítio catalítico dessas lipases triacilglicerídicas.

Vanconcellos et al., (2012) observaram um expressivo aumento na atividade catalítica de biocatalisadores compostos por lipases do fungo *Rhizomucor miehei* imobilizadas em zeólita gismondina após troca iônica com cátions bivalentes (Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+}), com destaque dos resultados obtidos para os complexos zeólita-lipase trocados com Ni^{2+} , enquanto que Vanconcellos et al., (2015) descreveram essa sinergia entre nanozeólitas trocadas com Ni^{2+} e lipases de *Thermomyces lanuginosus*, sendo que os autores relataram altas conversões de óleo de palma (*Elaeis guineensis*) em ésteres etílicos por reações de transesterificação enzimática.

Dessa forma, algumas motivações justificaram a realização da pesquisa desenvolvida nessa etapa do trabalho: (a) a experiência adquirida no grupo de pesquisa quanto à utilização de suportes zeolíticos para imobilização de enzimas, (b) resultados prévios relatados na literatura quanto ao potencial de estanhosilicatos para reações de troca iônica com cátions monovalentes e divalentes, (c) não há relatos na literatura referente à aplicação de estanhosilicatos como suportes para imobilização enzimática e biocatalisadores em reações catálise enzimática, (d) a aplicação de catálise enzimática na produção de biodiesel apresenta vários obstáculos quanto à seu emprego industrialmente.

5.1. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1.1. Reações de troca iônica dos estanhosilicatos com Ni^{2+}

Nessa etapa do trabalho, denominam-se biocatalisadores os materiais compostos por lipases comerciais produzidas pelo fungo de *Thermomyces lanuginosus* (solução, E.C.3.1.1.3, $\geq 25\text{U/mg}$, Sigma-Aldrich, Germany) imobilizadas por adsorção física nos

estanhosilicatos sintetizados, em duas diferentes condições: materiais puros e após experimentos de troca iônica com Ni^{2+} . A primeira etapa consiste das reações de troca iônica com Ni^{2+} para todos os estanhosilicatos sintetizados. Para otimização das condições de imobilização enzimática, foram avaliados os seguintes parâmetros, utilizando o estanhosilicato IX devido à sua alta concentração de Na^+ (cátion de compensação que reage com Ni^{2+} nas reações de troca iônica): fonte de cátions, concentração da solução de troca iônica e tempo de troca iônica; sendo que em todos os experimentos realizados foram utilizados 30mL solução de Ni^{2+} /grama de estanhosilicato, à uma temperatura de 80°C.

Na primeira etapa do estudo, foram preparadas soluções nas concentrações molares de 0,1M a 1,0M utilizando $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fontes de Ni^{2+} (tempo de reação de troca iônica = 24h). Após análise dessas condições (fonte de cátions e concentração da solução de Ni^{2+}) que apresentaram os melhores resultados para atividade enzimática de hidrólise, foram realizados experimentos para estudo do tempo de troca iônica (tempos de reação entre 6h e 7dias). Finalmente, os experimentos de imobilização enzimática para todos os estanhosilicatos foram realizados após essa etapa de otimização dessas condições.

5.1.1.1. Potencial zeta e quantidade de Ni^{2+} incorporada nos estanhosilicatos

Após os experimentos de troca iônica, a quantidade de Ni^{2+} incorporada nos materiais foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). O potencial zeta dos estanhosilicatos puros e dos materiais após serem submetidos à troca iônica com Ni^{2+} também foi determinado: foram preparadas soluções com concentração de 1 mg estanhosilicatos/mL de água destilada, inseridas em uma célula DTS1060 equipada com eletrodos de Au. Em seguida, as medidas de potencial zeta foram realizadas em um equipamento Zetasizer Nano Series ZS (Malvern Instruments, Worcester Shire, Reino Unido).

5.1.2. Imobilização enzimática, síntese e caracterização dos biocatalisadores (complexos lipases de *Thermomyces lanuginosus* imobilizadas nos estanhosilicatos)

Os experimentos de imobilização enzimática foram realizados mediante adaptação de procedimentos descritos na literatura (HU et al., 2009). A adsorção física das lipases de *Thermomyces lanuginosus* nos estanhosilicatos (antes e após experimentos de troca iônica) foi realizada à temperatura ambiente, utilizando quantidade determinada de lipases comerciais (2mg/mL) diluídas em solução tampão fosfato de sódio 20mM, pH 7 (razão 1:40 = 25µL de lipase comercial/mL de tampão). Os estanhosilicatos foram adicionados na concentração de 50mg/mL de solução e a reação ocorreu em frascos de vidro, com agitação de 200rpm durante 16h. Após esse tempo de reação, os biocatalisadores (complexos estanhosilicatos-lipases de

Thermomyces lanuginosus) foram separados por centrifugação à 12000rpm, lavados com água deionizada e mantidos à 25°C durante 48h para eliminação de água nos materiais e posterior armazenamento à 4°C, antes de sua utilização nas reações de hidrólise e transesterificação.

As concentrações de lipases imobilizadas foram determinadas por espectroscopia no ultra-violeta (absorção em $\lambda = 595\text{nm}$) mediante utilização do método descrito por Bradford (1976) que utiliza Albumina de Soro Bovino (ASB) como referência. As medidas de absorbância foram realizadas conforme os seguintes procedimentos: inicialmente foram preparadas as amostras **(a)** soluções restantes do processo de imobilização, **(b)** solução contendo a lipase diluída no tampão e **(c)** solução com o tampão fosfato, que tem sua absorbância subtraída dos outros valores. Após separação de todas as alíquotas submetidas à análise, foi preparada uma solução de amostras:reagente Bradford (1-1400 $\mu\text{g/ml}$ ASB protein, Sigma Aldrich) na proporção de 1:20 (50 μL amostra:950 μL reagente Bradford) e essas amostras foram mantidas sem contato com luminosidade durante 20 minutos. A porcentagem de lipase imobilizada nos suportes foi determinada com base nos valores obtidos para absorbância à 595nm, considerando a razão entre a concentração inicial (lipase diluída no tampão fosfato) e final (solução restante após imobilização) (GHIACI et al., 2009):

$$\% \text{ Imobilização} = \frac{\text{Quantidade de lipase inicial} - \text{Quantidade de lipase final}}{\text{Quantidade de lipase inicial}} \times 100$$

5.1.3. Reações de hidrólise e transesterificação enzimática para produção de FAEEs

A atividade enzimática hidrolítica dos biocatalisadores foi determinada mediante modificação de procedimentos descritos na literatura (GHIACI et al., 2009). A reação de hidrólise foi realizada utilizando água deionizada e óleo de soja (*Glycine max*) refinado como substrato nas proporções em massa de 1:1 (1g H_2O :1g óleo) e adição de 25mg de biocatalisador (2,5% referente à massa de óleo). A reação ocorreu à temperatura de $40 \pm 2^\circ\text{C}$ durante um tempo de 30 minutos, interrompida mediante adição de 2mL de solução éter etílico:álcool etílico 99,8% preparados na proporção de 1:1 (essa quantidade foi retirada de um total de 10mL de solução, mantida em frasco erlenmeyer inserido em banho com gelo à temperatura = 0°C). Posteriormente, o biocatalisador foi separado mediante centrifugação à 12000rpm e a solução sobrenadante adicionada ao erlenmeyer mantido em banho com gelo, juntamente com os 8mL restantes de solução éter etílico:álcool etílico 99,8%.

A quantidade de ácidos graxos liberada foi determinada por titulação com solução de 50mM de NaOH e fenolftaleína como indicador, sendo que uma unidade de atividade enzimática hidrolítica foi definida como a **quantidade de lipase necessária para produzir**

um microequivalente mol de ácido graxo/mg de biocatalisador/hora de reação, calculada conforme modificações definidas por Gupta et al., (2011) para o cálculo de atividade hidrolítica de lipases não-imobilizadas:

$$\frac{\text{Unidade de atividade}}{\text{mg sólido/tempo}} = \frac{(V_{NaOH})(Concentração NaOH)}{(\text{tempo})(\text{mg de catalisador})}$$

Sendo: V_{NaOH} é o volume da solução de NaOH, em mL, utilizado na titulação; Concentração da solução de NaOH = 50mM; Tempo reação = 0,5h e Quantidade de biocatalisador = 25mg.

Os experimentos de transesterificação foram realizados mediante adaptação de parâmetros descritos por Vanconcellos et al., (2012): as reações foram feitas utilizando-se óleo de palma (*Elaeis guinensis*) refinado como fonte de matéria-prima lipídica via rota etílica, à temperatura de $40 \pm 2^\circ\text{C}$ durante um tempo de 48 horas. As reações ocorreram sob agitação de 250rpm, utilizando 5% de catalisador referente à massa de óleo e razão óleo:álcool de 1:4, sendo que a quantidade necessária de álcool etílico foi adicionada em 4 etapas (0, 3, 6 e 9h de reação) para que não ocorresse inativação da lipase devido ao álcool.

5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.1. Reações de troca iônica dos estanhosilicatos com Ni^{2+}

As tabelas 15 e 16 mostram os resultados para quantidade percentual de enzima imobilizada e atividade enzimática de hidrólise do complexo estanhosilicato IX- Ni^{2+} -lipase para os experimentos iniciais visando otimização dos parâmetros de troca iônica. Conforme os resultados destacados nas tabelas (maiores valores para atividade enzimática de hidrólise), foram obtidas as seguintes condições: concentração e fonte de Ni^{2+} = 0,5M e $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tempo de troca iônica = 12h. Dessa forma, todas as reações de troca iônica para os outros estanhosilicatos foram realizadas com essas condições: tempo = 12h, temperatura = 80°C , concentração e fonte de Ni^{2+} = 0,5M e $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (30mL solução/grama de estanhosilicato).

Tabela 15 - Resultados obtidos para quantidade de enzima imobilizada e atividade enzimática para reações de hidrólise dos biocatalisadores compostos por lipases de *Thermomyces Lanuginosus* imobilizadas no estanhosilicato IX- Ni^{2+} : estudo de influência da concentração e fonte de Ni^{2+} no processo de troca iônica (condições experimentais de troca iônica: tempo de reação = 24h e temperatura = 80°C).

[Ni^{2+}]	Cl		SO_4^{2-}	
	Imobilização enzimática (%)	Atividade enzimática hidrólise (U/mg)	Imobilização enzimática (%)	Atividade enzimática hidrólise (U/mg)
0,1M	47,0	6,0	23,1	4,4
0,3M	66,3	6,4	58,8	5,6
0,5M	54,3	19,2	36,4	23,2*
1,0M	45,7	7,6	22,1	6,5

*Atividade de hidrólise a quantidade equivalente de enzima livre (não-imobilizada) = 102,5 U/mg

Tabela 16 - Resultados obtidos para quantidade de enzima imobilizada e atividade enzimática para reações de hidrólise dos biocatalisadores compostos por lipases de *Thermomyces Lanuginosus* imobilizadas no estanhosilicato IX-Ni²⁺: influência do tempo de reação no processo de troca iônica (condições experimentais de troca iônica: solução com concentração e fonte de Ni²⁺ = 0,5M e NiSO₄·6H₂O, temperatura = 80°C).

Tempo de reação/troca iônica (horas/dias)	Imobilização enzimática (%)	Atividade enzimática hidrólise (U/mg)
6h	31,8	11,6
12h	41,5	25,6*
24h	36,4	24,8
48h	69,2	9,6
4dias	44,3	7,6
7dias	63,6	5,2

*Atividade de hidrólise para a quantidade equivalente de enzima livre (não-imobilizada) = 107,4 U/mg

Ainda referente aos resultados apresentados nas tabelas 15 e 16, destacam-se os altos valores obtidos para atividade de hidrólise da enzima livre (não-imobilizada), confirmando a especificidade dessas lipases tricilglicerídicas para esse tipo de reação catalítica: o estanhosilicato IX-Ni²⁺-12h imobilizou 41,5% da quantidade inicial de lipases utilizadas, resultando em uma atividade de hidrólise desse biocatalisador = 25,6 U/mg, enquanto que essa mesma quantidade de lipase em sua forma livre (não-imobilizada), nas mesmas condições reacionais, apresentou atividade hidrolítica = 107,4 U/mg. **Apesar dessa atividade enzimática quatro vezes superior, o objetivo principal desse procedimento de imobilização é a possibilidade de reutilização desse biocatalisador por vários ciclos de reação catalítica, opção que não é possível utilizando-se apenas a lipase não-imobilizada.**

5.2.1.1. Potencial zeta e quantidade de Ni²⁺ incorporada nos estanhosilicatos

A quantidade de Ni²⁺ incorporada nos estanhosilicatos foi determinada por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X), assim como o potencial zeta para todos os estanhosilicatos utilizados nos experimentos de imobilização enzimática. Os resultados obtidos foram mostrados na tabela 17. A incorporação de 4,5 ± 0,1% de Ni²⁺ no estanhosilicato IV resulta em diferenças no espectro de FTIR, conforme mostrado na figura 74b, principalmente nas regiões do espectro entre 920-980cm⁻¹ (ligações Si-O-Sn) e entre 3520-3580cm⁻¹, absorção que teve sua intensidade aumentada após os experimentos de troca iônica, associado à interação de grupos hidroxila (-OH) com Ni²⁺. Apesar dessas alterações no espectro de FTIR, não houve mudanças significativas no padrão de DRX, conforme mostrado na figura 74a, indicando que a estrutura cristalográfica do material foi mantida após as reações de troca iônica com Ni²⁺. Os estanhosilicatos II, V, VI, VII e VIII tiveram baixas taxas de troca iônica, reflexo da quantidade inferior de sódio desses materiais quando comparados aos outros estanhosilicatos sintetizados (conforme tabela 7, seção 3.2.1.4).

Tabela 17 - Resultados para potencial zeta (antes e após os experimentos de troca iônica) e quantidade de Ni^{2+} (composição percentual atômica) dos estanhosilicatos aplicados como suportes para imobilização enzimática.

Estanhosilicato	Potencial Zeta (mV)	Ni^{2+} (%)	Estanhosilicato	Potencial Zeta (mV)	Ni^{2+} (%)
I	$-69,0 \pm 8,6$	$3,5 \pm 0,1$	VI***	$7,4 \pm 3,6$	$< 0,2$
I-Ni²⁺	$5,9 \pm 2,7$		VI-Ni²⁺****	$-17,8 \pm 4,4$	
II	$-34,0 \pm 5,2$	$0,5 \pm 0,1$	VII	$-61,0 \pm 8,1$	$1,1 \pm 0,2$
II-Ni²⁺	$-11,7 \pm 3,8$		VII-Ni²⁺	$-38,5 \pm 4,3$	
III	$-50,1 \pm 5,3$	$3,6 \pm 0,1$	VIII	$-40,3 \pm 6,3$	$0,4 \pm 0,1$
III-Ni²⁺	$-12,4 \pm 5,7$		VIII-Ni²⁺	$-18,6 \pm 3,2$	
IV*	$-44,0 \pm 6,1$	$4,5 \pm 0,1$	IX	$-55,1 \pm 6,9$	$5,9 \pm 0,1$
IV-Ni²⁺**	$-6,5 \pm 2,1$		IX-Ni²⁺	$-15,3 \pm 2,0$	
V	$-51,6 \pm 7,2$	$< 0,2$	X	$-57,6 \pm 6,0$	$6,3 \pm 0,1$
V-Ni²⁺	$-30,2 \pm 6,5$		X-Ni²⁺i	$-17,0 \pm 3,1$	

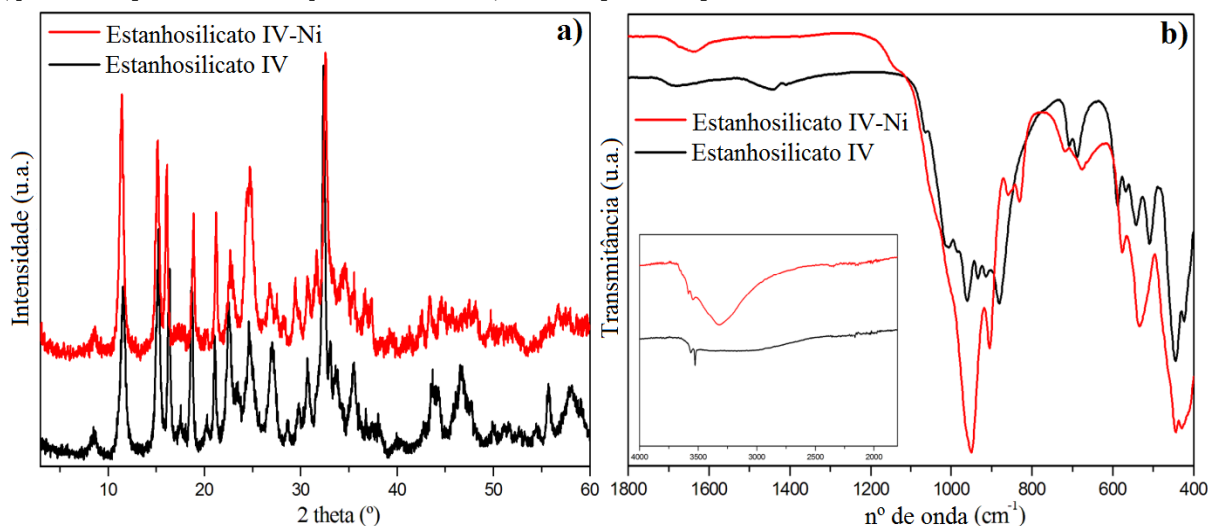
*IV-Enzima: Potencial Zeta = $-53,4 \pm 8,1\text{mV}$

**IV-Ni²⁺-Enzima: Potencial Zeta = $-31,0 \pm 4,7\text{mV}$

***VI-Enzima: Potencial Zeta = $-36,2 \pm 4,2\text{mV}$

****VI-Ni²⁺-Enzima: Potencial Zeta = $-32,2 \pm 6,2\text{mV}$

Figura 74 - Resultados para (a) DRX e (b) FTIR ($400\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ e $1800\text{-}4000\text{cm}^{-1}$) para o estanhosilicato IV (quantidade percentual de níquel = $4,5 \pm 0,1\%$) antes e após os experimentos de troca iônica com Ni^{2+} .

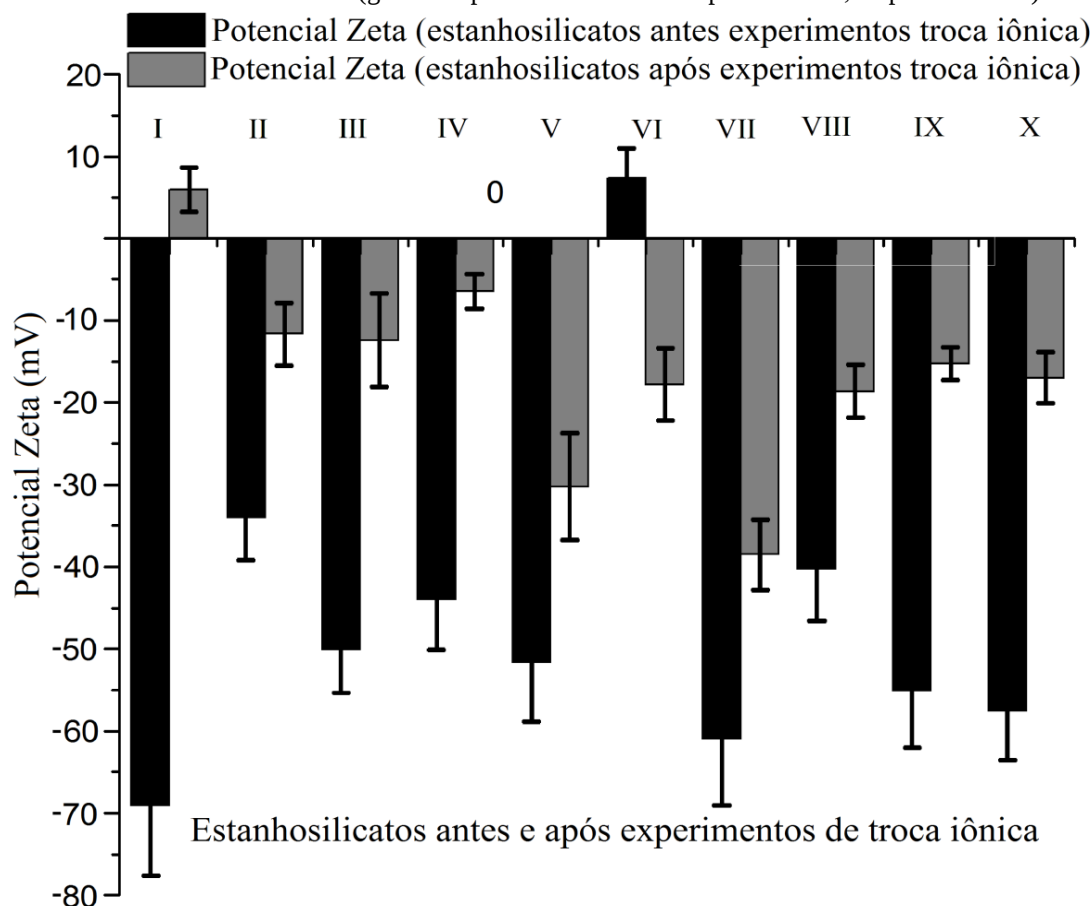


Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Os estanhosilicatos puros e estanhosilicatos- Ni^{2+} foram submetidos à análise de potencial zeta com o objetivo de explicar as possíveis interações entre esses diferentes tipos de suportes e a lipase de *Thermomyces lanuginosus*. Conforme os valores apresentados na tabela 17, mostrados também na figura 75, tem-se que após o processo de troca iônica os estanhosilicatos- Ni^{2+} ficam mais positivamente carregados, enquanto os estanhosilicatos puros são carregados negativamente, com exceção apenas do estanhosilicato VI que apresentou potencial zeta = $7,4 \pm 3,6\text{mV}$. Podemos considerar os exemplos para os estanhosilicatos IV e X, materiais que tiveram altas incorporações de Ni^{2+} : os materiais puros possuem, respectivamente, potencial zeta = $-44,0 \pm 6,1\text{mV}$ e $-57,6 \pm 6,0\text{mV}$, enquanto esses

valores aumentaram para $-6,5 \pm 2,1\text{mV}$ e $-17,0 \pm 3,1\text{mV}$ após os experimentos de troca iônica (estanhosilicatos IV- Ni^{2+} e X- Ni^{2+}). Esses resultados relacionam-se com os altos valores obtidos para imobilização nesses suportes, conforme discutido na próxima seção.

Figura 75 - Comparação entre os valores obtidos para potencial zeta dos estanhosilicatos antes e após os experimentos de troca iônica com Ni^{2+} (gráficos apresentados nas cores preto e cinza, respectivamente).



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

5.2.2. Imobilização enzimática e atividade de hidrólise dos biocatalisadores sintetizados

Nas próximas seções foram apresentados os resultados para imobilização enzimática e atividade de hidrólise dos complexos estanhosilicatos-lipases. A discussão desses resultados foi dividida em três partes: **(1)** resultados para as quantidade de enzimas imobilizadas (seção 5.2.2.1), **(2)** aplicação de técnica de MFA para caracterização do estanhosilicato VI (seção 5.2.2.2) e **(3)** resultados para atividade enzimática dos biocatalisadores (seção 5.2.2.3).

5.2.2.1. Imobilização enzimática e considerações à respeito das interações entre os estanhosilicatos e as lipases de *Thermomyces lanuginosus*

Na tabela 18 e figura 76 foram apresentados os resultados obtidos para **(a)** quantidade de lipase de *Thermomyces lanuginosus* imobilizada nos estanhosilicatos puros e nos materiais após troca iônica com Ni^{2+} e **(b)** atividade enzimática de hidrólise para esses biocatalisadores (complexos estanhosilicatos puros-lipases e estanhosilicatos Ni^{2+} -lipases).

