

## 2 Revisão Bibliográfica

Nesta etapa são apresentados aspectos da química de sistemas coloidais necessários para um melhor entendimento dos sistemas de microemulsão. Também são apresentados alguns trabalhos relacionados à obtenção de óxidos metálicos usando-se esses sistemas.

### 2.1. Alguns conceitos sobre a química dos sistemas coloidais

Segundo Castellan (1986), uma dispersão coloidal pode ser definida como uma suspensão de partículas finamente divididas, de 1 a 1000 nm de diâmetro, denominada fase dispersa ou, simplesmente, colóide, em um meio contínuo, chamado de meio ou fase dispersante. As definições de outros autores, como por exemplo, de Shaw (1975) e de Everett (1988), vão ao encontro do que Castellan (1986) propõe, porém acrescentam outros conceitos e classificações. Shaw (1975) sugere uma subdivisão dos tipos de sistemas coloidais, conforme mostra a Tabela 1. Para Everett (1988), sistemas coloidais podem ser definidos como uma classe intermediária de materiais, que está entre os sistemas “molecularmente” dispersos e os sistemas com partículas dispersas, ou seja, embora um componente (fase dispersa), na faixa de 1 a 1000 nm, esteja finamente disperso no outro (meio dispersante), o grau de subdivisão não se aproxima de misturas moleculares simples. Além disso, Castellan (1986) classifica géis como sistemas coloidais estáveis e liofílicos, ou seja, aqueles nos quais o meio dispersante e a fase dispersa possuem grande afinidade; e sóis, como sistemas menos estáveis e liofóbicos, nos quais, praticamente, não há afinidade entre o meio dispersante e a fase dispersa, enquanto que para Everett (1988), sóis são sistemas coloidais de finas partículas sólidas em meio líquido, e géis, sistemas coloidais de macromoléculas em meio líquido.

Tabela 1 – Classificação de sistemas coloidais. Shaw (1975).

<b>Fase dispersa</b>	<b>Fase dispersante</b>	<b>Nome do sistema coloidal</b>	<b>Exemplos</b>
Líquido	Gás	Aerossol líquido	Névoas, sprays líquidos
Sólido	Gás	Aerossol sólido	Fumaça, poeira
Gás	Líquido	Espuma	Espumas em soluções de sabões
Líquido	Líquido	Emulsão	Leite, maionese
Sólido	Líquido	Sol ou suspensão coloidal	Ouro coloidal, pasta de dente
Gás	Sólido	Espuma sólida	Poliestireno expandido
Líquido	Sólido	Emulsão Sólida	Pérola
Sólido	Sólido	Suspensão sólida	Plásticos pigmentados

Castellan (1986) sugere que a estabilidade das dispersões coloidais esteja diretamente relacionada às cargas elétricas, que fazem com que a fase dispersa tenda a ficar em suspensão, enquanto Shaw (1975) realça a importância da energia de superfície que esses sistemas apresentam. Para Everett (1988), uma dispersão coloidal representa um estado de maior energia que o estado dos mesmos materiais quando estes estão simplesmente agregados. Portanto, a questão principal para a estabilidade de uma dispersão coloidal é o quê, ou quais parâmetros, interferem nas barreiras de energia que impedem a quebra do estado coloidal. Como exemplos são citados: a temperatura, a pressão, e o meio dispersante, dentre outros. Ainda segundo seus conceitos, uma característica importante de sistemas dispersos é a grande área da interface entre a fase dispersa e o meio dispersante. Afastar os componentes da fase dispersa entre si, e mantê-los afastados, apesar de ser imprescindível para a manutenção do sistema coloidal, requer energia, pois há, originalmente, forças de atração entre suas unidades.

Como se observa, diferentes autores conceituam sistemas coloidais, sóis, e géis, de formas distintas entre si. No presente trabalho, optou-se pelas definições mais recentes de Everett (1988). Assim, a fase dispersa pode ser qualquer sistema composto por unidades com tamanhos entre 1 e 1000 nm, sejam partículas, gotículas, etc. que estejam contidas em um outro meio, chamado de meio dispersante. Alguns dos parâmetros associados à estabilidade dos sistemas coloidais são discutidos adiante.

### **2.1.1. Forças entre as unidades da fase dispersa**

A energia de atração entre duas unidades da fase dispersa que se afastam diminui muito mais lentamente do que entre unidades menores, como por exemplo, moléculas simples. A separação entre as unidades é mais difícil no início, quando ainda estão muito próximas. Somente após cerca de 10 nm de afastamento, as interações começam a desaparecer mais rapidamente. Devido a este efeito, chamado de *efeito de retardamento*, ao se manter as unidades da fase dispersa afastadas umas das outras, mantêm-se uma menor energia no sistema e conseqüentemente, a estabilidade da dispersão coloidal.

### **2.1.2. Efeito da interação fase dispersa / meio dispersante**

O cálculo das forças de interação entre a fase dispersa e o meio dispersante e sua relação com a natureza das suas unidades formadoras tem sido, majoritariamente, um problema teórico. Mas, de uma forma geral, quanto mais similares quimicamente são o meio dispersante e a fase dispersa, maior é a interação e mais difícil a estabilização da dispersão coloidal.