Tabela 18 - Resultados para quantidade de lipase de *Thermomyces lanuginosus* imobilizada nos estanhosilicatos puros e nos materiais após troca iônica com Ni^{2+} . Para cada um dos biocatalisadores sintetizados, também são apresentados os valores obtidos para atividade enzimática em reações de hidrólise.

Estanhosilicato	Imobilização enzimática (%)	Atividade enzimática (U/mg)	Estanhosilicato	Imobilização enzimática (%)	Atividade enzimática (U/mg)
I	$2,8 \pm 0,6$	$2,1 \pm 0,8$	I- Ni^{2+}	$23,5 \pm 2,5$	$30,7 \pm 8,1$
II	$28,0 \pm 10,2$	$2,4 \pm 0,6$	II- Ni^{2+}	$28,8 \pm 9,3$	$32,1 \pm 8,8$
III	$4,2 \pm 1,2$	$2,0 \pm 0,6$	III- Ni^{2+}	$40,2 \pm 6,2$	$34,2 \pm 5,9$
IV	$7,1 \pm 0,9$	$1,0 \pm 0,4$	IV- Ni^{2+}	$33,4 \pm 4,3$	$20,8 \pm 3,4$
V	$41,3 \pm 5,1$	$7,2 \pm 2,8$	V- Ni^{2+}	$38,7 \pm 5,0$	$6,5 \pm 0,6$
VI	$63,4 \pm 10,0$	$52,3 \pm 3,8^*$	VI- Ni^{2+}	$81,9 \pm 5,7$	$42,0 \pm 3,0$
VII	$14,2 \pm 2,3$	$11,8 \pm 5,0$	VII- Ni^{2+}	$18,5 \pm 2,2$	$38,4 \pm 9,7$
VIII	$38,5 \pm 16,4$	$43,0 \pm 7,6^{**}$	VIII- Ni^{2+}	$35,8 \pm 1,7$	$58,0 \pm 3,2$
IX	$5,8 \pm 1,8$	$2,1 \pm 0,8$	IX- Ni^{2+}	$36,4 \pm 3,2$	$23,8 \pm 3,0^{***}$
X	$5,2 \pm 1,9$	$1,6 \pm 0,1$	X- Ni^{2+}	$42,1 \pm 7,4$	$28,2 \pm 2,5^{****}$

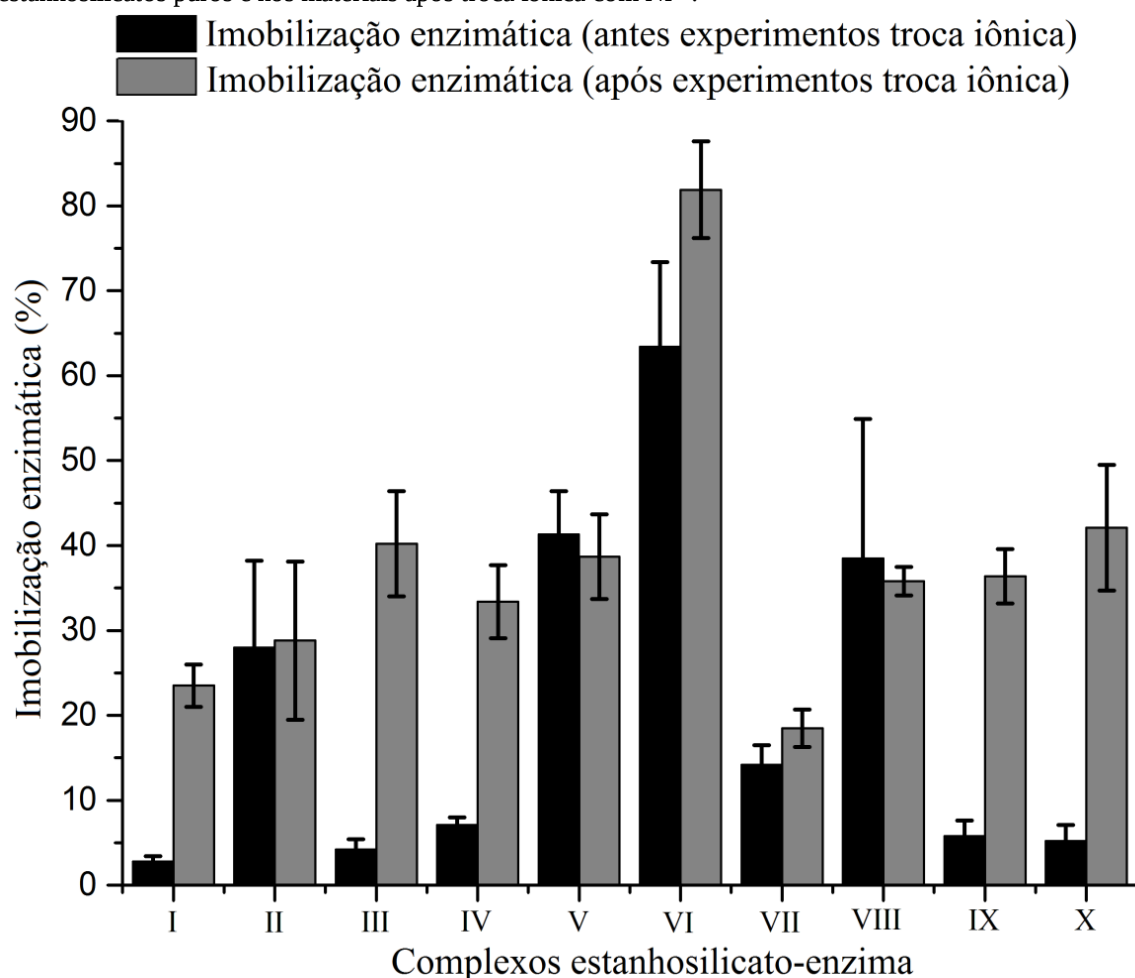
*Atividade de hidrólise: quantidade equivalente de enzima = 118,0 U/mg e estanhosilicato VI/sem enzima = 1,0 U/mg

**Atividade de hidrólise: quantidade equivalente de enzima = 105,0 U/mg e estanhosilicato VIII/sem enzima = 1,2 U/mg

***Atividade de hidrólise: estanhosilicato IX- Ni^{2+} (sem enzima) = 1,6 U/mg

****Atividade de hidrólise: estanhosilicato X- Ni^{2+} (sem enzima) = 2,0 U/mg

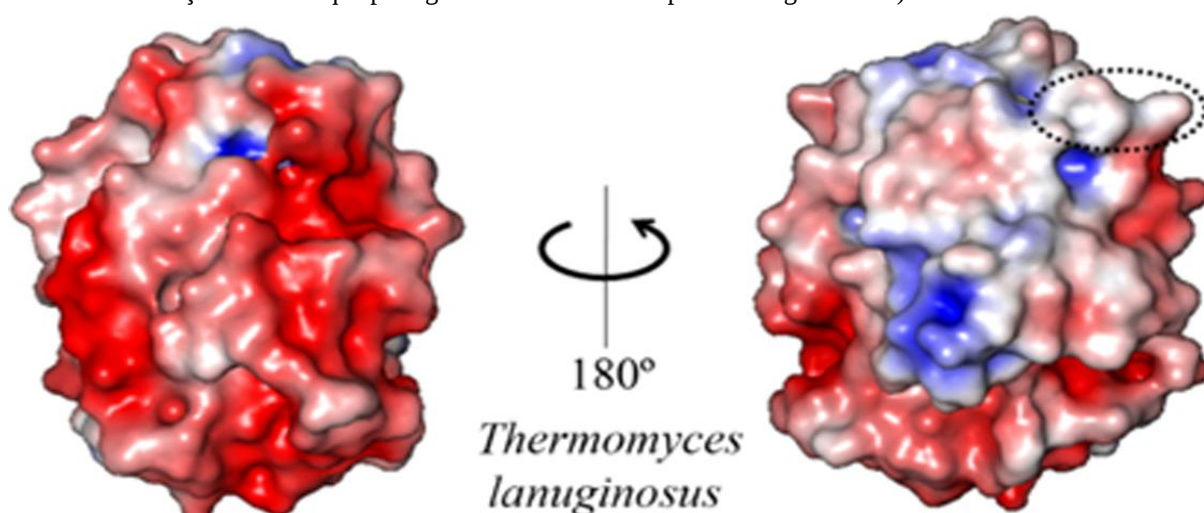
Figura 76 - Comparação entre a quantidade percentual de lipase de *Thermomyces lanuginosus* imobilizada nos estanhosilicatos puros e nos materiais após troca iônica com Ni^{2+} .



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Para uma melhor discussão e compreensão dos resultados obtidos nas reações de imobilização enzimática, algumas considerações foram feitas: o processo de imobilização enzimática nesses suportes sólidos ocorre mediante reações de adsorção física e interações eletrostáticas entre a enzima e os estanhosilicatos utilizados. Nesse sentido, a primeira consideração realizada refere-se às propriedades da lipase de *Thermomyces lanuginosus* utilizada nessas reações. A figura 77 ilustra a distribuição de potencial eletrostático superficial para essa lipase triacilglicerídica, obtida com auxílio do software PYMOL⁵, mediante utilização de dados cristalográficos obtidos no PDB (Protein Data Bank).

Figura 77 - Superfície de potencial eletrostático para a lipase de *Thermomyces lanuginosus*, conforme informações obtidas no *Protein Data Bank* e simulações utilizando o software PYMOL (a elipse tracejada mostra a localização da “lid” que protege o sítio ativo dessa lipase triacilglicerídica).



Fonte - Adaptação do trabalho de Vasconcellos et al., 2015.

A figura 77 mostra que há uma região predominantemente negativa (cor vermelha) enquanto que uma região relativamente neutra (cor branca) e algumas regiões carregadas positivamente (cor azul) são ilustradas no lado inverso da lipase (giro de 180°). Considerando que a imobilização enzimática na superfície desses suportes sólidos ocorre por adsorção física, a carga superficial predominantemente negativa da lipase resulta em uma maior disposição à interação com suportes que apresentem potenciais superficiais positivos. As regiões da lipase carregadas negativamente, que estão próximas ao seu sítio catalítico (destacado em tracejado ao lado direito da figura), podem ser possíveis locais de ligação para os estanhosilicatos com superfícies carregadas positivamente (o sítio catalítico dessa enzima confere uma região neutra no potencial eletrostático da superfície) (MACARIO et al., 2007).

Além das características da lipase de *Thermomyces lanuginosus*, as propriedades físico-químicas dos suportes utilizados são de fundamental importância. Para o caso de zeólitas e/ou materiais microporosos, Vasconcellos et al., (2012) concluíram em seus estudos

⁵DELANO, W. L. The Pymol Molecular Graphics System. DeLano Scientific LLC, San Carlos, CA, USA.

de imobilização da lipase de *Rhizomucor meihei* sobre diferentes suportes zeolíticos, que o método mais adequado de imobilização dessa enzima tem que envolver a região “lid” para promover a ativação do centro catalítico dessa lipase triacilglicerídica. Durante o processo de imobilização, os aminoácidos presentes na região “lid” da lipase possuem um papel importante para ativação e estabilização da enzima imobilizada na sua forma aberta (configuração que expõe o sítio ativo da lipase ao meio reacional). Esses autores também relataram pioneiramente um fenômeno de sinergia entre a lipase de *Rhizomucor meihei* e zeólita gismondina na escala micrométrica, principalmente para zeólitas trocadas com Ni^{2+} .

Vasconcellos et al. (2015) também avaliaram a aplicação de nanozeólitas trocadas com diferentes metais de transição (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+}) para a imobilização da lipase de *Thermomyces lanuginosus* e relataram altas taxas de atividade enzimática e um efeito sinérgico bastante evidenciado para os suportes trocados com Ni^{2+} . Uma possível hipótese para o aumento da atividade enzimática após os experimentos de troca iônica com Ni^{2+} foi associada com a distribuição do potencial eletrostático superficial da lipase de *Thermomyces lanuginosus*. Nesse caso, durante o processo de imobilização, há um comportamento dinâmico das interações de regiões negativas da superfície da enzima com as regiões de cargas positivas presentes na superfície dos suportes, obtidos após troca iônica com Ni^{2+} . Esses resultados indicaram a ocorrência de interações entre os resíduos de ácido aspártico 102 e 158 da lipase de *Thermomyces lanuginosus* (resíduos de aminoácidos próximo da “lid” que contribuem para a maior parte das cargas negativas nessa área) e a superfície do suporte zeolítico carregada positivamente, provocando um deslocamento da abertura da “lid” e permitindo que a tríade catalítica esteja permanentemente exposta ao meio reacional, explicando o efeito sinérgico e alta conversão de óleo de palma refinado (*Elaeis guinensis*) relatada pelos autores. Posteriormente, Wu et al. (2014) também demonstraram a importância do Ni^{2+} para aumento da atividade enzimática de lipases imobilizadas em materiais cerâmicos.

Diante dessas considerações, os resultados apresentados na tabela 18 mostram que há uma baixa quantidade de enzima imobilizada nos estanhosilicatos puros, com exceção dos estanhosilicatos II, V, VI e VIII, que imobilizaram $28,0 \pm 10,2\%$, $41,3 \pm 5,1\%$, $63,4 \pm 10,0\%$ e $38,5 \pm 16,4\%$ das quantidades iniciais de lipase, respectivamente. Esses estanhosilicatos puros apresentaram baixas taxas de imobilização enzimática devido à grande quantidade de grupos negativos Si-O^- nas suas superfícies, sendo que após as reações de troca iônica dos cátions sódio (Na^+) por cátions níquel (Ni^{2+}), há um aumento do potencial eletrostático da superfície desses estanhosilicatos, aumentando a interação com as lipases e resultando em maiores percentuais de imobilização enzimática. Para a maioria dos estanhosilicato- Ni^{2+} ,

ocorreu um aumento expressivo na quantidade de lipase imobilizada (exceção apenas dos estanhosilicatos II, VI e VIII, porém com valores similares aos obtidos para os estanhosilicatos-puros, considerando a margem de erro dos resultados). A ocorrência de maior adsorção de lípases em materiais positivamente carregados é frequentemente discutida na literatura (HE et al., 2007; MIN et al., 2012), entretanto esse aumento devido à presença de Ni^{2+} foi apenas recentemente relatada, conforme discutido anteriormente (VASCONCELLOS et al., 2012; WU et al., 2014; VASCONCELLOS et al., 2015).

Ainda com relação aos resultados apresentados na tabela 18 para imobilização enzimática nos estanhosilicatos puros, os materiais dividem-se em três grupos com relação à suas capacidades de imobilização: **(1)** baixas taxas de imobilização, com valores que variaram entre 2,8% a 14,2% (estanhosilicatos I, III, IV, VII, IX e X), **(2)** média taxas de imobilização, com valores entre 28,0% a 41,3% (estanhosilicatos II, V e VIII) e **(3)** alta taxa de imobilização (imobilização enzimática obtida para o estanhosilicato VI = $63,4 \pm 10,0\%$). Para o estanhosilicato VI, observou-se que sua carga superficial desempenhou um papel importante no processo de imobilização enzimática, visto que esse material apresentou potencial zeta positivo ($7,4 \pm 3,6$ mV) além de possuir propriedades importantes ao processo de imobilização enzimática (MACARIO et al., 2007) tais como alta área superficial, quando comparado aos outros estanhosilicatos ($86,05\text{m}^2/\text{g}$) (conforme resultados apresentados na tabela 7, seção 3.2.1.4.) e baixos tamanhos de partículas (partículas inferiores à 100nm), propriedades que também foram observadas para o estanhosilicato VIII.

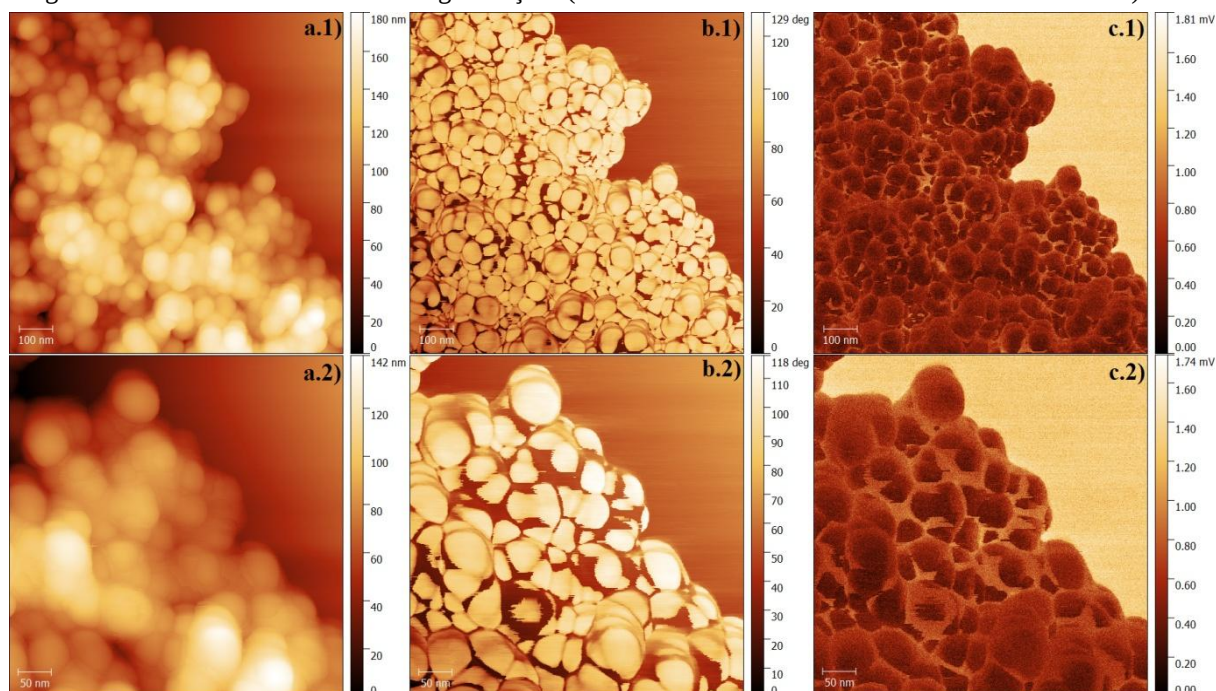
Essas características do estanhosilicato VI motivaram à exploração de técnicas de microscopia de força atômica (MFA) para caracterização desses biocatalisadores (complexos estanhosilicatos-enzimas), resultados que foram apresentados na próxima seção.

5.2.2.2. Microscopia de força atômica (MFA) aplicada à caracterização de complexos estanhosilicato-enzimas: estudo para o estanhosilicato VI

Considerando os resultados obtidos para imobilização enzimática apresentados na seção anterior, o estanhosilicato VI-puro e o complexo estanhosilicato VI-puro-lípase foram submetidos à análise superficial por microscopia de força atômica (MFA). Os resultados obtidos são apresentados nas figuras 78 e 79. Nas imagens por contraste de fase (figuras 78b1-b2) para o estanhosilicato-puro, observou-se que não há diferença de contraste superficial das partículas, diferentemente do resultado mostrado para a condutividade superficial, apresentado nas figuras 78c1-c2 e obtidas pela técnica de Scanning Capacitance Microscopy (SCM): nessa análise, o contraste na imagem é obtido devido à uma carga

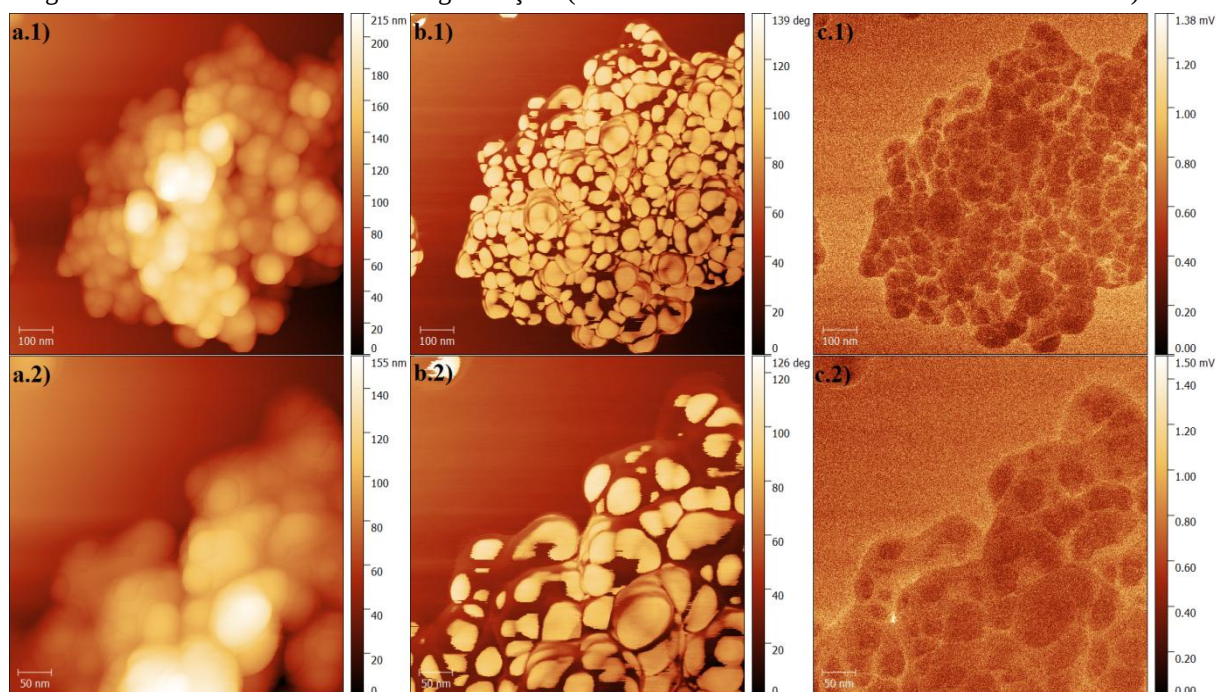
superficial induzida como resposta à uma tensão elétrica aplicada pelo cristal piezoelétrico do microscópio de força atômica. Na imagem obtida para o estanhosilicato VI-puro fica evidente que tratam-se de superfícies (partículas e porta amostra) com diferentes cargas superficiais.

Figura 78 - Resultados para análise de microscopia de força atômica para o estanhosilicato VI-puro: **(a)** imagem de contraste por amplitude, **(b)** imagem de contraste por fase e **(c)** condutividade superficial do material. As imagens foram obtidas em diferentes magnificações (índices 1: escala = 100nm e índice 2: escala = 50nm).



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 79 - Resultados para microscopia de força atômica do complexo estanhosilicato VI-puro-lípase: **(a)** imagem de contraste por amplitude, **(b)** imagem de contraste por fase e **(c)** condutividade superficial. As imagens foram obtidas em diferentes magnificações (índices 1: escala = 100nm e índice 2: escala = 50nm).



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

A presença das lipases altera completamente esse resultado, como pode ser observado nas figuras 79c1-c2: praticamente não há diferença entre a condutividade superficial do complexo estanhosilicato VI-puro-lipases e o porta amostra, ou seja, enquanto na análise do estanhosilicato VI-puro esse mesmo porta amostra comportava-se como uma superfície isolante, nas análises do complexo estanhosilicato VI-puro-lípase esse porta amostra induz à geração de uma carga superficial, comportando-se da mesma forma que as partículas analisadas. **Assim, a única explicação para esse fato é que as enzimas estão imobilizadas na superfície do complexo estanhosilicato VI-puro-lipases e uma parte dessas enzimas está depositada na superfície do porta amostra utilizado nas análises.** Essa hipótese é aceitável considerando que as amostras foram submetidas à um processo de sonicação (temperatura ambiente, tempo = 15min, potência = 64W) antes de sua colocação no suporte para as análises por microscopia de força atômica. Dessa forma, nesse procedimento uma parte das enzimas presentes no complexo estanhosilicato VI-puro-lipases pode ter sido retirada do estanhosilicato e depositada no porta amostra, resultando nas figuras 79c1-c2.

5.2.2.3. Atividade enzimática de hidrólise dos biocatalisadores sintetizados

Os resultados obtidos para atividade enzimática hidrolítica dos complexos estanhosilicatos-puros-lipases e estanhosilicatos-Ni²⁺-lipases, apresentados na tabela 15, permitem fazer algumas considerações à respeito desses biocatalisadores:

(1) A atividade enzimática dos complexos estanhosilicatos-Ni²⁺-lipases aumentou consideravelmente quando comparados aos resultados obtidos para os complexos estanhosilicatos-puros-lipases, com exceção apenas do estanhosilicato VI, que teve uma redução de $52,3 \pm 3,8\text{U/mg}$ para $42,0 \pm 3,0\text{U/mg}$ na atividade enzimática após troca iônica com Ni²⁺ (a quantidade de Ni²⁺ incorporada nesse material foi baixa = $< 0,2\%$).

(2) Os complexos estanhosilicatos puros-lipases não foram efetivos para reação de hidrólise de óleo de soja (*Glycine max*), mostrando que o Ni²⁺ é determinandte não apenas para aumentar a quantidade de enzima imobilizada, mas também na mudança conformacional das lipases favorecendo sua atividade catalítica, conforme relatado por Vasconcellos et al., (2015). A exceção novamente são os complexos estanhosilicatos VI e VIII-puros-lipases, com destaque para os resultados do complexo estanhosilicato-VI-puro-lípase = $52,3 \pm 3,8\text{U/mg}$. Dessa forma, para esse material, há uma boa correlação entre potencial zeta (valor positivo para o estanhosilicato-puro = $7,4 \pm 3,6\text{ mV}$), alta taxa de imobilização enzimática e atividade enzimática hidrolítica, indepedente da presença de Ni²⁺. Essa correlação não ocorre para o estanhosilicato VIII-puro, visto que possui potencial zeta negativo = $- 40,3 \pm 6,3\text{ mV}$. Esses

resultados devem-se ao fato de que a imobilização enzimática e a atividade enzimática são altamente dependentes, não apenas do potencial de superfície do suporte sólido, como também de suas propriedades físico-químicas, conforme observado por Macario et al., (2007) para estudo de zeólitas aplicadas como suportes inorgânicos para imobilização enzimática.

(3) a aplicação do estanhosilicato VI-puro (sem ser submetido à imobilização enzimática) em uma reação de hidrólise resultou em uma atividade = 1,0U/mg (valor calculado da mesma forma como foi realizado para os biocatalisadores, lembrando que esse material não possui nenhuma atividade de transesterificação via catálise heterogênea, conforme resultados apresentados no capítulo anterior) enquanto que a atividade enzimática hidrolítica para o complexo estanhosilicato-VI-puro-lípase = $52,3 \pm 3,8$ U/mg. Assim, apesar da quantidade equivalente de enzima imobilizada nesse suporte, utilizada em sua forma livre, apresentar atividade hidrolítica = 118,0U/mg, a vantagem desse procedimento de imobilização está na possibilidade de reutilização desse biocatalisador por vários ciclos de reação catalítica.

5.2.3. Reações de transesterificação enzimática para conversão de óleo refinado de palma (*Elaeis guineensis*) em ésteres etílicos utilizando os biocatalisadores sintetizados

Devido à alta atividade enzimática apresentada para reações de hidrólise, os complexos estanhosilicatos- Ni^{2+} -lipases foram utilizados em reações de transesterificação enzimática de óleo de palma (*Elaeis guineensis*) refinado via rota etílica. Os resultados obtidos para essas reações catalíticas foram apresentados na tabela 19 e figura 80:

Tabela 19 - Resultados para transesterificação de óleo de palma (*Elaeis guineensis*) refinado utilizando os biocatalisadores obtidos após experimentos de troca iônica com Ni^{2+} (condições experimentais de transesterificação: temperatura = $40 \pm 2^\circ\text{C}$, tempo de reação = 48h, razão molar óleo:álcool = 1:4, quantidade de catalisador = 5% referente à massa de óleo).

Biocatalisador	Ester etílico (wt.%)	Biocatalisador	Ester etílico (wt.%)
I- Ni^{2+} -Lipase	69,6	VI- Ni^{2+} -Lipase	39,9*
II- Ni^{2+} -Lipase	63,3***	VII- Ni^{2+} -Lipase	40,9
III- Ni^{2+} -Lipase	62,3	VIII- Ni^{2+} -Lipase	38,5**
IV- Ni^{2+} -Lipase	44,6	IX- Ni^{2+} -Lipase	44,5
V- Ni^{2+} -Lipase	35,0	X- Ni^{2+} -Lipase	42,5

*Produção de ésteres metílicos para o biocatalisador estanhosilicato-VI-puro-lípase = 40,2wt.%

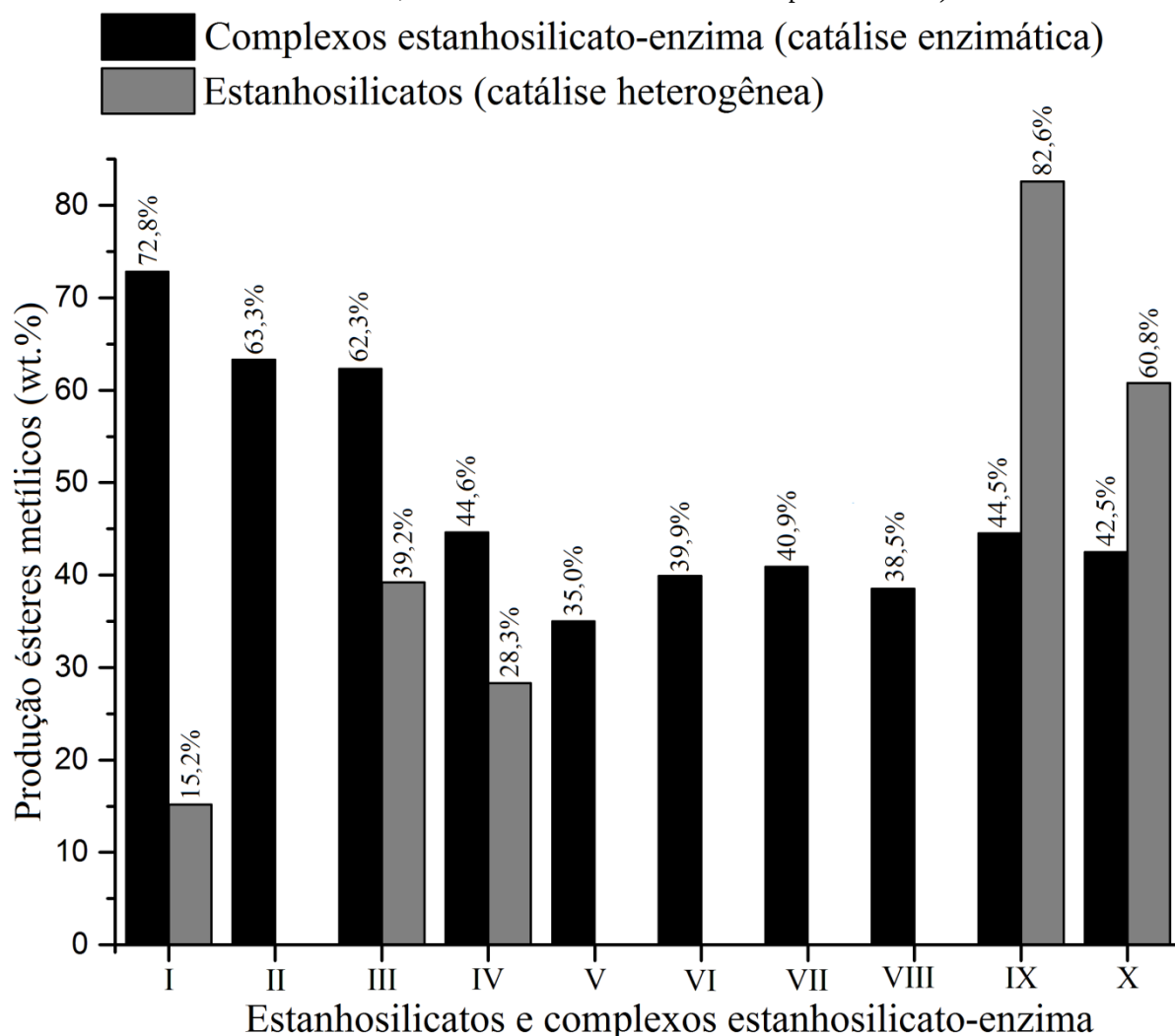
**Produção de ésteres metílicos para o biocatalisador estanhosilicato-VIII-puro-lípase = 38,4wt.%

***Produção de ésteres metílicos utilizando quantidade equivalente de enzima livre (não-imobilizada) = 25,5wt.%

Considerando os resultados obtidos para produção de ésteres etílicos mediante reações de catálise enzimática, mostrados na figura 80, os estanhosilicatos que apresentaram as menores atividades catalíticas nas reações de transesterificação via catálise heterogênea

(estanhosilicatos II, V, VI, VII e VIII conforme resultados apresentados no capítulo anterior) foram os materiais que apresentaram as maiores produções de ésteres etílicos via catálise enzimática, principalmente considerando que esses materiais tiveram as menores taxas de troca iônica. Dessa forma, trata-se de um resultado interessante quando consideramos as diferentes especificidades e possibilidades de aplicação de cada catalisador heterogêneo e biocatalisador (complexo estanhosilicato-enzima) em diferentes tipos de reação catalítica.

Figura 80 - Comparação entre os valores obtidos para produção de ésteres etílicos mediante transesterificação de óleo de palma (*Elaeis guineensis*) refinado utilizando reações de catálise enzimática (os biocatalisadores utilizados foram os complexos estanhosilicatos-Ni²⁺-lipases) e catálise heterogênea (catalisadores heterogêneos foram os estanhosilicatos sintetizados, conforme resultados descritos no capítulo anterior).



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O principal objetivo dessa tese de doutoramento foi o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos para serem aplicados na produção de biocombustíveis, especificamente a síntese de biodiesel (ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos) utilizando diferentes matérias-primas, pesquisa que adquire importância principalmente considerando a potencialidade de aplicação desses materiais como uma alternativa aos catalisadores homogêneos predominantemente utilizados nas indústrias nacionais. Para que esse objetivo principal pudesse ser atingido, ao longo da trajetória realizada nesse trabalho foram encontrados desafios que resultaram na formulação de objetivos específicos, não menos importantes que a motivação que direcionou a realização dessa pesquisa. Entre esses objetivos, o envolvimento com sofisticadas técnicas para caracterização físico-química desses materiais adquiriu grande destaque. A espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação em torno do ângulo mágico foi uma dessas técnicas escolhidas, resultando **na realização do estágio de doutoramento-sanduiche no Bundesanstalt Für Materialforschung Und Prüfung (Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin - Germany) sob orientação e supervisão do professor Dr. Christian Jäger**, uma interessante experiência pessoal e profissional que contribui significativamente para a construção do trabalho apresentado nesse tese de doutoramento. Como pôde ser observado ao longo da leitura desse trabalho de pesquisa, **a apresentação e discussão dos resultados foi feita de maneira que informações que mereceram destaque foram diferenciadas ao longo dos capítulos**, no intuito que as conclusões gerais do trabalho pudessem ser formuladas de maneira mais simples e sistemática. Essas conclusões foram divididas em duas partes:

6.1. Conclusões e considerações quanto à síntese e caracterização dos estanhosilicatos

Foram sintetizados estanhosilicatos utilizando-se diferentes condições reacionais. Variações na fonte de estanho não exerceram influência significativa na estrutura dos materiais, com exceção da utilização da composição de gel = $1\text{Na}_2\text{O}:\text{SnO}_2:10\text{SiO}_2:80\text{H}_2\text{O}$, sendo que a síntese dos estanhosilicatos utilizando-se Sn^{2+} e Sn^{4+} resultou em materiais completamente diferentes. Para as outras composições químicas utilizadas no preparo do gel de síntese dos estanhosilicatos, houve oxidação do Sn^{2+} para Sn^{4+} durante a cristalização dos materiais sem alterações significativas nas estruturas obtidas, fato evidenciado pela análise dos resultados para os experimentos de ^{119}Sn MAS NMR. A composição molar do gel, principalmente a alteração nas frações de Na_2O e SiO_2 , utilizada na sínteses é um parâmetro que está diretamente relacionado com a organização estrutural dos estanhosilicatos obtidos;

Os experimentos de REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR foram aplicados com sucesso para estudo estrutural de um dos estanhosilicatos (material apresentou intenso sinal de polarização cruzada nos experimentos de ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR, além de tratar-se de uma amostra com estrutura cristalográfica relatada na literatura, possibilitando que sejam obtidas informações à respeito de suas distâncias interatômicas). Foram obtidas excelentes relações entre os resultados experimentais e as simulações realizadas utilizando o software SIMPSON, principalmente por terem sido consideradas interações entre sistemas de diferentes spins (sistemas SI = dois-spins isolados e SI₂ = sistemas de três-spins) e as baixas abundâncias naturais dos isótopos de ^{29}Si e ^{119}Sn para interpretação dos resultados obtidos.

6.2. Conclusões e considerações quanto à aplicação dos estanhosilicatos como catalisadores heterogêneos para produção de biocombustíveis

Os estanhosilicatos apresentaram alta atividade catalítica para transesterificação de triacilglicerídeos oriundos de diferentes matérias-primas refinadas, principalmente considerando o fato de que foram utilizadas condições reacionais com parâmetros similares aos utilizados em escala industrial, porém com a aplicação de catalisadores homogêneos básicos. Essa alta atividade catalítica pode estar associada ao fato de que os estanhosilicatos sintetizados atuariam como catalisadores heterogêneos básicos devido à suas altas concentrações de sódio, especificamente como resultado da formação de diferentes espécies poliméricas (silicatos de sódio, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ e/ou estanatos de sódio, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SnO}_2$);

Embora os catalisadores não foram específicos para reações de esterificação de ácidos graxos, estanhosilicato que apresentou os melhores resultados para transesterificação também mostrou potencialidade para sua aplicação catalítica utilizando-se matérias-primas residuais, com destaque para rendimentos de ésteres metílicos de 99,0wt.% e 91,2wt.% em conversões de óleos residuais de soja e palma, assim como conversões de 86,8wt.% e 76,5wt.% de gorduras residuais de indústrias processadoras de peixes e frangos, respectivamente;

Foram obtidos resultados satisfatórios e promissores nos experimentos de reutilização devido à um procedimento de calcinação que antecedeu as reações catalíticas, sem alterações significativas na estrutura cristalográfica do catalisador heterogêneo utilizado;

Os estanhosilicatos que apresentaram as menores atividades catalíticas na transesterificação por catálise heterogênea foram os materiais que apresentaram os melhores resultados via catálise enzimática (reações de hidrólise e transesterificação de triacilglicerídeos), configurando-se como um resultado interessante considerando as especificidades e diferentes possibilidades de aplicação desses catalisadores heterogêneos.

PERSPECTIVAS FUTURAS

7.1. Perspectivas futuras quanto à síntese e caracterização de estanhosilicatos

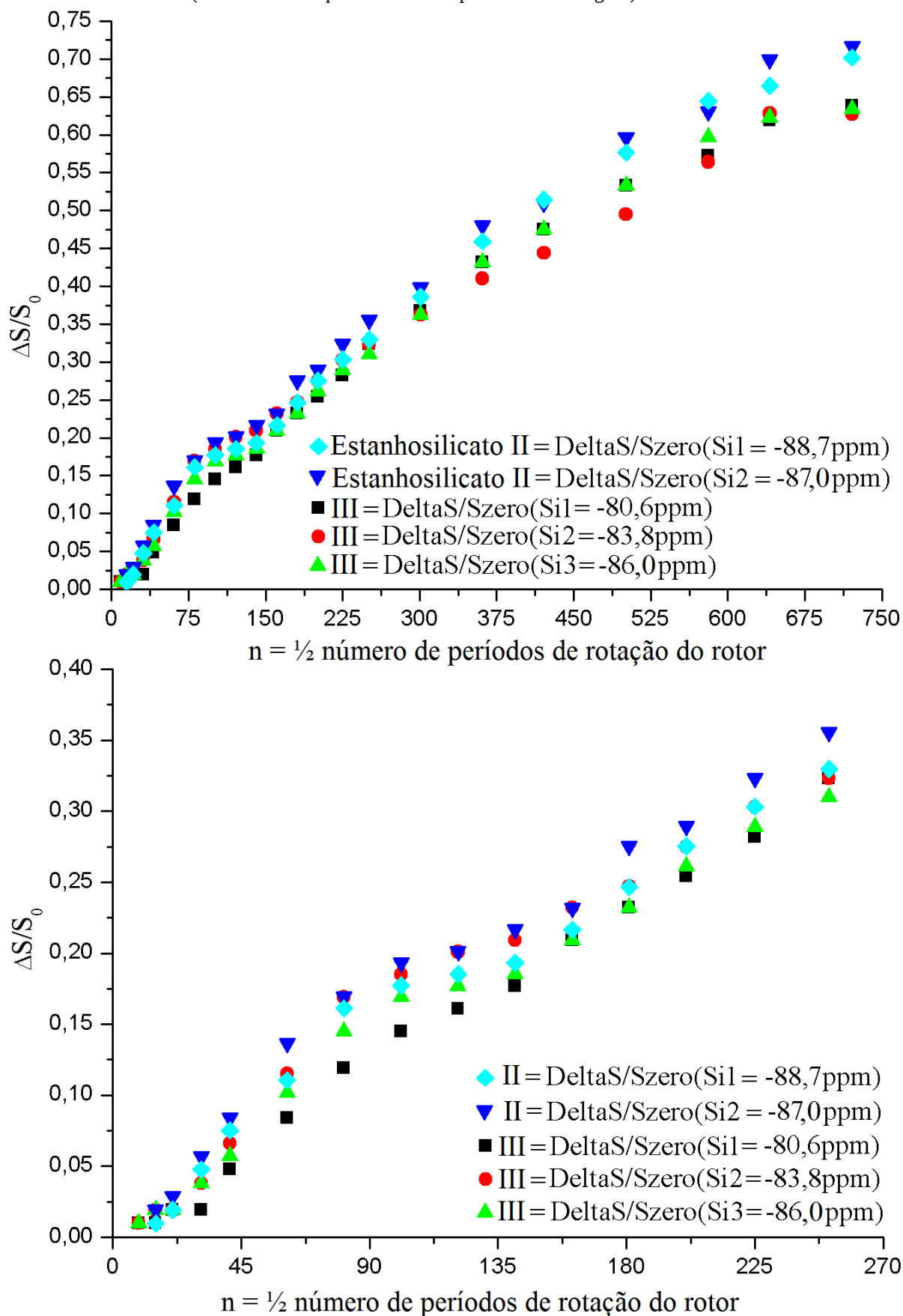
Nessa parte foram apresentados alguns resultados preliminares quanto às perspectivas futuras de continuação do trabalho iniciado nessa tese de doutoramento. Essas perspectivas dividem-se em três partes: **(1)** perspectivas com relação à utilização da técnica de RMN no estado sólido com rotação em torno do ângulo mágico (MAS NMR) para caracterização de estanhosilicatos, principalmente experimentos de correlação heteronuclear entre os núcleos de ^{29}Si - ^{119}Sn . Alguns resultados preliminares são apresentados na seção 7.1.1.; **(2)** perspectivas com relação à síntese de novos estanhosilicatos microporosos e estudos de estabilidade térmica dos materiais descritos nesse tese de doutoramento. Resultados preliminares quanto à essas perspectivas são apresentados na seção 7.1.2.; **(3)** perspectivas quanto à aplicação de estanhosilicatos como catalisadores heterogêneos para produção de biocombustíveis (seção 7.1.3.). Considerando que tratam-se de estudos preliminares, não houve a pretensão de uma discussão aprofundada dos resultados apresentados nesse capítulo da tese de doutoramento.

7.1.1. Experimentos de correlação heteronuclear ^{29}Si - ^{119}Sn pela técnica de REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR: estudo para o estanhosilicato III

Nas figuras 81-83 foram apresentados resultados preliminares para experimentos de ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR NMR, aplicado ao estanhosilicato III. Esse material foi submetido à realização desses experimentos devido aos resultados obtidos nas análises de polarização cruzada (CPMAS), conforme resultados discutidos na seção 3.2.3.2. Não foi possível uma análise detalhada quanto simulações dos resultados, visto que esse estanhosilicato não possui estrutura cristalográfica conhecida (também não foi obtida nessa tese de doutoramento).

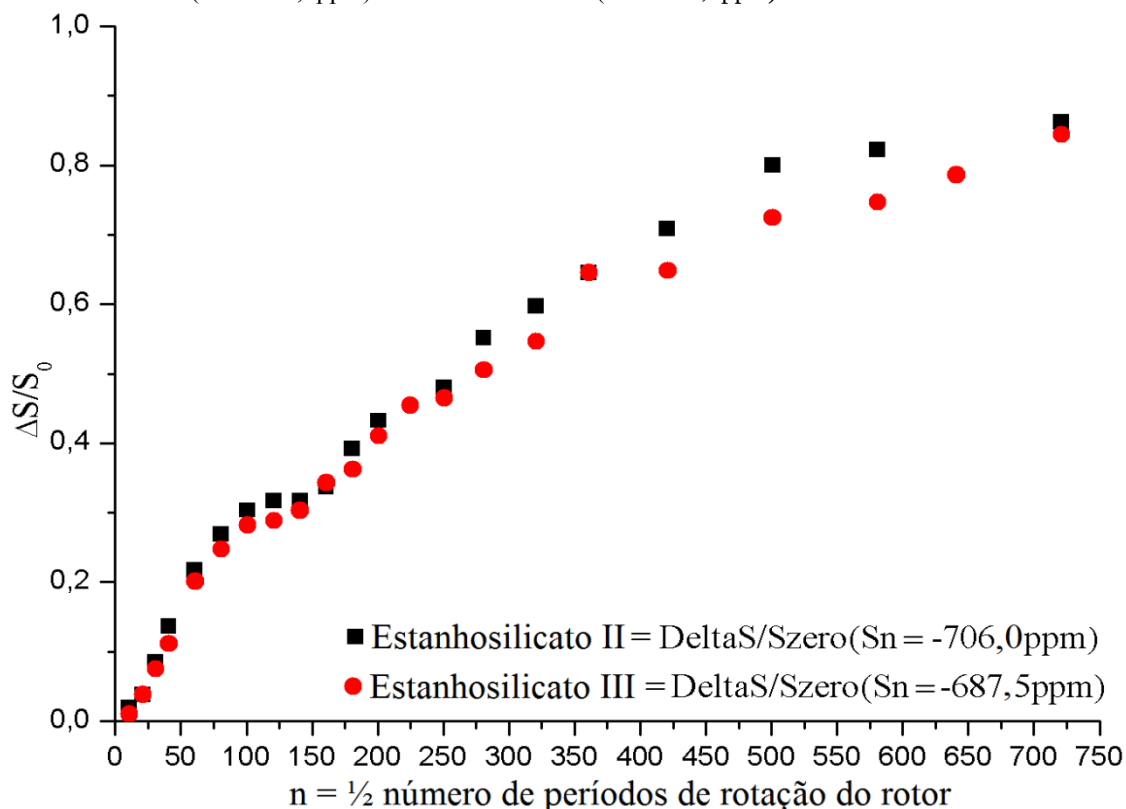
Embora esse material apresente uma estrutura diferente do estanhosilicato II, algumas características comuns foram observadas: **(1)** as intensidades obtidas para essas curvas são similares às observadas para o estanhosilicato II, como podem ser observados nos resultados mostrados na figura 81 (comparação dos resultados obtidos para REDOR NMR referente aos sítios de ^{29}Si dos estanhosilicatos II e III) e figura 82 (comparação dos resultados obtidos para REDOR NMR referente ao sítio de ^{119}Sn dos estanhosilicatos II e III). Na figura 83 foram apresentados os resultados experimentais obtidos para os três sítios de silício e para o sítio de estanho desse material (Si1 = -80,6ppm; Si2 = -83,8ppm; Si3 = -86,0ppm e Sn = -687,5ppm); **(2)** apesar de apresentarem estruturas diferentes, esses resultados podem ser utilizados para confirmação de uma possível estrutura proposta futuramente para esse estanhosilicato.

Figura 81 - Resultados para os experimentos de ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR NMR, referente aos sítios de silício, dos estanhosilicatos II e III (deslocamentos químicos foram apresentados na figura).



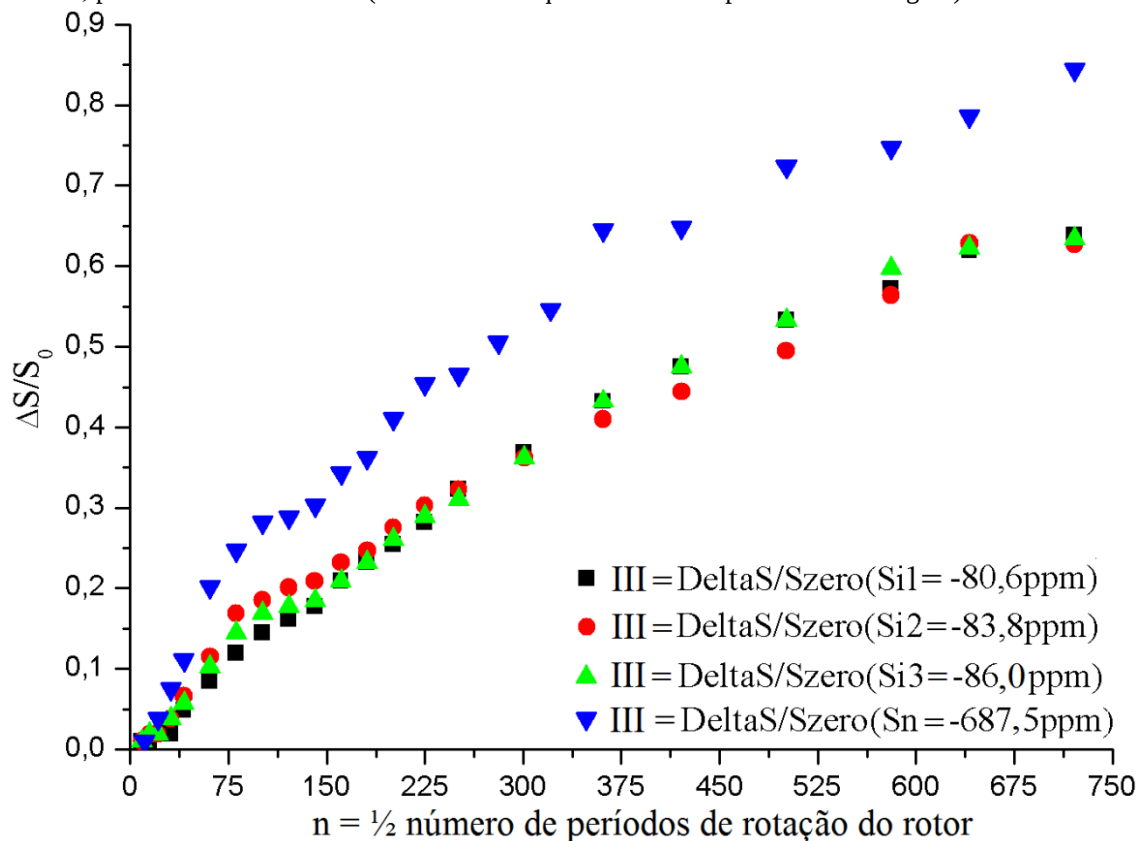
Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 82 - Resultados para os experimentos de ^{29}Si - ^{119}Sn REDOR NMR, referente ao sítio de estanho, para o estanhosilicato II ($\delta = -706,0\text{ppm}$) e estanhosilicato III ($\delta = -687,5\text{ppm}$).



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 83 - Resultados obtidos para os experimentos de ^{119}Sn - ^{29}Si REDOR NMR, referente aos sítios de silício e estanho, para o estanhosilicato III (deslocamentos químicos foram apresentados na figura).

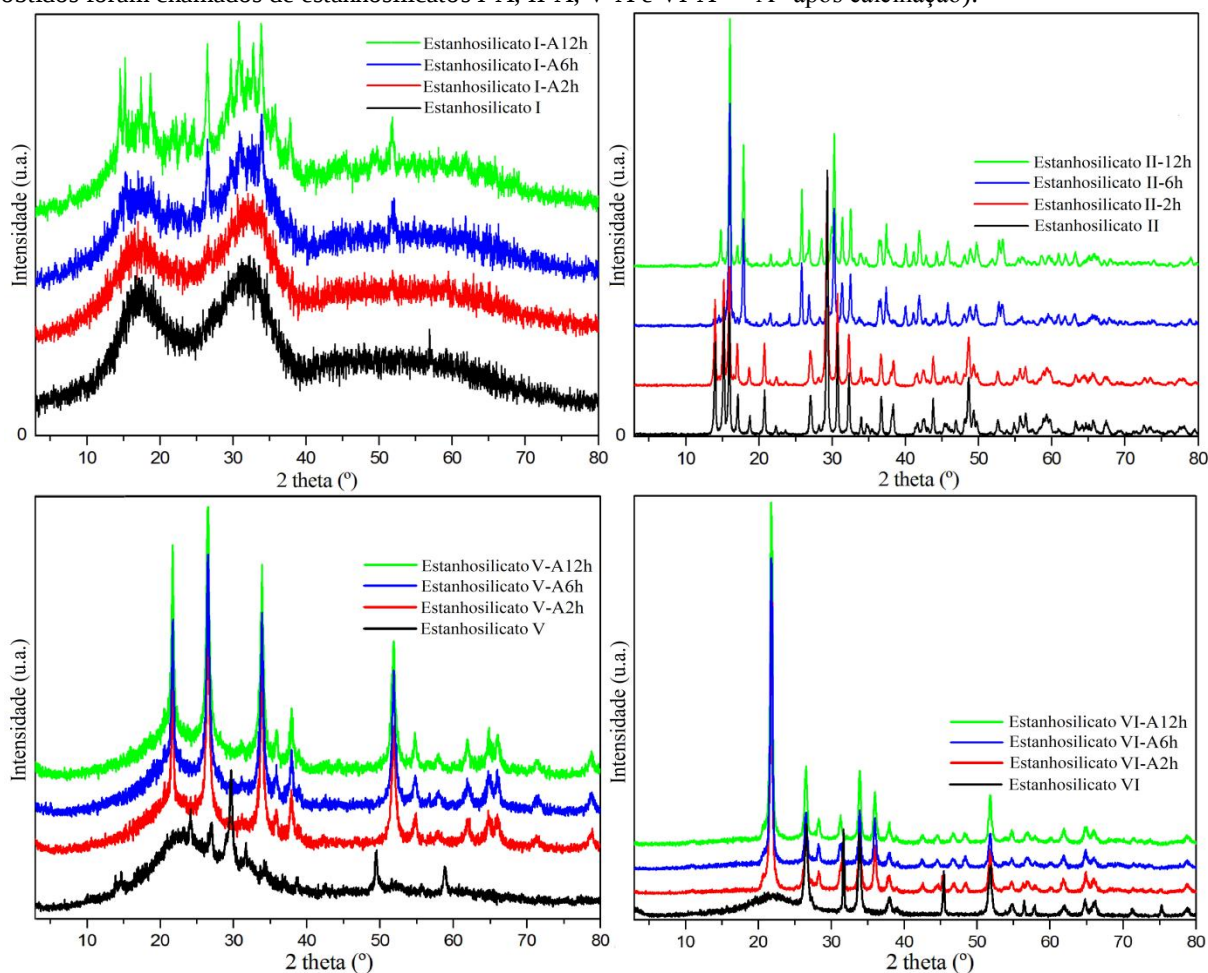


Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

7.1.2. Estudo de propriedades de estabilidade térmica dos estanhosilicatos

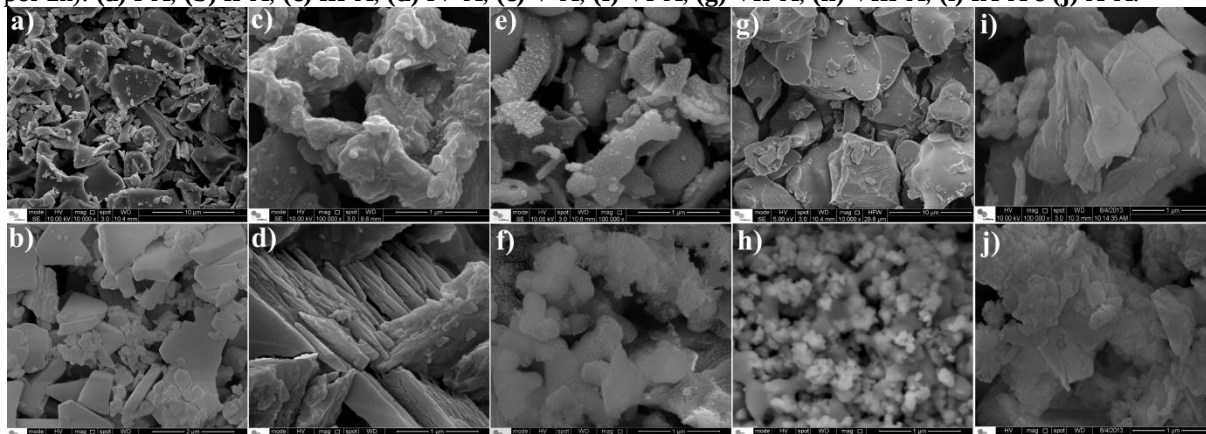
Considerando as propriedades de estabilidade térmica que materiais com estruturas cristalográficas mistas apresentam, foram realizados experimentos para avaliar essa característica dos estanhosilicatos: **todos os materiais sintetizados foram submetidos à procedimento de calcinação, temperatura = 900°C e tempos de reação = 2h, 6h e 12h (taxa de aquecimento = 2°C/min, atmosfera = ar).** Os estanhosilicatos I, II, VII e VIII mantiveram suas estruturas inalteradas após a realização desse procedimento, enquanto que ocorreram alterações estruturais para os estanhosilicatos V e VI, conforme resultados obtidos para as análises de DRX mostradas na figura 84. As mudanças mais significativas podem ser observadas nas reflexões de Bragg em $2\theta = 21,7^\circ$; $26,6^\circ$; $33,8^\circ$; $37,9^\circ$ e $51,8^\circ$ para o estanhosilicato V-A (material obtido após calcinação do estanhosilicato V, utilizando temperatura = 900°C por 2h) além do aumento na intensidade do pico em $2\theta = 21,7^\circ$ para o estanhosilicato VI-A. Houveram alterações nas morfologias de praticamente todos os estanhosilicatos obtidos após calcinação, conforme resultados mostrados na figura 85.

Figura 84 - Padrão de DRX dos estanhosilicatos I, II, V e VI antes e após serem submetidos aos experimentos de calcinação (atmosfera = ar, temperatura = 900°C) por diferentes tempos de reação = 2h, 6h e 12h (materiais obtidos foram chamados de estanhosilicatos I-A, II-A, V-A e VI-A = “A” após calcinação).



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

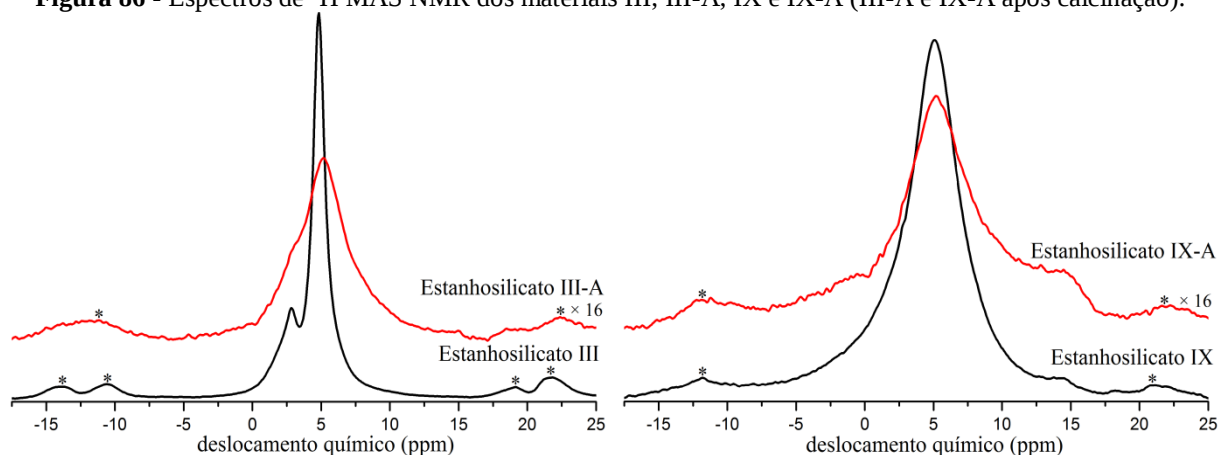
Figura 85 - Resultados para microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos estanhosilicatos obtidos após realização do estudo de estabilidade térmica (estanhosilicatos submetidos à procedimentos de calcinação, 900°C por 2h): (a) I-A, (b) II-A, (c) III-A, (d) IV-A, (e) V-A, (f) VI-A, (g) VII-A, (h) VIII-A, (i) IX-A e (j) X-A.



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Além das alterações observadas para os estanhosilicatos V-A e VI-A, destacaram-se os resultados para os estanhosilicatos III-A, IV-A, IX-A e X-A, obtidos após os experimentos de calcinação dos materiais III, IV, IX e X: devido à eliminação de moléculas de água estruturais (alteração nos resultados de ^1H MAS NMR, conforme reduções na intensidade dos espectros para os estanhosilicatos III e IX, mostradas na figura 86) e possível condensação de grupos silanóis, diferentes estanhosilicatos foram obtidos, principalmente os materiais IX-A e X-A.

Figura 86 - Espectros de ^1H MAS NMR dos materiais III, III-A, IX e IX-A (III-A e IX-A após calcinação).

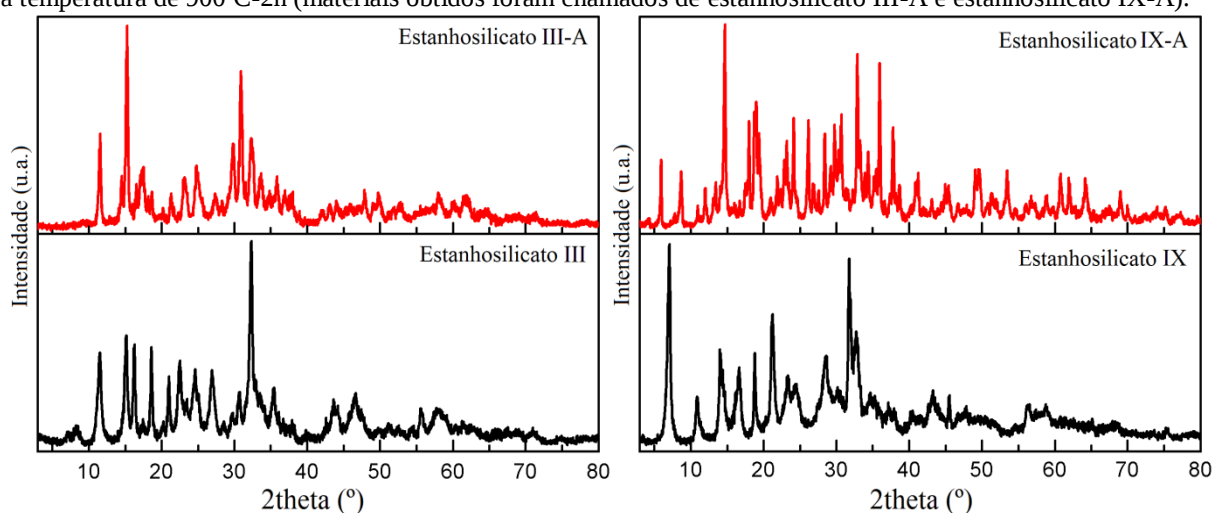


Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Os resultados para as análises de DRX, ^{29}Si MAS NMR dos estanhosilicatos III, III-A, IX e IX-A foram mostrados nas figuras 87 e 88, além dos resultados para morfologia, obtidos pelas técnicas de MEV e MET-HR, dos estanhosilicatos IX e IX-A mostrados nas figuras 89 e 90. Apesar de trabalhos relatarem a obtenção de estanhosilicatos por reações à altas pressões e temperaturas (LIN et al., 2003; LO, LII, 2005; LIAO et al., 2005), os materiais relatados na literatura são diferentes dos estanhosilicatos descritos nessa seção, principalmente os estanhosilicatos IX-A e X-A. Para os estanhosilicatos IX e X, ocorreu uma grande alteração

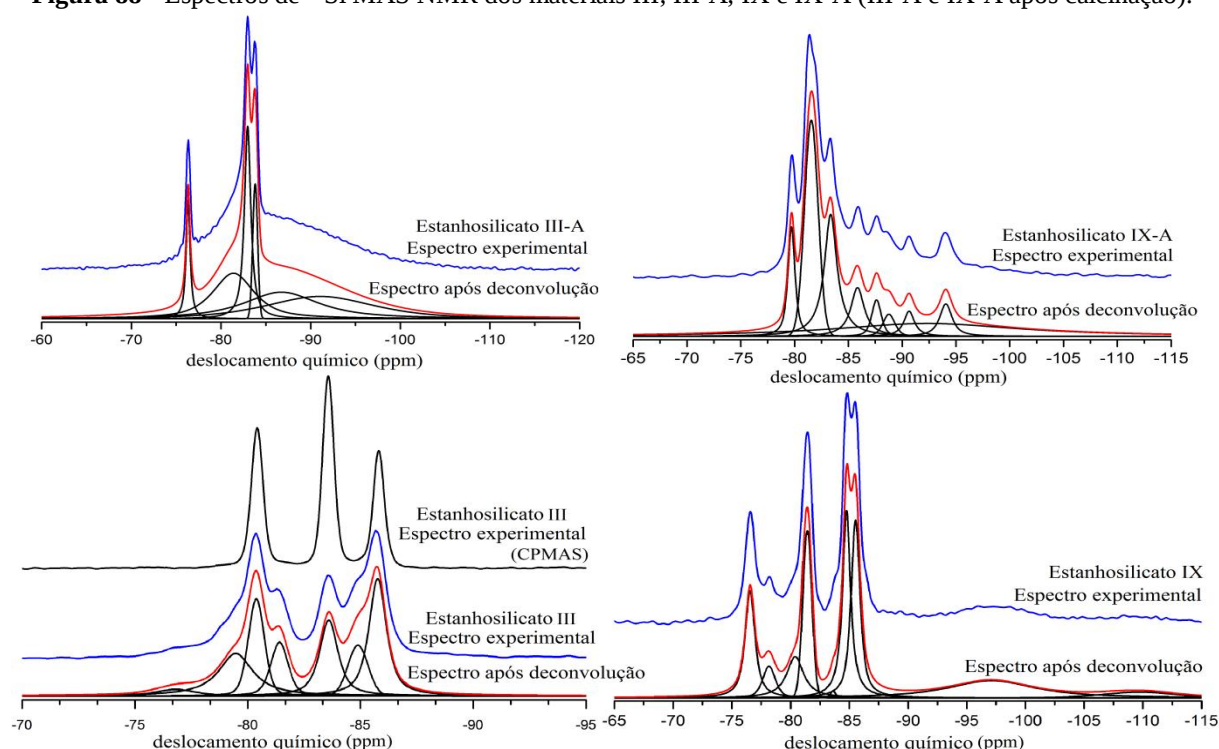
no padrão de DRX, conforme pode ser observado na figura 87 (estanhosilicatos IX-A e X-A consistem de materiais cristalinos, obtidos mediante calcinação dos estanhosilicatos IX e X, caracterizados como materiais com estruturas lamelares) enquanto que a calcinação dos estanhosilicatos III e IV resultou em materiais com menor cristalinidade (estanhosilicato III-A e IV-A, respectivamente). Os resultados obtidos para ^{29}Si MAS NMR, mostrados na figura 88, corroboram essa afirmação: o estanhosilicato III-A (assim como observado para o material IV-A) apresentou diferente espectro comparado ao estanhosilicato III, principalmente ressonâncias em aproximadamente -90,0ppm, características do ^{29}Si em fase amorfa.

Figura 87 - Padrão de DRX dos estanhosilicatos III e IX após serem submetidos à calcinação em atmosfera = ar à temperatura de 900°C-2h (materiais obtidos foram chamados de estanhosilicato III-A e estanhosilicato IX-A).

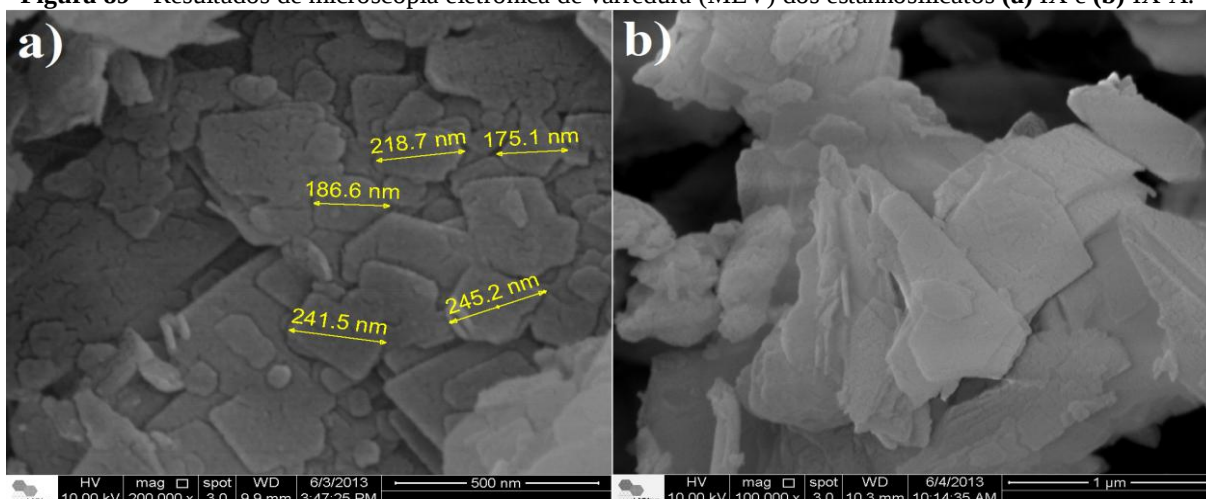


Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

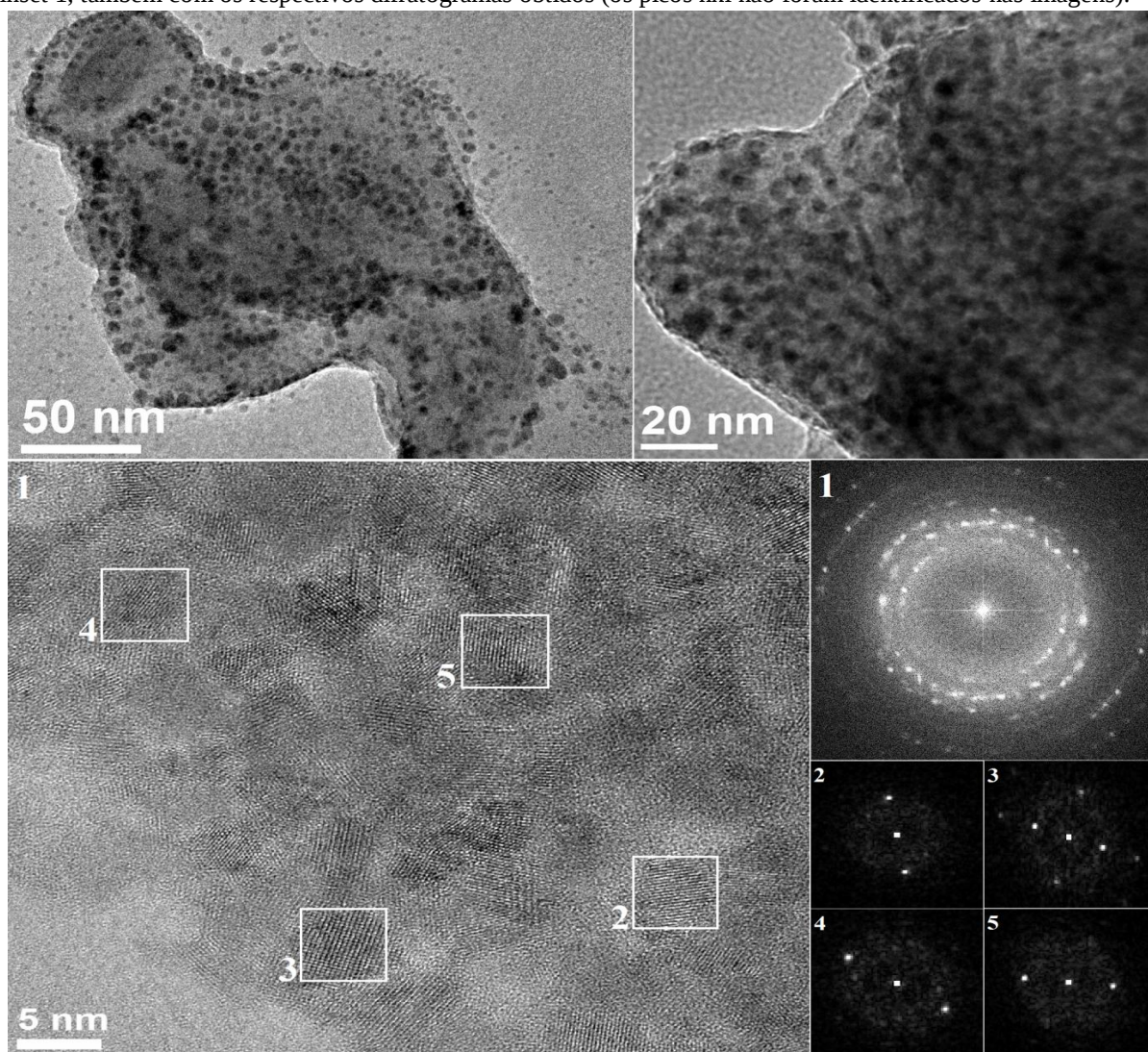
Figura 88 - Espectros de ^{29}Si MAS NMR dos materiais III, III-A, IX e IX-A (III-A e IX-A após calcinação).



Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 89 - Resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos estanhosilicatos **(a)** IX e **(b)** IX-A.

Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 90 - Resultados obtidos para o estanhosilicato IX-A por microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (MET-HR) utilizando diferentes magnificações: trata-se de um resultado característico de um material policristalino, conforme difratograma mostrado no inset 1, obtido mediante transformada de Fourier da imagem apresentada também no inset 1; nos insets 2, 3, 4 e 5 são mostradas ampliações de quatro regiões apresentadas no inset 1, também com os respectivos difratogramas obtidos (os picos hkl não foram identificados nas imagens).

Fonte - Elaboração do autor deste trabalho.

7.1.3. Aplicação de estanhosilicatos como catalisadores heterogêneos e biocatalisadores (complexos estanhosilicatos-lipases) para produção de biocombustíveis

Considerando os resultados obtidos quanto à aplicação dos estanhosilicatos como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel, alguns pontos abordados merecem uma investigação mais detalhada como continuidade desse trabalho:

- (1) Otimização dos parâmetros de síntese do estanhosilicato IX (material que apresentou maior atividade catalítica) tais como redução no tempo e temperatura de síntese hidrotérmica, no intuito de torná-lo viável economicamente para aplicações em escala industrial;
- (2) Avaliar a possibilidade e viabilidade de utilização de outras rotas sintéticas para obtenção dos estanhosilicatos, tais como reações assistidas por radiação microondas;
- (3) Otimização mais detalhada quanto aos parâmetros utilizados nas reações de transesterificação. Apesar dos resultados preliminares que foram apresentados, a utilização de abordagens estatísticas pode ser uma ferramenta muito útil para esse tipo de estudo;
- (4) Medição da basicidade dos estanhosilicatos que apresentaram maiores atividades catalíticas, utilizando técnicas como a dessorção programada de CO₂ (TPD-CO₂) no intuito de uma melhor caracterização dos sítios básicos desses catalisadores heterogêneos;
- (5) Caracterização mais detalhada dos estanhosilicatos após serem aplicados nas reações catalíticas, mais especificamente os estados de oxidação do estanho nesses materiais (análises por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X, XPS) e caracterização da quantidade de sódio presente nos materiais após os diferentes ciclos de reação catalítica;
- (6) Aplicação do estanhosilicato IX em reações de transesterificação em escala semi-piloto, além de sua aplicação em reatores contínuos utilizando processos catalíticos similares aos aplicados em escala industrial, conforme descrito na seção I.2.4.2.;
- (7) Caracterização detalhada das matérias-primas e dos ésteres formados, considerando as normas nacionais e internacionais para utilização de biodiesel comercialmente;
- (8) Otimização mais detalhada dos parâmetros utilizados nos experimentos de imobilização enzimática, como tempos utilizados nas reações de imobilização e transesterificação;
- (9) Realização de experimentos de reutilização dos biocatalisadores (complexos estanhosilicatos-lipases) nas reações de transesterificação enzimática;
- (10) Avaliar a potencialidade de aplicação dos estanhosilicatos como suportes inorgânicos para imobilização de diferentes tipos de enzimas e lipases, considerando suas especificidades para aplicações em determinadas reações catalíticas.

REFERÊNCIAS

- ABREU, F. R. et al. New metal catalysts for soybean oil transesterification. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 80, n. 6, p. 601-604, 2003.
- ADAMCZYK, B. et al. Fluorine modified chromium oxide and its impact on heterogeneously catalyzed fluorination reactions. **Journal of Fluorine Chemistry**, Amsterdam, v. 101, n. 2, p. 239-246, 2000.
- AL-WIDYAN, M. I.; AL-SHYOUKH, A. O. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 85, p. 253-256, 2002.
- ALBUQUERQUE, M. C. G. et al. Transesterification of castor oil using ethanol: effect of water removal by adsorption onto zeolite 3A. **Energy & Fuels**, Washington, v. 23, p. 1136-1138, 2009.
- ANDERSON, M. W. et al. Structure of the microporous titanosilicate ETS-10. **Nature**, London, v. 367, p. 347-351, 1994.
- ANDERSON, M. W. et al. Microporous titanosilicate ETS-10: a structural survey. **Philosophical Magazine B: Physics of condensed matter, statistical mechanics, electronic, optical and magnetic properties**, London, v. 71, n. 5, p. 813-841, 1995.
- ARANDA, D. A. G.; ANTUNES, O. A. C. Catalytic process to the esterification of fatty acids present in the acid grounds of the palm using acid solid catalysts. **WO2004096962 A1**, 2004.
- ARANDA, D. A. G.; ANTUNES, O. A. C. Processo catalítico para esterificação de ácidos graxos na borra ácida de palma utilizando catalisadores sólidos ácidos. **PI0301103-8**, 2003.
- BAK, M. et al. SIMPSON: a general simulation program for solid-state NMR Spectroscopy. **Journal of Magnetic Resonance**, San Diego, v. 147, n. 2, p. 296-330, 2000.
- BAUER, F. et al. Vibrational spectra of ^{18}O -exchanged NaZSM-5 and HZSM-5. **Zeolites: the international journal of molecular sieves**, v. 17, p. 278-282, 1996.
- BERTMER, M.; ECKERT, H. Dephasing of spin echoes by multiple heteronuclear dipolar interactions in rotational echo double resonance NMR experiments. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, London, v. 15, p. 139-152, 1999.
- BRADFORD, M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein dye binding. **Analytical Biochemistry**, New York, v. 72, n. 1-2, p. 248-254, 1976.
- BRASIL. LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 2005.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layer. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 60, p. 309-319, 1938.

- BORONAT, M.; CORMA, A.; RENZ, M. Mechanism of the Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO) redox equilibrium on Sn and Zr-beta zeolite catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 110, n.42, p. 21168-21174, 2006.
- BOURNAY, L. et al. New heterogeneous process for biodiesel production: a way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 106, p. 190-192, 2005.
- BOURNAY, L.; HILLION, G.; DELFORT, B. **Pat. FR2890656**, 2007.
- BRZOZOWSKI, A. M. et al. Structural origins of the interfacial activation in *Thermomyces (Humicola) lanuginosa* lipase. **Biochemistry**, Easton, v. 39, p. 15071-15082, 2000.
- CASAS, A. et al. Tin compounds as Lewis acid catalysts for esterification and transesterification of acid vegetable oils. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 106, p. 321-325, 2013.
- CHADAURI, K. et al. Synthesis, characterization, and catalytic properties of mesoporous tin-containing analogs of MCM-41. **Journal of Catalysis**, New York, v. 183, p. 281-291, 1999.
- CHIN, L. H.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Process optimization for biodiesel production from waste cooking palm oil (*Elaeis guineensis*) using response surface methodology. **Energy & Fuels**, Washington, v. 23, p. 1040-1044, 2009.
- CORCORAN, E. W.; VAUGHAN, D. E. W. Hydrothermal synthesis of mixed octahedral-tetrahedral oxides: synthesis and characterization of sodium stannosilicates. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 32/33, p. 423-429, 1989.
- CORCORAN, E. W.; VAUGHAN, D. E. W.; EBERLY, P. E. Stannosilicates and preparation thereof. **US Patent 5110568**, 1992.
- CORCORAN, E. W. et al. Substituted stannosilicates, their preparation and use as natural gas purification agents. **US Patent 5264193**, 1993.
- CORMA, A.; DOMINE, M. E.; VALENCIA, S. Water-resistant solid Lewis acid catalysts: Meerwein-Ponndorf-Verley and Oppenauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite. **Journal of Catalysis**, New York, v. 215, p. 294-304, 2003.
- COSSEMENT, C. et al. Chemical shift anisotropy and indirect coupling in SnO₂ and SnO. **Magnetic Resonance in Chemistry**, Chichester, v. 30, p. 263-270, 1992.
- COURTNEY, T. D. et al. Effect of water treatment on Sn-BEA zeolite: Origin of 960cm⁻¹ FTIR peak. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 210, p. 69-76, 2015.
- CRUZ, M. et al. XRD, XPS and ¹¹⁹Sn MAS NMR study of tin sulfides obtained by using chemical vapor transport methods. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 175, p. 359-365, 2003.
- CUNDY, S. C.; COX, A. P. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**, Washington, v. 103, n. 3, p. 663-702, 2003.
- CUNDY, S. C.; COX, A. P. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 82, p. 1-78, 2005.

- CUNHA, M. S. et al. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, p. 570-575, 2009.
- DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.
- DAVDA, R. R. et al. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 56, p. 171-186, 2005.
- DELFORT, B.; HILLION, G.; PENNEC, D. L.; LENDRESSE, C. Process for transesterification of vegetable oils or animal oils by means of heterogeneous catalysts based on zinc or bismuth, titanium and aluminium. **US Patent 7151187 B2**, 2006.
- DEREWENDA, U. et al. An unusual buried polar cluster in a family of fungal lipases. **Nature Structural Biology**, New York, v.1, n.1, p. 36-47, 1994.
- DYER, A.; JAFAR, J. J. Novel stannosilicates. Part 1. Synthesis and characterisation. **Journal of the Chemical Society: Dalton transactions**, London, p. 3239-3242, 1990.
- DYER, A.; JAFAR, J. J. Novel stannosilicates. Part 2. Cation-exchange studies. **Journal of the Chemical Society: Dalton transactions**, London, p. 2639-2642, 1991.
- FERREIRA, A. et al. Ab initio structure determination of a small-pore framework sodium stannosilicate. **Inorganic Chemistry**, Easton, v. 40, p. 3330-3335, 2001.
- FERREIRA, A. et al. Ab initio structure determination of novel small-pore metal-silicates: knots-and crosses structures. **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 356, p. 19-26, 2003.
- FERREIRA, A. B.; CARDOSO, A. L.; SILVA, M. J. Novel and highly efficient SnBr₂ catalyzed esterification reactions of fatty acids: the notable anion ligand effect. **Catalysis Letters**, Basel, v. 143, p. 1240-1246, 2013.
- FERRETTI, C. A. et al. Monoglyceride synthesis by glycerolysis of methyl oleate on solid acid-base catalysts. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 161, p. 346-354, 2010.
- FILD, C.; ECKERT, H.; KOLLER, H. Charge-induced partial ordering of boron around structure directing agents in zeolites observed by ¹³C{¹¹B} Rotational Echo Double Resonance NMR. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 122, p. 12590-12591, 2000.
- FLANINGEN, E. M.; KHATAMI, H.; SZYMANSKI, H. A. Infrared structural studies of zeolites frameworks. **Molecular Sieve Zeolites**, v. 1, cap. 16, p. 201-229, 1971.
- FYFE, C. A. et al. One-and two-dimensional high-resolution solid-state NMR studies of zeolite lattice structures. **Chemical Reviews**, Washington, v. 91, p. 1525-1543, 1991.
- GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOULIDIS, A. P.; KONTOMINAS, M. G. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, p. 671-676, 2009.

- GHIACI, M. et al. Enzyme immobilization. Part 1. Modified bentonite as a new and efficient support for immobilization of *Candida rugosa* lipase. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 43, p. 289-295, 2009.
- GLISIC, S. B.; ORLOVIC, A. M. Review of biodiesel synthesis from waste oil under elevated pressure and temperature: phase equilibrium, reaction kinetics, process design and techno-economic study. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 31, p. 708-725, 2014.
- GONÇALVES, A.P.V. et al. Effect of the immobilization support on the hydrolytic activity of a cutinase from *Fusarium solani pisi*. **Enzyme and Microbial Technology**, New York, v. 20, n. 2, p. 93-101, 1997.
- GOODRUM, J. W.; GELLER, D. P.; ADAMS, T. T. Rheological characterization of animal fats and their mixtures with #2 fuel oil. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 24, p. 249-256, 2003.
- GUO, F. et al. Calcined sodium silicate as solid base catalyst for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 91, p. 322-328, 2010.
- GUPTA, P.; UPADHYAY, L. S. B.; SHRIVASTAVA, R. Lipase catalyzed-transesterification of vegetable oils by lipolytic bacteria. **Research Journal of Microbiology**, v. 6, n. 3, p. 282-288, 2011.
- HE, R. et al. Core/shell fluorescent magnetic silica-coated composite nanoparticles for bioconjugation. **Nanotechnology**, Bristol, v. 18, n. 31, p. 315601-315607, 2007.
- HELWANI, Z. et al. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, n. 12, p. 1502-1514, 2009.
- HEMMANN, F.; JAEGER, C.; KEMNITZ, E. Comparison of acidic site quantification methods for a series of nanoscopic aluminum hydroxide fluorides. **RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences**, Cambridge, v. 100, n. 4, p. 56900-56909, 2014.
- HEMMANN, F. et al. Time-optimized ^{15}N qNMR determination of Lewis and Brønsted site concentrations and chemical bonding of pyridine at Brønsted sites in amorphous aluminum hydroxide fluoride. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 116, p. 10580-10585, 2012.
- HIN, T. Y. A method of producing biodiesel using heterogeneous catalytic system. **EP2522713A2**, 2012.
- HU, Y-Y. et al. Crystal Plane- and Size-Dependent Protein Adsorption on Nanozeolite. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 113, n. 42, p. 18040-18046, 2009.
- HUNGER, M. et al. Characterization of sodium cations in dehydrated faujasites and zeolites EMT by ^{23}Na DOR, 2D nutation, and MAS NMR. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, London, v. 2, p. 111-120, 1993.
- ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 31, p. 446-471, 2014.

- JANISZEWSKA, E. et al. Synthesis and properties of stannosilicates. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 117, p. 423-430, 2009.
- JEGANNATHAN, K. R. et al. Production of biodiesel using immobilized lipase - a critical review. **Critical Reviews in Biotechnology**, Boca Raton, v. 28, p. 253-264, 2008.
- JALE, S. R.; OJO, A.; FITCH, F. R. Synthesis of microporous zirconosilicates containing ZrO_6 octahedra and SiO_4 tetrahedra. **Chemical Communications**, Cambridge, p. 411-412, 1999.
- KARGE, H. G. Characterization by infrared spectroscopy. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 22, p. 547-549, 1998.
- KIM, H.-J. et al. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 93/95, p. 315-320, 2004.
- KLINOWSKI, J. Recent advances in solid-state NMR of zeolites. **Annual Review of Materials Research**, Palo Alto, v. 18, p. 189-218, 1988.
- LAI, Z. et al. Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation. **Science**, Washington, v. 300, p. 456-460, 2003.
- 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**, Amsterdam, v. 93, p. 134-139, 2009.
- LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. **Biotechnology Advances**, New York, v. 28, p. 500-518, 2010a.
- LAM, M. K.; LEE, K. T. Accelerating transesterification reaction with biodiesel as co-solvent: a case study for solid acid sulfated tin oxide catalyst. **Fuel**, London, v. 89, p. 3866-3870, 2010b.
- LAM, M. K.; LEE, K. T. Mixed methanol-ethanol technology to produce greener biodiesel from waste cooking oil: a breakthrough for SO_4^{2-}/SnO_2-SiO_2 catalyst. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 92, p. 1639-1645, 2011.
- LEITE, E. R. et al. A new method to control particle size and particle size distribution of SnO_2 nanoparticles for gas sensor applications. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 12, p. 965-968, 2000.
- LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied energy**, London, v. 87, p. 1083-1095, 2010.
- LI, P. et al. Postsynthesis and selective oxidation properties of nanosized Sn-beta zeolite. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 115, p. 3663-3670, 2011.
- LIAO, C.-H. et al. Crystal Structure, and Solid-State NMR spectroscopy of a salt-inclusion stannosilicate: $[Na_3F][SnSi_3O_9]$. **Inorganic Chemistry**, Easton, v. 44, n. 25, p. 9335-9339, 2005.
- LIN, Z.; ROCHA, J.; VALENTE, A. Synthesis and characterisation of a framework microporous stannosilicate. **Chemical Communications**, Cambridge, p. 2489-2490, 1999.

- LIN, Z. et al. Synthesis and structure of a novel microporous framework stannosilicate. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 10, p. 1353-1356, 2000.
- LIN, Z.; FERREIRA, A.; ROCHA, J. Synthesis and structural characterization of novel tin and titanium potassium silicates $K_4M_2Si_6O_{18}$. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 175, p. 258-263, 2003.
- LIU, Y. et al. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 331, p. 138-148, 2007.
- LIU, G. et al. Hydrothermal synthesis of MWW-type stannosilicate and its post-structural transformation to MCM-56 analogue. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 165, p. 210-218, 2013.
- LO, F-R.; LII, K-H. High-temperature, high-pressure hydrothermal synthesis and characterization of a new framework stannosilicate: $Cs_2SnSi_3O_9$. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 178, p. 1017-1022, 2005.
- LOTERO, E. et al. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 44, p. 5353-5363, 2005.
- MACARIO, A. et al. Study of lipase immobilization on zeolitic support and transesterification reaction in a solvent free-system. **Biocatalysis and Biotransformation**, Abingdon, v. 25, n. 2/4, p. 328-335, 2007.
- MACARIO, A. et al. Hydrolysis of alkyl ester on lipase/silicalite-1 catalyst. **Catalysis Letters**, Basel, v. 122, p. 43-52, 2008.
- MADHU, D.; SINGH, B.; SHARMA, Y. C. Studies on application of fish waste for synthesis of high quality biodiesel. **RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences**, Cambridge, p. 31462-31468, 2014.
- MAL, N. K. et al. Sn-ZSM- 12, a new, large pore MTW type tin-silicate molecular sieve: synthesis, characterization and catalytic properties in oxidation reactions. **Catalysis Letters**, Basel, v. 33, p. 387-394, 1995.
- MEKHILEF, S.; SIGA, S.; SAIDUR, R. A review on palm oil biodiesel as a source of renewable fuel. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 15, p. 1937-1949, 2011.
- MER'KOV, A. N. et al. Raite and zorite, new minerals from the Lovozero tundra. **International Geology Review**, Lawrence, v. 15, n. 9, 1973.
- MILLINI, R. et al. Synthesis, characterization and crystal structure of EMS-2 a novel microporous stannosilicate. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 101, p. 43-49, 2007.
- MIN, K. et al. Enzyme immobilization on carbon nanomaterials: loading density investigation and zeta potential analysis. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, Amsterdam, v. 83, p. 87-93, 2012.
- MOLINER, M.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; DAVIS, M. E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, Washington, v. 107, p. 6164-6168, 2010.

- MOOTABADI, H. et al. Energy balance in production of biodiesel. **International Conference on Environmental Research and technology**, {s. l.}, v. 28/30, 2008.
- MOREIRA, A. L. et al. Biodiesel production through transesterification of poultry fat at 30°C. **Energy & Fuels**, Washington, v. 24, p. 5717-5721, 2010.
- NOINVILLE, S. et al. Conformational changes and orientation of *Humicola lanuginosa* lipase on a solid hydrophobic surface: an in situ interface Fourier transform infrared-attenuated total reflection study. **Biophysical Journal**, New York, v. 82, n. 5, p. 2709-2719, 2002.
- PASQUALINO, J. C.; MONTANÉ, D.; SALVADÓ, J. Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 30, p. 874-879, 2006.
- PEREIRA, A. T. et al. Production Process of Biodiesel from the Esterification of Free Fatty Acids. **US Patent 20070232817A1**, 2007.
- PHILIPPOU, A.; ANDERSON, M. W. Structural investigation of ETS-4. **Zeolites**, Amsterdam, v. 16, p. 98-107, 1996.
- PINTO, A. C. et al. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v.16, n.6, p.1313-1330, 2005.
- PUZIY, A. M.; GARCÍA, J. R. Synthesis, characterization and ion exchange properties of the framework sodium titanium germanate $\text{Na}_3\text{H}(\text{TiO})_3(\text{GeO})(\text{GeO}_4)3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 240, n. 3, p. 851-857, 1999.
- ROCHA, J. et al. Synthesis and characterisation of a novel microporous niobium silicate catalyst. **Chemical Communications**, Cambridge, p. 2687-2688, 1998.
- ROCHA, J.; ANDERSON, M. W. Microporous titanasilicates and other novel mixed octahedral-tetrahedral framework oxides. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Weinheim, p. 801-818, 2000.
- ROMÁN-LESHKOV, Y. et al. Mechanism of glucose isomerization using a solid Lewis acid catalyst in water. **Angewandte Chemie: International Edition**, Weinheim, v. 49, p. 8954-8957, 2010.
- SANTOS, F. F. P. et al. Production of biodiesel by ultrasound assisted esterification of *Oreochromis niloticus* oil. **Fuel**, London, v. 89, n. 2, p. 275-279, 2010.
- SAXENA, R. K. et al. Purification strategies for microbial lipases. **Journal of Microbiological Methods**, Amsterdam, v. 52, n. 1, p. 1-18, 2003.
- SEMWAL, S. et al. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, p. 2151-2161, 2011.
- SERRA, T. M. et al. Comparison of soybean oil and castor oil methanolysis in the presence of tin(IV) complexes. **Fuel**, London, v. 90, p. 2203-2206, 2011.
- SERRANO, D. P. et al. Evidence of solid-solid transformations during the TS-1 crystallization from amorphous wetness impregnated $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ xerogels. **Microporous Materials**, Amsterdam, v. 7, n. 6, p. 309-321, 1996.

- SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 14, p. 200-216, 2010.
- SINGH, I. P. et al. Solid, heterogeneous catalysts and methods of use. **US Patent 20110185625A1**, 2009.
- SMART, L.; MOORE, E. **Solid state chemistry: an introduction**. Londres: Chapman & Hall, 2ª edição, 1995.
- SONG, K. C.; KANG, Y. Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 42, p. 283-289, 2000.
- SONG, K. C.; KIM, J. Y. Synthesis of high surface area tin oxide powders via water-in-oil microemulsions. **Powder Technology**, Amsterdam, v. 107, p. 268-272, 2000.
- SU, C. Heterogeneous acid-catalyzed process for biodiesel production from fatty acids. **US Patent 20090030219A1**, 2009.
- SUPPES, G. J. et al. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 257, p. 213-223, 2004.
- STAMENKOVIC, O. S.; VELICKOVIC, A. V.; VELJKOVIC, V. B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: current state and perspectives. **Fuel**, London, v. 90, p. 3141-3155, 2011.
- STERN, R. et al. Process for the production of esters from vegetable oils or animal oils alcohols. **US Patent 5908946 A**, 1999.
- STERN, R.; HILLION, G.; ROUXEL, J. Process for producing esters of fatty substances and the high purity esters produced. **US Patent 6147196 A**, 2000.
- TRAKARNPRUK, W.; PORNTANGJITLIKIT, S. Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. **Renewable Energy**, Schenectady, v. 33, p. 1558-1563, 2008.
- TREVISAN, H. C. Lipases. In: SAID, S; PIETRO, R. C. L. C. **Enzimas com agentes biotecnológicos**. Ed. Legis Summa, cap. 4, p. 35-85, 2004.
- VARGAS, N. G.; STEVENSON, S.; SHANTZ, D. F. Synthesis and characterization of tin(IV) MFI: sodium inhibits the synthesis of phase pure materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 152, p. 37-49, 2012.
- VASCONCELLOS, A. et al. Synergistic effect in the catalytic activity of lipase *Rhizomucor miehei* immobilized on zeolites for the production of biodiesel. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 163, p. 343-355, 2012.
- VASCONCELLOS, A. et al. Potential new biocatalysts for biofuel production: the fungal lipases of *Thermomyces lanuginosus* and *Rhizomucor miehei* immobilized on zeolitic supports ion exchanged with transition metals. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 214, p. 166-180, 2015.
- XUAN, J. et al. A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell system. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 13, p. 1301-1313, 2009.

WU, Z. et al. Lipase immobilized on novel ceramic supporter with Ni activation forefficient cinnamyl acetate synthesis. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, Amsterdam, v. 110, p. 32-38, 2014.

ZANARDI, S. et al. Investigation on hydrated and dehydrated forms of the ion-exchanged microporous stannosilicate EMS-2. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 117, p. 414-422, 2009.

ZEYER, M.; MONTAGNE, L.; JAEGER, C. Measuring oxygen-phosphorous distances and the orientation of electric field gradient tensors using ^{17}O - $\{^{31}\text{P}\}$ REDOR in phosphate glasses. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, London, v. 23, p. 136-144, 2003.

ZHANG, S.-G. et al. Superbasic sodium stannate as catalyst for dehydrogenation, Michael addition and transesterification reactions. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 406, p. 113-118, 2011.

APÊNDICE

Apêndice A - Recibo para depósito de patente referente à utilização de estanhosilicatos como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel (ésteres metílicos e etílicos)

Figura 91 – Recibo de peticionamento eletrônico (página 1/2) para depósito de pedido de patente realizado pela Agência de Inovação da UNESP (AUIN) junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI).

28/05/2015 860150105526 13:10 NPWB	0000221501465273	BR 10 2015 012386 8	
Protocolo	Número	Código QR	

 INPI INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL	INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL Diretoria de Patentes Sistema e-Patentes/Depósito		
	DIRPA	Tipo de Documento: Recibo de Peticionamento Eletrônico	DIRPA
Título do Documento: Recibo DIRPA-FQ001 - Depósito de Pedido de Patente ou de Certificado de Adição	Código: RECIBO		Versão: 01
	Modo: Produção		

O Instituto Nacional da Propriedade Industrial informa:

Este é um documento acusando o recebimento de sua petição conforme especificado abaixo:

Dados do INPI:	
Número de processo:	BR 10 2015 012386 8
Número da GRU principal:	00.000.2.2.15.0146527.3 (serviço 200)
Número do protocolo:	860150105526
Data do protocolo:	28 de Maio de 2015, 13:10 (BRT)
Número de referência do envio:	111373

Dados do requerente ou interessado:	
Tipo de formulário enviado:	DIRPA-FQ001 v.006
Referência interna:	15AUIN003
Primeiro requerente ou interessado:	Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho
CNPJ do primeiro requerente ou interessado:	48.031.918/0001-24
Número de requerentes ou interessados:	1
Título do pedido:	PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS ATRAVÉS DE CATÁLISE HETEROGÊNEA

Arquivos enviados:

Arquivo enviado	Documento representado pelo arquivo	Número de páginas
[package-data.xml]	Arquivo com informações do pacote em XML	---
[brf101-request.xml]	Formulário de depósito de pedido de patente ou de certificado de adição em XML	---
[application-body.xml]	Arquivo com dados do corpo do conteúdo patentário em XML	---
[brf101-request.pdf]	Formulário de depósito de pedido de patente ou de certificado de adição em PDF	---
15AUIN003 - Estanhosilicatos - Relatório Descritivo.pdf [DOCUMENTO.pdf]	Arquivo com conteúdo técnico-patentário da petição - Relatório descritivo em formato eletrônico PDF	páginas 1 a 19 19
15AUIN003 - Estanhosilicatos - Reivindicações.pdf [DOCUMENTO-1.pdf]	Arquivo com conteúdo técnico-patentário da petição - Reivindicações em formato eletrônico PDF	páginas 1 a 2 2
15AUIN003 - Estanhosilicatos - Resumo.pdf [DOCUMENTO-2.pdf]	Arquivo com conteúdo técnico-patentário da petição - Resumo em formato eletrônico PDF	página 1 1
15AUIN003 - Estanhosilicatos - Desenhos.pdf [DOCUMENTO-3.pdf]	Arquivo com conteúdo técnico-patentário da petição - Desenhos em formato eletrônico PDF [Número de desenhos: 7, Desenho para resumo: 1, Cor dos desenhos: Preto e Branco]	páginas 1 a 6 6
15AUIN003 - Estanhosilicatos - Relatório Descritivo.txt [RELATDESCTXT.txt]	Relatório descritivo em formato eletrônico texto	---
15AUIN003 - Estanhosilicatos - Reivindicações.txt [REIVINDTXT.txt]	Reivindicações em formato eletrônico texto	---
15AUIN003 - Estanhosilicatos - Resumo.txt [RESUMOTXT.txt]	Resumo em formato eletrônico texto	---
OUTROS-1.pdf [OUTROS-1.pdf]	Documentos de qualquer outra natureza em formato eletrônico PDF	1

GRU Principal: 00.000.2.2.15.0146527.3 (serviço 200)

Fonte – Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI). Disponível em: <http://www.inpi.gov.br>

Figura 92 – Recibo de peticionamento eletrônico (página 2/2) para depósito de pedido de patente realizado pela Agência de Inovação da UNESP (AUIN) junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI).

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Diretoria de Patentes
Sistema e-Patentes/Depósito

DIRPA E-PATENTES	Tipo de Documento: Recibo de Peticionamento Eletrônico	DIRPA	Página: 2 / 2
Título do Documento: Recibo DIRPA-FQ001 - Depósito de Pedido de Patente ou de Certificado de Adição		Código: RECIBO	Versão: 01
		Modo: Produção	

Arquivo enviado	Documento representado pelo arquivo	Número de páginas
PROCURACAO UNESP LEOPOLDO-FABIOLA 2015.pdf [INDEXADO-1.pdf]	Procuração em formato eletrônico PDF	2
15AUIN003 - Estanhosilicatos - Termo Cessao Assinado.pdf [INDEXADO-2.pdf]	Documento de cessão ou autorização do inventor em formato eletrônico PDF	1
15AUIN003 - Estanhosilicatos - GRU.pdf [GRU-1.pdf]	Guia de Recolhimento da União (GRU) paga com comprovante de pagamento em formato eletrônico PDF [Código de serviço: 200, Número: 00.000.2.2.15.0146527.3, Nome do sacado: Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho]	2

Dados sobre o envio:

Responsável pelo envio:	Fabiola M Spiandorello 2014C:5c9d6502549de25cf1c3319d611985f1
Assinatura (Requerente, Interessado ou Procurador):	FABIOLA DE MORAES SPIANDORELLO,OU=5090377,OU=ADVOGADO,OU=0005835907,OU=Assinatura Tipo A3,OU=Autenticado por AR OAB SP,O=ICP-Brasil,C=BR
Método de envio:	Eletrônico pela Internet
Código de segurança:	3B:6A:62:1B:C9:F8:85:B3:D0:15:0D:6F:17:33:8C:4A:8A:66:8E:76

GRU Principal: 00.000.2.2.15.0146527.3 (serviço 200)

Fonte – Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI). Disponível em: <http://www.inpi.gov.br>

Apêndice B – Publicações e apresentações de trabalhos em eventos científicos nacionais como resultado da pesquisa desenvolvida nessa tese de doutoramento

NERY, J. G., SILVA, D. A., BERGAMASCO, J., ZAZERI, G., VASCONCELLOS, A., ARANDA, D. A. G. Stannosilicates as heterogeneous catalysts for FAME and FAEE production using non-edible and residual oils as feedstocks. **18º Congresso Brasileiro de Catálise/VIII Congresso de Catálise do Mercosul, 2015**, Porto Seguro - BA.

SILVA, D. A., PERFECTO, T. M., LUIZON FILHO, R. A., SOUZA, C. M. G., MORAES, F. R., NERY, J. G. Structural characterization by ²⁹Si, ¹¹⁹Sn MAS NMR and XRD of novel microporous stannosilicates. **XIII Brazilian MRS Meeting, 2014**, João Pessoa - PB.

PERFECTO, T. M., SILVA, D. A., NERY, J. G. Produção de biocatalisadores compostos por enzimas imobilizadas em suportes inorgânicos visando aplicação em reações de transesterificação. **XI Semana de Química Ambiental, 2014**, São José do Rio Preto - SP.

SILVA, D. A., PAULA, A. S., ARANDA, D. A. G., NERY, J. G. Heterogeneous transesterification of vegetable oils to biodiesel by microporous stannosilicates. **17º Congresso Brasileiro de Catálise, 2013**, Gramado - RS.

PERFECTO, T. M., SILVA, D. A., NERY, J. G. Síntese de estanhosilicatos microporosos como suportes inorgânicos para imobilização da lipase de *Thermomyces lanuginosus*. **XXV Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2013**, São José do Rio Preto - SP.

Apêndice C - Valores das constantes de acoplamento dipolar referentes à estrutura cristalográfica do estanhosilicato II obtidas para simulação das curvas de REDOR NMR

Tabela A1 - Valores para constantes de acoplamento dipolar, conforme distância entre os átomos de Si-Sn para diferentes sítios de ^{29}Si do estanhosilicato II (18 átomos Sn = 153 interações, Si1 = 9.8922Å e Si2 = 9.8935Å).

Distância (Å)	Constante de acoplamento dipolar (Hz)	Distância (Å)	Constante de acoplamento dipolar (Hz)
Si1 ($\delta = -88.7\text{ppm}$) à Sn		Si2 ($\delta = -87.0\text{ppm}$) à Sn	
3.3307	-242.383	3.3489	-238.453
3.3459	-239.095	3.3489	
5.9017	-43.569	5.7370	
6.0055	-41.349	5.7370	-47.430
6.6505	-30.447	7.2805	-23.207
7.1124	-24.892	7.2805	
7.5029	-21.204	7.2967	
7.5410	-20.884	7.2967	-23.053
7.7266	-19.415	7.3655	-22.413
7.8363	-18.611	7.3655	
8.0285	-17.306	8.6359	
8.2379	-16.020	8.6359	-13.905
8.3409	-15.434	8.8763	-12.806
8.5099	-14.532	8.8763	
9.7870	-9.5534	9.7816	
9.8007	-9.5134	9.7816	-9.5693
9.8163	-9.4682	9.8935	-9.2482
9.8922	-9.2519	9.8935	

Tabela A2 - Valores para constantes de acoplamento dipolar, conforme distância entre os átomos de Sn-Si para o sítio de ^{119}Sn do estanhosilicato II (36 átomos Si = 630 interações, limite de distância = 8.3409Å).

Distância (Å)	Constante de acoplamento dipolar (Hz)	Distância (Å)	Constante de acoplamento dipolar (Hz)
Sn-Si		Sn-Si	
Si1 3.3307	-242.383	Si2 7.2967	-23.053
Si1 3.3307		Si2 7.2967	
Si1 3.3459		Si2 7.3655	
Si1 3.3459	-239.095	Si2 7.3655	-22.413
Si2 3.3489	-238.453	Si1 7.5029	-21.204
Si2 3.3489		Si1 7.5029	
Si2 5.7370		Si1 7.5410	
Si2 5.7370	-47.430	Si1 7.5410	-20.884
Si1 5.9017	-43.569	Si1 7.7266	-19.415
Si1 5.9017		Si1 7.7266	
Si1 6.0055		Si1 7.8363	
Si1 6.0055	-41.349	Si1 7.8363	-18.611
Si1 6.6505	-30.447	Si1 8.0285	-17.306
Si1 6.6505		Si1 8.0285	
Si1 7.1124		Si1 8.2379	
Si1 7.1124	-24.892	Si1 8.2379	-16.020
Si2 7.2805	-23.207	Si1 8.3409	-15.434
Si2 7.2805		Si1 8.3409	

Apêndice D - Valores para distâncias interatômicas referentes à estrutura cristalográfica do estanhosilicato II, relatada na literatura por Ferreira et al., 2001 (arquivo .cif)

Tabela A3 - Distância entre os átomos de Si1 ($\delta = -88.7\text{ppm}$) para sistema de interação entre 3spins (Si-Sn-Sn).
Legenda: A2 = átomo de Sn, **d1,2(Å)** = distância entre Si1-A2, A3 = átomo de Sn, **d1,3(Å)** = distância entre Si1-A3, A2, A1, A3(°) = ângulo entre os átomos de Sn-Si1-Sn (**153 interações, 9.8922Å = 18 átomos de Sn**).

A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
Sn	3.3307	Sn	3.3459	155.256	Sn	5.9017	Sn	8.2379	48.015
Sn	3.3307	Sn	5.9017	85.049	Sn	5.9017	Sn	8.3409	63.095
Sn	3.3307	Sn	6.0055	108.496	Sn	5.9017	Sn	8.5099	128.752
Sn	3.3307	Sn	6.6505	95.867	Sn	5.9017	Sn	9.7870	146.336
Sn	3.3307	Sn	7.1124	91.751	Sn	5.9017	Sn	9.8007	78.083
Sn	3.3307	Sn	7.5029	53.487	Sn	5.9017	Sn	9.8163	108.934
Sn	3.3307	Sn	7.5410	140.996	Sn	5.9017	Sn	9.8922	39.455
Sn	3.3307	Sn	7.7266	77.724					
Sn	3.3307	Sn	7.8363	127.096	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
Sn	3.3307	Sn	8.0285	44.872	Sn	6.0055	Sn	6.6505	133.367
Sn	3.3307	Sn	8.2379	69.624	Sn	6.0055	Sn	7.1124	71.715
Sn	3.3307	Sn	8.3409	114.819	Sn	6.0055	Sn	7.5029	56.432
Sn	3.3307	Sn	8.5099	43.703	Sn	6.0055	Sn	7.5410	94.798
Sn	3.3307	Sn	9.7870	84.629	Sn	6.0055	Sn	7.7266	69.409
Sn	3.3307	Sn	9.8007	8.216	Sn	6.0055	Sn	7.8363	54.286
Sn	3.3307	Sn	9.8163	163.421	Sn	6.0055	Sn	8.0285	143.140
Sn	3.3307	Sn	9.8922	45.943	Sn	6.0055	Sn	8.2379	162.456
					Sn	6.0055	Sn	8.3409	135.979
A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	Sn	6.0055	Sn	8.5099	87.478
Sn	3.3459	Sn	5.9017	115.660	Sn	6.0055	Sn	9.7870	40.550
Sn	3.3459	Sn	6.0055	76.161	Sn	6.0055	Sn	9.8007	107.294
Sn	3.3459	Sn	6.6505	66.459	Sn	6.0055	Sn	9.8163	74.294
Sn	3.3459	Sn	7.1124	66.143	Sn	6.0055	Sn	9.8922	116.053
Sn	3.3459	Sn	7.5029	131.122					
Sn	3.3459	Sn	7.5410	59.607	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
Sn	3.3459	Sn	7.7266	125.302	Sn	6.6505	Sn	7.1124	68.309
Sn	3.3459	Sn	7.8363	75.925	Sn	6.6505	Sn	7.5029	140.635
Sn	3.3459	Sn	8.0285	117.560	Sn	6.6505	Sn	7.5410	89.665
Sn	3.3459	Sn	8.2379	113.201	Sn	6.6505	Sn	7.7266	156.634
Sn	3.3459	Sn	8.3409	67.993	Sn	6.6505	Sn	7.8363	133.722
Sn	3.3459	Sn	8.5099	114.242	Sn	6.6505	Sn	8.0285	51.720
Sn	3.3459	Sn	9.7870	84.329	Sn	6.6505	Sn	8.2379	63.457
Sn	3.3459	Sn	9.8007	163.471	Sn	6.6505	Sn	8.3409	50.029
Sn	3.3459	Sn	9.8163	8.165	Sn	6.6505	Sn	8.5099	83.578
Sn	3.3459	Sn	9.8922	154.471	Sn	6.6505	Sn	9.7870	106.817
					Sn	6.6505	Sn	9.8007	101.878
A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	Sn	6.6505	Sn	9.8163	72.124
Sn	5.9017	Sn	6.0055	114.931	Sn	6.6505	Sn	9.8922	109.546
Sn	5.9017	Sn	6.6505	106.061					
Sn	5.9017	Sn	7.1124	173.256	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
Sn	5.9017	Sn	7.5029	96.084	Sn	7.1124	Sn	7.5029	86.722
Sn	5.9017	Sn	7.5410	56.471	Sn	7.1124	Sn	7.5410	125.750
Sn	5.9017	Sn	7.7266	51.413	Sn	7.1124	Sn	7.7266	133.616
Sn	5.9017	Sn	7.8363	66.834	Sn	7.1124	Sn	7.8363	119.636
Sn	5.9017	Sn	8.0285	90.739	Sn	7.1124	Sn	8.0285	82.824

A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	
Sn	7.1124	Sn	8.2379	125.265	Sn	8.0285	Sn	8.2379	47.250	
Sn	7.1124	Sn	8.3409	113.314	Sn	8.0285	Sn	8.3409	78.356	
Sn	7.1124	Sn	8.5099	48.334	Sn	8.0285	Sn	8.5099	55.689	
Sn	7.1124	Sn	9.7870	38.652	Sn	8.0285	Sn	9.7870	104.005	
Sn	7.1124	Sn	9.8007	99.141	Sn	8.0285	Sn	9.8007	50.235	
Sn	7.1124	Sn	9.8163	73.375	Sn	8.0285	Sn	9.8163	123.771	
Sn	7.1124	Sn	9.8922	137.695	Sn	8.0285	Sn	9.8922	67.207	
A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	
Sn	7.5029	Sn	7.5410	129.609	Sn	8.2379	Sn	8.3409	46.323	
Sn	7.5029	Sn	7.7266	50.683	Sn	8.2379	Sn	8.5099	101.033	
Sn	7.5029	Sn	7.8363	84.777	Sn	8.2379	Sn	9.7870	150.454	
Sn	7.5029	Sn	8.0285	96.863	Sn	8.2379	Sn	9.8007	68.214	
Sn	7.5029	Sn	8.2379	115.654	Sn	8.2379	Sn	9.8163	112.749	
Sn	7.5029	Sn	8.3409	158.282	Sn	8.2379	Sn	9.8922	49.491	
Sn	7.5029	Sn	8.5099	57.367						
Sn	7.5029	Sn	9.7870	52.722	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	
Sn	7.5029	Sn	9.8007	51.028	Sn	8.3409	Sn	8.5099	129.971	
Sn	7.5029	Sn	9.8163	130.559	Sn	8.3409	Sn	9.7870	148.977	
Sn	7.5029	Sn	9.8922	68.927	Sn	8.3409	Sn	9.8007	114.408	
Sn					Sn	8.3409	Sn	9.8163	66.555	
<th>A2</th> <th>d1,2(Å)</th> <th>A3</th> <th>d1,3(Å)</th> <th>A2,A1,A3(°)</th> <td>Sn</td> <td>8.3409</td> <td>Sn</td> <td>9.8922</td> <td>89.891</td>	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	Sn	8.3409	Sn	9.8922	89.891
Sn	7.5410	Sn	7.7266	82.079						
Sn	7.5410	Sn	7.8363	46.985	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	
Sn	7.5410	Sn	8.0285	121.897	Sn	8.5099	Sn	9.7870	49.422	
Sn	7.5410	Sn	8.2379	78.758	Sn	8.5099	Sn	9.8007	50.836	
Sn	7.5410	Sn	8.3409	45.105	Sn	8.5099	Sn	9.8163	121.682	
Sn	7.5410	Sn	8.5099	172.467	Sn	8.5099	Sn	9.8922	89.493	
Sn	7.5410	Sn	9.7870	130.457						
Sn	7.5410	Sn	9.8007	134.500	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	
Sn	7.5410	Sn	9.8163	52.514	Sn	9.7870	Sn	9.8007	88.287	
Sn	7.5410	Sn	9.8922	95.925	Sn	9.7870	Sn	9.8163	87.959	
Sn					Sn	9.7870	Sn	9.8922	119.898	
<th>A2</th> <th>d1,2(Å)</th> <th>A3</th> <th>d1,3(Å)</th> <th>A2,A1,A3(°)</th> <td colspan="5"></td>	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)					
Sn	7.7266	Sn	7.8363	49.542	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	
Sn	7.7266	Sn	8.0285	115.555	Sn	9.8007	Sn	9.8163	171.636	
Sn	7.7266	Sn	8.2379	93.414	Sn	9.8007	Sn	9.8922	38.675	
Sn	7.7266	Sn	8.3409	112.058						
Sn	7.7266	Sn	8.5099	105.433	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	
Sn	7.7266	Sn	9.7870	95.045	Sn	9.8163	Sn	9.8922	148.331	
Sn	7.7266	Sn	9.8007	70.013						
Sn	7.7266	Sn	9.8163	117.781						
Sn	7.7266	Sn	9.8922	50.271						
A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)						
Sn	7.8363	Sn	8.0285	157.534						
Sn	7.8363	Sn	8.2379	112.019						
Sn	7.8363	Sn	8.3409	91.827						
Sn	7.8363	Sn	8.5099	138.156						
Sn	7.8363	Sn	9.7870	94.836						
Sn	7.8363	Sn	9.8007	119.537						
Sn	7.8363	Sn	9.8163	68.257						
Sn	7.8363	Sn	9.8922	92.902						

Tabela A4 - Distância entre os átomos de Si2 ($\delta = -87.0\text{ppm}$) para sistema de interação entre 3spins (Si-Sn-Sn).
Legenda: A2 = átomo de Sn, d1,2(Å) = distância entre Si2-A2, A3 = átomo de Sn, d1,3(Å) = distância entre Si2-A3, A2, A1, A3(°) = ângulo entre os átomos de Sn-Si2-Sn (**153 interações, 9.8935Å = 18 átomos de Sn**).

A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
Sn	3.3489	Sn	3.3489	132.724	Sn	5.7370	Sn	9.8935	154.418
Sn	3.3489	Sn	5.7370	114.153	Sn	5.7370	Sn	9.8935	38.965
Sn	3.3489	Sn	5.7370	87.618	Sn	5.7370	Sn	7.2805	71.817
Sn	3.3489	Sn	7.2805	138.560	Sn	5.7370	Sn	7.2805	58.709
Sn	3.3489	Sn	7.2805	88.715	Sn	5.7370	Sn	7.2967	104.414
Sn	3.3489	Sn	7.2967	63.343	Sn	5.7370	Sn	7.2967	54.594
Sn	3.3489	Sn	7.2967	137.534	Sn	5.7370	Sn	7.3655	73.477
Sn	3.3489	Sn	7.3655	62.297	Sn	5.7370	Sn	7.3655	161.092
Sn	3.3489	Sn	7.3655	83.465	Sn	5.7370	Sn	8.6359	86.114
Sn	3.3489	Sn	8.6359	104.738	Sn	5.7370	Sn	8.6359	129.204
Sn	3.3489	Sn	8.6359	41.586	Sn	5.7370	Sn	8.8763	130.376
Sn	3.3489	Sn	8.8763	139.403	Sn	5.7370	Sn	8.8763	59.396
Sn	3.3489	Sn	8.8763	28.283	Sn	5.7370	Sn	9.7816	120.826
Sn	3.3489	Sn	9.7816	84.641	Sn	5.7370	Sn	9.7816	110.985
Sn	3.3489	Sn	9.7816	48.083	Sn	5.7370	Sn	9.8935	38.965
Sn	3.3489	Sn	9.8935	88.183	Sn	5.7370	Sn	9.8935	154.418
Sn	3.3489	Sn	9.8935	85.577					
Sn	3.3489	Sn	5.7370	87.618	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
Sn	3.3489	Sn	5.7370	114.153	Sn	7.2805	Sn	7.2805	49.845
Sn	3.3489	Sn	7.2805	88.715	Sn	7.2805	Sn	7.2967	86.904
Sn	3.3489	Sn	7.2805	138.560	Sn	7.2805	Sn	7.2967	53.151
Sn	3.3489	Sn	7.2967	137.534	Sn	7.2805	Sn	7.3655	137.325
Sn	3.3489	Sn	7.2967	63.343	Sn	7.2805	Sn	7.3655	125.010
Sn	3.3489	Sn	7.3655	83.465	Sn	7.2805	Sn	8.6359	109.126
Sn	3.3489	Sn	7.3655	62.297	Sn	7.2805	Sn	8.6359	142.066
Sn	3.3489	Sn	8.6359	41.586	Sn	7.2805	Sn	8.8763	76.115
Sn	3.3489	Sn	8.6359	104.738	Sn	7.2805	Sn	8.8763	120.955
Sn	3.3489	Sn	8.8763	28.283	Sn	7.2805	Sn	9.7816	136.799
Sn	3.3489	Sn	8.8763	139.403	Sn	7.2805	Sn	9.7816	173.357
Sn	3.3489	Sn	9.7816	48.083	Sn	7.2805	Sn	9.8935	96.467
Sn	3.3489	Sn	9.7816	84.641	Sn	7.2805	Sn	9.8935	97.674
Sn	3.3489	Sn	9.8935	85.577	Sn	7.2805	Sn	7.2967	53.151
Sn	3.3489	Sn	9.8935	88.183	Sn	7.2805	Sn	7.2967	86.904
					Sn	7.2805	Sn	7.3655	125.010
A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	Sn	7.2805	Sn	7.3655	137.325
Sn	5.7370	Sn	5.7370	125.431	Sn	7.2805	Sn	8.6359	142.066
Sn	5.7370	Sn	7.2805	58.709	Sn	7.2805	Sn	8.6359	109.126
Sn	5.7370	Sn	7.2805	71.817	Sn	7.2805	Sn	8.8763	120.955
Sn	5.7370	Sn	7.2967	54.594	Sn	7.2805	Sn	8.8763	76.115
Sn	5.7370	Sn	7.2967	104.414	Sn	7.2805	Sn	9.7816	173.357
Sn	5.7370	Sn	7.3655	161.092	Sn	7.2805	Sn	9.7816	136.799
Sn	5.7370	Sn	7.3655	73.477	Sn	7.2805	Sn	9.8935	97.674
Sn	5.7370	Sn	8.6359	129.204	Sn	7.2805	Sn	9.8935	96.467
Sn	5.7370	Sn	8.6359	86.114					
Sn	5.7370	Sn	8.8763	59.396	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
Sn	5.7370	Sn	8.8763	130.376	Sn	7.2967	Sn	7.2967	137.748
Sn	5.7370	Sn	9.7816	110.985	Sn	7.2967	Sn	7.3655	125.640
Sn	5.7370	Sn	9.7816	120.826	Sn	7.2967	Sn	7.3655	86.418

A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
Sn	7.2967	Sn	8.6359	163.138	Sn	8.8763	Sn	8.8763	162.598
Sn	7.2967	Sn	8.6359	59.114	Sn	8.8763	Sn	9.7816	64.889
Sn	7.2967	Sn	8.8763	110.633	Sn	8.8763	Sn	9.7816	97.879
Sn	7.2967	Sn	8.8763	75.916	Sn	8.8763	Sn	9.8935	111.887
Sn	7.2967	Sn	9.7816	123.046	Sn	8.8763	Sn	9.8935	65.554
Sn	7.2967	Sn	9.7816	97.999	Sn	8.8763	Sn	9.7816	97.879
Sn	7.2967	Sn	9.8935	136.887	Sn	8.8763	Sn	9.7816	64.889
Sn	7.2967	Sn	9.8935	50.789	Sn	8.8763	Sn	9.8935	65.554
Sn	7.2967	Sn	7.3655	86.418	Sn	8.8763	Sn	9.8935	111.887
Sn	7.2967	Sn	7.3655	125.640					
Sn	7.2967	Sn	8.6359	59.114	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
Sn	7.2967	Sn	8.6359	163.138	Sn	9.7816	Sn	9.7816	36.558
Sn	7.2967	Sn	8.8763	75.916	Sn	9.7816	Sn	9.8935	82.146
Sn	7.2967	Sn	8.8763	110.633	Sn	9.7816	Sn	9.8935	83.045
Sn	7.2967	Sn	9.7816	97.999	Sn	9.7816	Sn	9.8935	83.045
Sn	7.2967	Sn	9.7816	123.046	Sn	9.7816	Sn	9.8935	82.146
Sn	7.2967	Sn	9.8935	50.789					
Sn	7.2967	Sn	9.8935	136.887	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
					Sn	9.8935	Sn	9.8935	164.399
A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)					
Sn	7.3655	Sn	7.3655	87.616					
Sn	7.3655	Sn	8.6359	44.214					
Sn	7.3655	Sn	8.6359	80.118					
Sn	7.3655	Sn	8.8763	109.961					
Sn	7.3655	Sn	8.8763	55.963					
Sn	7.3655	Sn	9.7816	51.307					
Sn	7.3655	Sn	9.7816	41.811					
Sn	7.3655	Sn	9.8935	41.234					
Sn	7.3655	Sn	9.8935	123.789					
Sn	7.3655	Sn	8.6359	80.118					
Sn	7.3655	Sn	8.6359	44.214					
Sn	7.3655	Sn	8.8763	55.963					
Sn	7.3655	Sn	8.8763	109.961					
Sn	7.3655	Sn	9.7816	41.811					
Sn	7.3655	Sn	9.7816	51.307					
Sn	7.3655	Sn	9.8935	123.789					
Sn	7.3655	Sn	9.8935	41.234					
A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)					
Sn	8.6359	Sn	8.6359	104.024					
Sn	8.6359	Sn	8.8763	69.832					
Sn	8.6359	Sn	8.8763	99.123					
Sn	8.6359	Sn	9.7816	40.885					
Sn	8.6359	Sn	9.7816	65.616					
Sn	8.6359	Sn	9.8935	48.776					
Sn	8.6359	Sn	9.8935	119.468					
Sn	8.6359	Sn	8.8763	99.123					
Sn	8.6359	Sn	8.8763	69.832					
Sn	8.6359	Sn	9.7816	65.616					
Sn	8.6359	Sn	9.7816	40.885					
Sn	8.6359	Sn	9.8935	119.468					
Sn	8.6359	Sn	9.8935	48.776					

Tabela A5 - Distância entre os átomos de Sn ($\delta = -706.0\text{ppm}$) para sistema de interação entre 3spins (Sn-Si-Si).
Legenda dos dados: A2 = átomo de Si, d1,2(Å) = distância entre Sn-A2, A3 = átomo de Si, d1,3(Å) = distância entre Si-A3, A2, A1,A3(°) = ângulo entre os átomos de Si-Sn-Si (**630 interações, 8.3409Å = 36 átomos de Si**).

A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	Si1	3.3307	Si2	7.2967	162.247
Si1	3.3307	Si1	3.3307	54.624	Si1	3.3307	Si2	7.2967	123.128
Si1	3.3307	Si1	3.3459	105.481	Si1	3.3307	Si2	7.3655	77.015
Si1	3.3307	Si1	3.3459	155.256	Si1	3.3307	Si2	7.3655	38.183
Si1	3.3307	Si2	3.3489	110.383	Si1	3.3307	Si1	7.5029	138.457
Si1	3.3307	Si2	3.3489	99.971	Si1	3.3307	Si1	7.5029	114.705
Si1	3.3307	Si2	5.7370	67.001	Si1	3.3307	Si1	7.5410	140.996
Si1	3.3307	Si2	5.7370	24.916	Si1	3.3307	Si1	7.5410	164.380
Si1	3.3307	Si1	5.9017	138.809	Si1	3.3307	Si1	7.7266	65.260
Si1	3.3307	Si1	5.9017	85.049	Si1	3.3307	Si1	7.7266	111.201
Si1	3.3307	Si1	6.0055	93.002	Si1	3.3307	Si1	7.8363	39.405
Si1	3.3307	Si1	6.0055	82.789	Si1	3.3307	Si1	7.8363	62.856
Si1	3.3307	Si1	6.6505	72.686	Si1	3.3307	Si1	8.0285	123.150
Si1	3.3307	Si1	6.6505	103.388	Si1	3.3307	Si1	8.0285	122.903
Si1	3.3307	Si1	7.1124	39.649	Si1	3.3307	Si1	8.2379	100.979
Si1	3.3307	Si1	7.1124	91.751	Si1	3.3307	Si1	8.2379	75.891
Si1	3.3307	Si2	7.2805	124.540	Si1	3.3307	Si1	8.3409	54.618
Si1	3.3307	Si2	7.2805	70.905	Si1	3.3307	Si1	8.3409	54.862
Si1	3.3307	Si2	7.2967	123.128	-----				
A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)					
Si1	3.3307	Si2	7.2967	162.247	Si1	3.3459	Si1	3.3459	97.207
Si1	3.3307	Si2	7.3655	38.183	Si1	3.3459	Si2	3.3489	101.236
Si1	3.3307	Si2	7.3655	77.015	Si1	3.3459	Si2	3.3489	54.344
Si1	3.3307	Si1	7.5029	114.705	Si1	3.3459	Si2	5.7370	140.373
Si1	3.3307	Si1	7.5029	138.457	Si1	3.3459	Si2	5.7370	101.276
Si1	3.3307	Si1	7.5410	164.380	Si1	3.3459	Si1	5.9017	115.660
Si1	3.3307	Si1	7.5410	140.996	Si1	3.3459	Si1	5.9017	21.744
Si1	3.3307	Si1	7.7266	111.201	Si1	3.3459	Si1	6.0055	115.470
Si1	3.3307	Si1	7.7266	65.260	Si1	3.3459	Si1	6.0055	67.939
Si1	3.3307	Si1	7.8363	62.856	Si1	3.3459	Si1	6.6505	81.040
Si1	3.3307	Si1	7.8363	39.405	Si1	3.3459	Si1	6.6505	101.824
Si1	3.3307	Si1	8.0285	122.903	Si1	3.3459	Si1	7.1124	66.143
Si1	3.3307	Si1	8.0285	123.150	Si1	3.3459	Si1	7.1124	162.699
Si1	3.3307	Si1	8.2379	75.891	Si1	3.3459	Si2	7.2805	122.852
Si1	3.3307	Si1	8.2379	100.979	Si1	3.3459	Si2	7.2805	43.865
Si1	3.3307	Si1	8.3409	54.862	Si1	3.3459	Si2	7.2967	38.401
Si1	3.3307	Si1	8.3409	54.618	Si1	3.3459	Si2	7.2967	70.619
Si1	3.3307	Si1	3.3459	155.256	Si1	3.3459	Si2	7.3655	78.385
Si1	3.3307	Si1	3.3459	105.481	Si1	3.3459	Si2	7.3655	162.468
Si1	3.3307	Si2	3.3489	99.971	Si1	3.3459	Si1	7.5029	59.675
Si1	3.3307	Si2	3.3489	110.383	Si1	3.3459	Si1	7.5029	68.705
Si1	3.3307	Si2	5.7370	24.916	Si1	3.3459	Si1	7.5410	59.607
Si1	3.3307	Si2	5.7370	67.001	Si1	3.3459	Si1	7.5410	37.893
Si1	3.3307	Si1	5.9017	85.049	Si1	3.3459	Si1	7.7266	118.156
Si1	3.3307	Si1	5.9017	138.809	Si1	3.3459	Si1	7.7266	64.561
Si1	3.3307	Si1	6.0055	82.789	Si1	3.3459	Si1	7.8363	121.678
Si1	3.3307	Si1	6.0055	93.002	Si1	3.3459	Si1	7.8363	112.920
Si1	3.3307	Si1	6.6505	103.388	Si1	3.3459	Si1	8.0285	51.407
Si1	3.3307	Si1	6.6505	72.686	Si1	3.3459	Si1	8.0285	79.195
Si1	3.3307	Si1	7.1124	91.751	Si1	3.3459	Si1	8.2379	56.567
Si1	3.3307	Si1	7.1124	39.649	Si1	3.3459	Si1	8.2379	126.203
Si1	3.3307	Si2	7.2805	70.905	Si1	3.3459	Si1	8.3409	129.764
Si1	3.3307	Si2	7.2805	124.540					

Si1	3.3459	Si1	8.3409	102.688	Si2	3.3489	Si1	7.7266	109.845
Si1	3.3459	Si2	3.3489	54.344	Si2	3.3489	Si1	7.7266	71.295
Si1	3.3459	Si2	3.3489	101.236	Si2	3.3489	Si1	7.8363	137.025
Si1	3.3459	Si2	5.7370	101.276	Si2	3.3489	Si1	7.8363	70.985
Si1	3.3459	Si2	5.7370	140.373	Si2	3.3489	Si1	8.0285	124.094
Si1	3.3459	Si1	5.9017	21.744	Si2	3.3489	Si1	8.0285	22.996
Si1	3.3459	Si1	5.9017	115.660	Si2	3.3489	Si1	8.2379	157.499
Si1	3.3459	Si1	6.0055	67.939	Si2	3.3489	Si1	8.2379	25.007
Si1	3.3459	Si1	6.0055	115.470	Si2	3.3489	Si1	8.3409	58.523
Si1	3.3459	Si1	6.6505	101.824	Si2	3.3489	Si1	8.3409	154.615
Si1	3.3459	Si1	6.6505	81.040	Si2	3.3489	Si2	5.7370	87.618
Si1	3.3459	Si1	7.1124	162.699	Si2	3.3489	Si2	5.7370	118.041
Si1	3.3459	Si1	7.1124	66.143	Si2	3.3489	Si1	5.9017	102.082
Si1	3.3459	Si2	7.2805	43.865	Si2	3.3489	Si1	5.9017	64.575
Si1	3.3459	Si2	7.2805	122.852	Si2	3.3489	Si1	6.0055	165.292
Si1	3.3459	Si2	7.2967	70.619	Si2	3.3489	Si1	6.0055	19.425
Si1	3.3459	Si2	7.2967	38.401	Si2	3.3489	Si1	6.6505	131.712
Si1	3.3459	Si2	7.3655	162.468	Si2	3.3489	Si1	6.6505	49.942
Si1	3.3459	Si2	7.3655	78.385	Si2	3.3489	Si1	7.1124	73.453
Si1	3.3459	Si1	7.5029	68.705	Si2	3.3489	Si1	7.1124	121.937
Si1	3.3459	Si1	7.5029	59.675	Si2	3.3489	Si2	7.2805	88.715
Si1	3.3459	Si1	7.5410	37.893	Si2	3.3489	Si2	7.2805	86.744
Si1	3.3459	Si1	7.5410	59.607	Si2	3.3489	Si2	7.2967	87.343
Si1	3.3459	Si1	7.7266	64.561	Si2	3.3489	Si2	7.2967	63.343
Si1	3.3459	Si1	7.7266	118.156	Si2	3.3489	Si2	7.3655	62.297
Si1	3.3459	Si1	7.8363	112.920	Si2	3.3489	Si2	7.3655	143.004
Si1	3.3459	Si1	7.8363	121.678	Si2	3.3489	Si1	7.5029	111.077
Si1	3.3459	Si1	8.0285	79.195	Si2	3.3489	Si1	7.5029	41.855
Si1	3.3459	Si1	8.0285	51.407	Si2	3.3489	Si1	7.5410	75.602
Si1	3.3459	Si1	8.2379	126.203	Si2	3.3489	Si1	7.5410	70.973
Si1	3.3459	Si1	8.2379	56.567	Si2	3.3489	Si1	7.7266	71.295
Si1	3.3459	Si1	8.3409	102.688	Si2	3.3489	Si1	7.7266	109.845
Si1	3.3459	Si1	8.3409	129.764	Si2	3.3489	Si1	7.8363	70.985
-----					Si2	3.3489	Si1	7.8363	137.025
A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	Si2	3.3489	Si1	8.0285	22.996
Si2	3.3489	Si2	3.3489	145.873	Si2	3.3489	Si1	8.0285	124.094
Si2	3.3489	Si2	5.7370	118.041	Si2	3.3489	Si1	8.2379	25.007
Si2	3.3489	Si2	5.7370	87.618	Si2	3.3489	Si1	8.2379	157.499
Si2	3.3489	Si1	5.9017	64.575	Si2	3.3489	Si1	8.3409	154.615
Si2	3.3489	Si1	5.9017	102.082	Si2	3.3489	Si1	8.3409	58.523
Si2	3.3489	Si1	6.0055	19.425	-----				
Si2	3.3489	Si1	6.0055	165.292	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
Si2	3.3489	Si1	6.6505	49.942	Si2	5.7370	Si2	5.7370	86.190
Si2	3.3489	Si1	6.6505	131.712	Si2	5.7370	Si1	5.9017	79.603
Si2	3.3489	Si1	7.1124	121.937	Si2	5.7370	Si1	5.9017	136.719
Si2	3.3489	Si1	7.1124	73.453	Si2	5.7370	Si1	6.0055	103.942
Si2	3.3489	Si2	7.2805	86.744	Si2	5.7370	Si1	6.0055	72.479
Si2	3.3489	Si2	7.2805	88.715	Si2	5.7370	Si1	6.6505	127.856
Si2	3.3489	Si2	7.2967	63.343	Si2	5.7370	Si1	6.6505	48.090
Si2	3.3489	Si2	7.2967	87.343	Si2	5.7370	Si1	7.1124	95.013
Si2	3.3489	Si2	7.3655	143.004	Si2	5.7370	Si1	7.1124	45.968
Si2	3.3489	Si2	7.3655	62.297	Si2	5.7370	Si2	7.2805	58.709
Si2	3.3489	Si1	7.5029	41.855	Si2	5.7370	Si2	7.2805	135.767
Si2	3.3489	Si1	7.5029	111.077	Si2	5.7370	Si2	7.2967	169.396
Si2	3.3489	Si1	7.5410	70.973	Si2	5.7370	Si2	7.2967	104.414
Si2	3.3489	Si1	7.5410	75.602	Si2	5.7370	Si2	7.3655	73.477

Si2	5.7370	Si2	7.3655	56.889	Si1	5.9017	Si2	7.3655	149.027
Si2	5.7370	Si1	7.5029	159.873	Si1	5.9017	Si2	7.3655	64.472
Si2	5.7370	Si1	7.5029	91.127	Si1	5.9017	Si1	7.5029	88.890
Si2	5.7370	Si1	7.5410	126.947	Si1	5.9017	Si1	7.5029	61.785
Si2	5.7370	Si1	7.5410	146.003	Si1	5.9017	Si1	7.5410	56.471
Si2	5.7370	Si1	7.7266	45.140	Si1	5.9017	Si1	7.5410	79.521
Si2	5.7370	Si1	7.7266	131.197	Si1	5.9017	Si1	7.7266	46.858
Si2	5.7370	Si1	7.8363	19.081	Si1	5.9017	Si1	7.7266	135.056
Si2	5.7370	Si1	7.8363	86.278	Si1	5.9017	Si1	7.8363	92.419
Si2	5.7370	Si1	8.0285	98.275	Si1	5.9017	Si1	7.8363	118.445
Si2	5.7370	Si1	8.0285	138.757	Si1	5.9017	Si1	8.0285	84.016
Si2	5.7370	Si1	8.2379	84.427	Si1	5.9017	Si1	8.0285	69.164
Si2	5.7370	Si1	8.2379	93.055	Si1	5.9017	Si1	8.2379	125.445
Si2	5.7370	Si1	8.3409	79.524	Si1	5.9017	Si1	8.2379	56.122
Si2	5.7370	Si1	8.3409	39.911	Si1	5.9017	Si1	8.3409	97.040
Si2	5.7370	Si1	5.9017	136.719	Si1	5.9017	Si1	8.3409	111.382
Si2	5.7370	Si1	5.9017	79.603	Si1	5.9017	Si1	6.0055	110.133
Si2	5.7370	Si1	6.0055	72.479	Si1	5.9017	Si1	6.0055	71.740
Si2	5.7370	Si1	6.0055	103.942	Si1	5.9017	Si1	6.6505	67.236
Si2	5.7370	Si1	6.6505	48.090	Si1	5.9017	Si1	6.6505	114.507
Si2	5.7370	Si1	6.6505	127.856	Si1	5.9017	Si1	7.1124	47.071
Si2	5.7370	Si1	7.1124	45.968	Si1	5.9017	Si1	7.1124	173.256
Si2	5.7370	Si1	7.1124	95.013	Si1	5.9017	Si2	7.2805	144.306
Si2	5.7370	Si2	7.2805	135.767	Si1	5.9017	Si2	7.2805	24.027
Si2	5.7370	Si2	7.2805	58.709	Si1	5.9017	Si2	7.2967	47.673
Si2	5.7370	Si2	7.2967	104.414	Si1	5.9017	Si2	7.2967	92.345
Si2	5.7370	Si2	7.2967	169.396	Si1	5.9017	Si2	7.3655	64.472
Si2	5.7370	Si2	7.3655	56.889	Si1	5.9017	Si2	7.3655	149.027
Si2	5.7370	Si2	7.3655	73.477	Si1	5.9017	Si1	7.5029	61.785
Si2	5.7370	Si1	7.5029	91.127	Si1	5.9017	Si1	7.5029	88.890
Si2	5.7370	Si1	7.5029	159.873	Si1	5.9017	Si1	7.5410	79.521
Si2	5.7370	Si1	7.5410	146.003	Si1	5.9017	Si1	7.5410	56.471
Si2	5.7370	Si1	7.5410	126.947	Si1	5.9017	Si1	7.7266	135.056
Si2	5.7370	Si1	7.7266	131.197	Si1	5.9017	Si1	7.7266	46.858
Si2	5.7370	Si1	7.7266	45.140	Si1	5.9017	Si1	7.8363	118.445
Si2	5.7370	Si1	7.8363	86.278	Si1	5.9017	Si1	7.8363	92.419
Si2	5.7370	Si1	7.8363	19.081	Si1	5.9017	Si1	8.0285	69.164
Si2	5.7370	Si1	8.0285	138.757	Si1	5.9017	Si1	8.0285	84.016
Si2	5.7370	Si1	8.0285	98.275	Si1	5.9017	Si1	8.2379	56.122
Si2	5.7370	Si1	8.2379	93.055	Si1	5.9017	Si1	8.2379	125.445
Si2	5.7370	Si1	8.2379	84.427	Si1	5.9017	Si1	8.3409	111.382
Si2	5.7370	Si1	8.3409	39.911	Si1	5.9017	Si1	8.3409	97.040
Si2	5.7370	Si1	8.3409	79.524	-----				
-----					A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	Si1	6.0055	Si1	6.0055	175.281
Si1	5.9017	Si1	5.9017	135.964	Si1	6.0055	Si1	6.6505	46.391
Si1	5.9017	Si1	6.0055	71.740	Si1	6.0055	Si1	6.6505	133.367
Si1	5.9017	Si1	6.0055	110.133	Si1	6.0055	Si1	7.1124	113.798
Si1	5.9017	Si1	6.6505	114.507	Si1	6.0055	Si1	7.1124	64.038
Si1	5.9017	Si1	6.6505	67.236	Si1	6.0055	Si2	7.2805	89.615
Si1	5.9017	Si1	7.1124	173.256	Si1	6.0055	Si2	7.2805	91.021
Si1	5.9017	Si1	7.1124	47.071	Si1	6.0055	Si2	7.2967	79.727
Si1	5.9017	Si2	7.2805	24.027	Si1	6.0055	Si2	7.2967	104.347
Si1	5.9017	Si2	7.2805	144.306	Si1	6.0055	Si2	7.3655	129.352
Si1	5.9017	Si2	7.2967	92.345	Si1	6.0055	Si2	7.3655	47.085
Si1	5.9017	Si2	7.2967	47.673	Si1	6.0055	Si1	7.5029	56.432

Si1	6.0055	Si1	7.5029	127.371	Si1	6.6505	Si1	8.0285	131.690
Si1	6.0055	Si1	7.5410	90.059	Si1	6.6505	Si1	8.0285	51.720
Si1	6.0055	Si1	7.5410	94.565	Si1	6.6505	Si1	8.2379	116.400
Si1	6.0055	Si1	7.7266	110.430	Si1	6.6505	Si1	8.2379	63.457
Si1	6.0055	Si1	7.7266	69.409	Si1	6.6505	Si1	8.3409	50.029
Si1	6.0055	Si1	7.8363	121.790	Si1	6.6505	Si1	8.3409	126.448
Si1	6.0055	Si1	7.8363	54.286	Si1	6.6505	Si1	7.1124	106.147
Si1	6.0055	Si1	8.0285	143.140	Si1	6.6505	Si1	7.1124	71.999
Si1	6.0055	Si1	8.0285	41.444	Si1	6.6505	Si2	7.2805	45.263
Si1	6.0055	Si1	8.2379	162.456	Si1	6.6505	Si2	7.2805	135.552
Si1	6.0055	Si1	8.2379	17.069	Si1	6.6505	Si2	7.2967	122.357
Si1	6.0055	Si1	8.3409	39.414	Si1	6.6505	Si2	7.2967	61.804
Si1	6.0055	Si1	8.3409	135.979	Si1	6.6505	Si2	7.3655	83.272
Si1	6.0055	Si1	6.6505	133.367	Si1	6.6505	Si2	7.3655	94.294
Si1	6.0055	Si1	6.6505	46.391	Si1	6.6505	Si1	7.5029	140.635
Si1	6.0055	Si1	7.1124	64.038	Si1	6.6505	Si1	7.5029	43.587
Si1	6.0055	Si1	7.1124	113.798	Si1	6.6505	Si1	7.5410	85.385
Si1	6.0055	Si2	7.2805	91.021	Si1	6.6505	Si1	7.5410	98.816
Si1	6.0055	Si2	7.2805	89.615	Si1	6.6505	Si1	7.7266	23.020
Si1	6.0055	Si2	7.2967	104.347	Si1	6.6505	Si1	7.7266	156.634
Si1	6.0055	Si2	7.2967	79.727	Si1	6.6505	Si1	7.8363	42.049
Si1	6.0055	Si2	7.3655	47.085	Si1	6.6505	Si1	7.8363	133.722
Si1	6.0055	Si2	7.3655	129.352	Si1	6.6505	Si1	8.0285	51.720
Si1	6.0055	Si1	7.5029	127.371	Si1	6.6505	Si1	8.0285	131.690
Si1	6.0055	Si1	7.5029	56.432	Si1	6.6505	Si1	8.2379	63.457
Si1	6.0055	Si1	7.5410	94.565	Si1	6.6505	Si1	8.2379	116.400
Si1	6.0055	Si1	7.5410	90.059	Si1	6.6505	Si1	8.3409	126.448
Si1	6.0055	Si1	7.7266	69.409	Si1	6.6505	Si1	8.3409	50.029
Si1	6.0055	Si1	7.7266	110.430	-----				
Si1	6.0055	Si1	7.8363	54.286	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
Si1	6.0055	Si1	7.8363	121.790	Si1	7.1124	Si1	7.1124	130.824
Si1	6.0055	Si1	8.0285	41.444	Si1	7.1124	Si2	7.2805	149.304
Si1	6.0055	Si1	8.0285	143.140	Si1	7.1124	Si2	7.2805	41.620
Si1	6.0055	Si1	8.2379	17.069	Si1	7.1124	Si2	7.2967	92.485
Si1	6.0055	Si1	8.2379	162.456	Si1	7.1124	Si2	7.2967	131.190
Si1	6.0055	Si1	8.3409	135.979	Si1	7.1124	Si2	7.3655	24.301
Si1	6.0055	Si1	8.3409	39.414	Si1	7.1124	Si2	7.3655	115.981
-----					Si1	7.1124	Si1	7.5029	97.414
A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	Si1	7.1124	Si1	7.5029	114.656
Si1	6.6505	Si1	6.6505	175.739	Si1	7.1124	Si1	7.5410	125.750
Si1	6.6505	Si1	7.1124	71.999	Si1	7.1124	Si1	7.5410	103.336
Si1	6.6505	Si1	7.1124	106.147	Si1	7.1124	Si1	7.7266	126.400
Si1	6.6505	Si2	7.2805	135.552	Si1	7.1124	Si1	7.7266	51.681
Si1	6.6505	Si2	7.2805	45.263	Si1	7.1124	Si1	7.8363	81.384
Si1	6.6505	Si2	7.2967	61.804	Si1	7.1124	Si1	7.8363	64.806
Si1	6.6505	Si2	7.2967	122.357	Si1	7.1124	Si1	8.0285	92.816
Si1	6.6505	Si2	7.3655	94.294	Si1	7.1124	Si1	8.0285	117.474
Si1	6.6505	Si2	7.3655	83.272	Si1	7.1124	Si1	8.2379	49.366
Si1	6.6505	Si1	7.5029	43.587	Si1	7.1124	Si1	8.2379	128.774
Si1	6.6505	Si1	7.5029	140.635	Si1	7.1124	Si1	8.3409	85.874
Si1	6.6505	Si1	7.5410	98.816	Si1	7.1124	Si1	8.3409	62.048
Si1	6.6505	Si1	7.5410	85.385	Si1	7.1124	Si2	7.2805	41.620
Si1	6.6505	Si1	7.7266	156.634	Si1	7.1124	Si2	7.2805	149.304
Si1	6.6505	Si1	7.7266	23.020	Si1	7.1124	Si2	7.2967	131.190
Si1	6.6505	Si1	7.8363	133.722	Si1	7.1124	Si2	7.2967	92.485
Si1	6.6505	Si1	7.8363	42.049	Si1	7.1124	Si2	7.3655	115.981

Síntese, caracterização e aplicação de estanhosilicatos como catalisadores heterogêneos para produção de biocombustíveis.

Si1	7.1124	Si2	7.3655	24.301	Si2	7.2805	Si1	8.3409	87.388
Si1	7.1124	Si1	7.5029	114.656	Si2	7.2805	Si1	8.3409	102.766
Si1	7.1124	Si1	7.5029	97.414	-----				
Si1	7.1124	Si1	7.5410	103.336	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
Si1	7.1124	Si1	7.5410	125.750	Si2	7.2967	Si2	7.2967	64.982
Si1	7.1124	Si1	7.7266	51.681	Si2	7.2967	Si2	7.3655	112.136
Si1	7.1124	Si1	7.7266	126.400	Si2	7.2967	Si2	7.3655	125.640
Si1	7.1124	Si1	7.8363	64.806	Si2	7.2967	Si1	7.5029	23.791
Si1	7.1124	Si1	7.8363	81.384	Si2	7.2967	Si1	7.5029	78.915
Si1	7.1124	Si1	8.0285	117.474	Si2	7.2967	Si1	7.5410	42.579
Si1	7.1124	Si1	8.0285	92.816	Si2	7.2967	Si1	7.5410	23.708
Si1	7.1124	Si1	8.2379	128.774	Si2	7.2967	Si1	7.7266	124.278
Si1	7.1124	Si1	8.2379	49.366	Si2	7.2967	Si1	7.7266	59.387
Si1	7.1124	Si1	8.3409	62.048	Si2	7.2967	Si1	7.8363	158.327
Si1	7.1124	Si1	8.3409	85.874	Si2	7.2967	Si1	7.8363	103.727
-----					Si2	7.2967	Si1	8.0285	73.836
A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)	Si2	7.2967	Si1	8.0285	40.851
Si2	7.2805	Si2	7.2805	164.486	Si2	7.2967	Si1	8.2379	94.844
Si2	7.2805	Si2	7.2967	111.840	Si2	7.2967	Si1	8.2379	88.062
Si2	7.2805	Si2	7.2967	53.151	Si2	7.2967	Si1	8.3409	108.539
Si2	7.2805	Si2	7.3655	125.010	Si2	7.2967	Si1	8.3409	141.085
Si2	7.2805	Si2	7.3655	65.154	Si2	7.2967	Si2	7.3655	125.640
Si2	7.2805	Si1	7.5029	112.443	Si2	7.2967	Si2	7.3655	112.136
Si2	7.2805	Si1	7.5029	56.017	Si2	7.2967	Si1	7.5029	78.915
Si2	7.2805	Si1	7.5410	70.754	Si2	7.2967	Si1	7.5029	23.791
Si2	7.2805	Si1	7.5410	93.743	Si2	7.2967	Si1	7.5410	23.708
Si2	7.2805	Si1	7.7266	23.265	Si2	7.2967	Si1	7.5410	42.579
Si2	7.2805	Si1	7.7266	158.022	Si2	7.2967	Si1	7.7266	59.387
Si2	7.2805	Si1	7.8363	69.084	Si2	7.2967	Si1	7.7266	124.278
Si2	7.2805	Si1	7.8363	122.935	Si2	7.2967	Si1	7.8363	103.727
Si2	7.2805	Si1	8.0285	77.217	Si2	7.2967	Si1	7.8363	158.327
Si2	7.2805	Si1	8.0285	93.191	Si2	7.2967	Si1	8.0285	40.851
Si2	7.2805	Si1	8.2379	107.845	Si2	7.2967	Si1	8.0285	73.836
Si2	7.2805	Si1	8.2379	72.642	Si2	7.2967	Si1	8.2379	88.062
Si2	7.2805	Si1	8.3409	102.766	Si2	7.2967	Si1	8.2379	94.844
Si2	7.2805	Si1	8.3409	87.388	Si2	7.2967	Si1	8.3409	141.085
Si2	7.2805	Si2	7.2967	53.151	Si2	7.2967	Si1	8.3409	108.539
Si2	7.2805	Si2	7.2967	111.840	-----				
Si2	7.2805	Si2	7.3655	65.154	A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
Si2	7.2805	Si2	7.3655	125.010	Si2	7.3655	Si2	7.3655	110.671
Si2	7.2805	Si1	7.5029	56.017	Si2	7.3655	Si1	7.5029	121.164
Si2	7.2805	Si1	7.5029	112.443	Si2	7.3655	Si1	7.5029	103.248
Si2	7.2805	Si1	7.5410	93.743	Si2	7.3655	Si1	7.5410	132.917
Si2	7.2805	Si1	7.5410	70.754	Si2	7.3655	Si1	7.5410	115.658
Si2	7.2805	Si1	7.7266	158.022	Si2	7.3655	Si1	7.7266	102.290
Si2	7.2805	Si1	7.7266	23.265	Si2	7.3655	Si1	7.7266	75.567
Si2	7.2805	Si1	7.8363	122.935	Si2	7.3655	Si1	7.8363	57.902
Si2	7.2805	Si1	7.8363	69.084	Si2	7.3655	Si1	7.8363	75.209
Si2	7.2805	Si1	8.0285	93.191	Si2	7.3655	Si1	8.0285	84.966
Si2	7.2805	Si1	8.0285	77.217	Si2	7.3655	Si1	8.0285	141.769
Si2	7.2805	Si1	8.2379	72.642	Si2	7.3655	Si1	8.2379	37.757
Si2	7.2805	Si1	8.2379	107.845	Si2	7.3655	Si1	8.2379	139.154
					Si2	7.3655	Si1	8.3409	92.908
					Si2	7.3655	Si1	8.3409	37.832
					Si2	7.3655	Si1	7.5029	103.248
					Si2	7.3655	Si1	7.5029	121.164

Si2	7.3655	Si1	7.5410	115.658
Si2	7.3655	Si1	7.5410	132.917
Si2	7.3655	Si1	7.7266	75.567
Si2	7.3655	Si1	7.7266	102.290
Si2	7.3655	Si1	7.8363	75.209
Si2	7.3655	Si1	7.8363	57.902
Si2	7.3655	Si1	8.0285	141.769
Si2	7.3655	Si1	8.0285	84.966
Si2	7.3655	Si1	8.2379	139.154
Si2	7.3655	Si1	8.2379	37.757
Si2	7.3655	Si1	8.3409	37.832
Si2	7.3655	Si1	8.3409	92.908

A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
Si1	7.5029	Si1	7.5029	97.952
Si1	7.5029	Si1	7.5410	55.266
Si1	7.5029	Si1	7.5410	44.296
Si1	7.5029	Si1	7.7266	132.502
Si1	7.5029	Si1	7.7266	50.683
Si1	7.5029	Si1	7.8363	177.272
Si1	7.5029	Si1	7.8363	84.777
Si1	7.5029	Si1	8.0285	96.863
Si1	7.5029	Si1	8.0285	22.370
Si1	7.5029	Si1	8.2379	115.654
Si1	7.5029	Si1	8.2379	66.825
Si1	7.5029	Si1	8.3409	85.635
Si1	7.5029	Si1	8.3409	158.282
Si1	7.5029	Si1	7.5410	44.296
Si1	7.5029	Si1	7.5410	55.266
Si1	7.5029	Si1	7.7266	50.683
Si1	7.5029	Si1	7.7266	132.502
Si1	7.5029	Si1	7.8363	84.777
Si1	7.5029	Si1	7.8363	177.272
Si1	7.5029	Si1	8.0285	22.370
Si1	7.5029	Si1	8.0285	96.863
Si1	7.5029	Si1	8.2379	66.825
Si1	7.5029	Si1	8.2379	115.654
Si1	7.5029	Si1	8.3409	158.282
Si1	7.5029	Si1	8.3409	85.635

A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
Si1	7.5410	Si1	7.5410	23.385
Si1	7.5410	Si1	7.7266	81.897
Si1	7.5410	Si1	7.7266	101.749
Si1	7.5410	Si1	7.8363	127.395
Si1	7.5410	Si1	7.8363	138.338
Si1	7.5410	Si1	8.0285	53.138
Si1	7.5410	Si1	8.0285	53.024
Si1	7.5410	Si1	8.2379	97.197
Si1	7.5410	Si1	8.2379	86.187
Si1	7.5410	Si1	8.3409	129.454
Si1	7.5410	Si1	8.3409	129.568
Si1	7.5410	Si1	7.7266	101.749
Si1	7.5410	Si1	7.7266	81.897
Si1	7.5410	Si1	7.8363	138.338
Si1	7.5410	Si1	7.8363	127.395
Si1	7.5410	Si1	8.0285	53.024
Si1	7.5410	Si1	8.0285	53.138

Si1	7.5410	Si1	8.2379	86.187
Si1	7.5410	Si1	8.2379	97.197
Si1	7.5410	Si1	8.3409	129.568
Si1	7.5410	Si1	8.3409	129.454

A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
Si1	7.7266	Si1	7.7266	176.333
Si1	7.7266	Si1	7.8363	49.542
Si1	7.7266	Si1	7.8363	127.202
Si1	7.7266	Si1	8.0285	66.913
Si1	7.7266	Si1	8.0285	115.555
Si1	7.7266	Si1	8.2379	86.476
Si1	7.7266	Si1	8.2379	93.414
Si1	7.7266	Si1	8.3409	112.058
Si1	7.7266	Si1	8.3409	65.348
Si1	7.7266	Si1	7.8363	127.202
Si1	7.7266	Si1	7.8363	49.542
Si1	7.7266	Si1	8.0285	115.555
Si1	7.7266	Si1	8.0285	66.913
Si1	7.7266	Si1	8.2379	93.414
Si1	7.7266	Si1	8.2379	86.476
Si1	7.7266	Si1	8.3409	65.348
Si1	7.7266	Si1	8.3409	112.058

A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
Si1	7.8363	Si1	7.8363	92.495
Si1	7.8363	Si1	8.0285	85.658
Si1	7.8363	Si1	8.0285	157.534
Si1	7.8363	Si1	8.2379	65.391
Si1	7.8363	Si1	8.2379	112.019
Si1	7.8363	Si1	8.3409	91.827
Si1	7.8363	Si1	8.3409	21.490
Si1	7.8363	Si1	8.0285	157.534
Si1	7.8363	Si1	8.0285	85.658
Si1	7.8363	Si1	8.2379	112.019
Si1	7.8363	Si1	8.2379	65.391
Si1	7.8363	Si1	8.3409	21.490
Si1	7.8363	Si1	8.3409	91.827

A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
Si1	8.0285	Si1	8.0285	104.327
Si1	8.0285	Si1	8.2379	47.250
Si1	8.0285	Si1	8.2379	135.694
Si1	8.0285	Si1	8.3409	177.317
Si1	8.0285	Si1	8.3409	78.356
Si1	8.0285	Si1	8.2379	135.694
Si1	8.0285	Si1	8.2379	47.250
Si1	8.0285	Si1	8.3409	78.356
Si1	8.0285	Si1	8.3409	177.317

A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
Si1	8.2379	Si1	8.2379	176.561
Si1	8.2379	Si1	8.3409	130.662
Si1	8.2379	Si1	8.3409	46.323
Si1	8.2379	Si1	8.3409	46.323
Si1	8.2379	Si1	8.3409	130.662

A2	d1,2(Å)	A3	d1,3(Å)	A2,A1,A3(°)
Si1	8.3409	Si1	8.3409	98.960

Apêndice E - Conteúdo do arquivo experimental (.txt) utilizado para simulação das curvas de REDOR (Rotational-Echo Double-Resonance) NMR no software SIMPSON

E1: OBTENÇÃO DAS CONSTANTES DE ACOPLAMENTO DIPOLAR PARA DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS

```
proc main {} {
  puts [dist2dip 119Sn 29Si 3.3307] }
```

E2: SIMULAÇÃO PARA 2SPINS (^{29}Si - ^{119}Sn)

```
spinsys {
  channels 29Si 119Sn
  nuclei 29Si 119Sn
  dipole 1 2 -242.383 0 0 0
}
par {
  proton_frequency 600e6
  spin_rate 12500
  sw spin_rate/2.0
  np 512
  crystal_file zcw376
  gamma_angles 72
  start_operator I1x
  detect_operator I1p
  verbose 1101
  variable rf 43100
}
proc pulseq {} {
  global par
  maxdt 1.0
  #calculate now finite pulse length for dephasing pulse
  set t180 [expr 0.5e6/$par(rf)]
  set tr2 [expr 0.5e6/$par(spin_rate)-$t180]
  # or set t180 11.6 e.g.
  # set tr2 28.4 using 12500 Hz and t180 = 11.6 us
  reset
  delay $tr2
  pulse $t180 0 x $par(rf) x
  delay $tr2
  pulse $t180 0 x $par(rf) y
  store 1
  #
  reset
  acq
  delay $tr2
  pulse $t180 0 x $par(rf) x
  delay $tr2
  #next is 180 echo pulse
  pulse $t180 $par(rf) x 0 x
  prop 1
  store 2
  acq
  for {set i 2} {$i < $par(np)} {incr i} {
    reset
    prop 1
    prop 2
    prop 1
    store 2
    acq
  }
}
proc main {} {
  global par
  set f [fsimpson]
  fsave $f $par(name).fid
}
```

E3: SIMULAÇÃO PARA 3SPINS (^{29}Si - ^{119}Sn - ^{119}Sn)

```
spinsys {
  channels 29Si 119Sn
  nuclei 29Si 119Sn 119Sn
  dipole 1 2 -242.383 0 0 0
  dipole 1 3 -239.095 0 155.256 0
}
par {
  proton_frequency 600e6
  spin_rate 12500
  sw spin_rate/2.0
  np 512
  crystal_file zcw376
  gamma_angles 72
  start_operator I1x
  detect_operator I1p
  verbose 1101
  variable rf 43100
}
proc pulseq {} {
  global par
  maxdt 1.0
  #calculate now finite pulse length for dephasing pulse
  set t180 [expr 0.5e6/$par(rf)]
  set tr2 [expr 0.5e6/$par(spin_rate)-$t180]
  # or set t180 11.6 e.g.
  # set tr2 28.4 using 12500 Hz and t180 = 11.6 us
  reset
  delay $tr2
  pulse $t180 0 x $par(rf) x
  delay $tr2
  pulse $t180 0 x $par(rf) y
  store 1
  #
  reset
  acq
  delay $tr2
  pulse $t180 0 x $par(rf) x
  delay $tr2
  #next is 180 echo pulse
  pulse $t180 $par(rf) x 0 x
  prop 1
  store 2
  acq
  for {set i 2} {$i < $par(np)} {incr i} {
    reset
    prop 1
    prop 2
    prop 1
    store 2
    acq
  }
}
proc main {} {
  global par
  set f [fsimpson]
  fsave $f $par(name).fid
}
```

Apêndice F - Termo de reprodução xerográfica

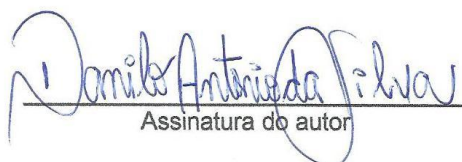


UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto

TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

Autorizo a reprodução xerográfica do presente Trabalho de Conclusão, na íntegra ou em partes, para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 23 / 08 / 2016


Assinatura do autor