### **2.1.3. Forças eletrostáticas**

As superfícies das unidades da fase dispersa podem se tornar carregadas eletricamente por alguns mecanismos, tais como: ionização devido a variações de pH, adsorção diferenciada de íons de cargas contrárias, ou dissolução também diferenciada de íons de cargas contrárias que constituem a unidade da fase dispersa. Normalmente, todas as unidades da fase dispersa de um sistema coloidal apresentam a mesma carga elétrica, o que as mantém em suspensão, uma vez que sofrem repulsão elétrica continuamente. Portanto, qualquer alteração no meio dispersante, seja pela adição de eletrólitos, seja pela variação de pH, que altere as cargas elétricas superficiais das unidades da fase dispersa, levam a alterações na estabilidade de sistemas coloidais.

#### 2.1.4. Repulsão estérica

Supondo que uma camada polimérica compacta, que não se desloque devido a colisões, esteja adsorvida a uma unidade da fase dispersa, conforme mostrado na Figura 1, sua presença poderá afetar a interação entre duas unidades da fase dispersa, basicamente, de dois modos distintos: se a camada polimérica for semelhante quimicamente ao meio dispersante não haverá influência na interação entre as unidades da fase dispersa, porém a distância entre os dois centros será maior, o que proporcionará uma menor atração do que quando não houver adsorção da camada polimérica. Por outro lado, se camada polimérica for semelhante ao núcleo da unidade da fase dispersa, haverá apenas um efeito de aumento desta unidade, que, por sua vez, promoverá uma atração mais intensa entre as unidades da fase dispersa se comparada a uma situação em que estas unidades não estejam adsorvidas. Portanto, apenas quando a camada polimérica possuir propriedades semelhantes ao meio dispersante haverá aumento da estabilidade dos sistemas coloidais.

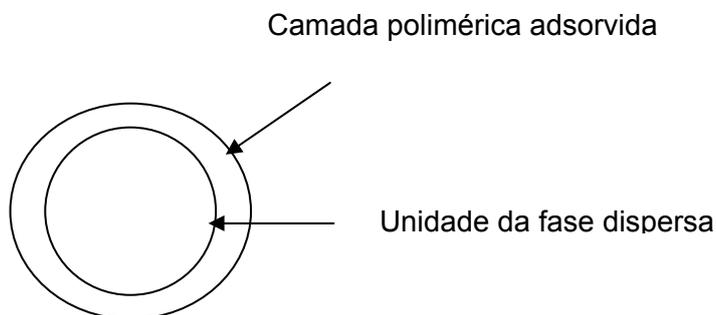


Figura 1 – Esquema simplificado de unidade de fase dispersa adsorvida por uma camada polimérica compacta.

#### 2.1.5. Sistemas Micelares e Microemulsões

Segundo Everett (1988), sistemas micelares são colóides de associação, ou seja, sistemas coloidais nos quais há formação das unidades da fase dispersa, mas as estruturas formadas são usualmente levadas, por fatores energéticos e geométricos, a um tamanho reduzido, de poucos nanômetros. Alguns fatores que favorecem a estabilidade desses sistemas são: a) tensão

superficial da fase dispersa e do meio dispersante baixas, que pode ser obtida através da adição de surfactantes; b) repulsão das duplas camadas elétricas entre as unidades da fase dispersa, obtida, por exemplo, utilizando-se agentes emulsificantes iônicos; c) volume relativamente pequeno da fase dispersa, para favorecer a formação de gotículas pequenas; d) gotículas pequenas, pois são mais estáveis que gotas grandes em função da razão área / volume; e e) viscosidade do meio dispersante elevada, o que diminui o número de colisões, retardando uma possível floculação e/ou sedimentação.

Dos possíveis sistemas coloidais existentes descritos anteriormente, as emulsões têm papel destacado neste trabalho, haja vista o processo de síntese de óxidos metálicos que se baseia nos sistemas de microemulsões que, além de serem sistemas micelares, podem ser considerados emulsões nas quais a fase dispersa encontra-se em tamanho bastante reduzido.

Uma microemulsão pode ser definida como um sistema contendo água, um líquido imiscível em água, genericamente chamado de óleo, e um surfactante. Os surfactantes são moléculas que possuem duas regiões distintas: uma apolar, e a outra, polar ou iônica. Essas moléculas podem, por exemplo, provocar a estabilidade de uma emulsão ao formar um filme adsorvido em torno das unidades da fase dispersa, diminuindo sua energia interfacial e impedindo sua coalescência e floculação, e, como consequência, como “templates” de componentes inorgânicos durante procedimentos de sínteses (Wang, Y et al. 2001). Ao se aumentar a cadeia apolar de um surfactante, a tendência é que micelas sejam formadas mais facilmente. Por exemplo, segundo Everett (1988), o aumento de dois grupamentos metila na cadeia de um surfactante pode reduzir dez vezes a concentração micelar crítica, que é a concentração de surfactante na qual começa a haver formação de micelas.

A estrutura interna de uma microemulsão, em uma temperatura fixa, é determinada pela razão entre seus componentes. Conforme ilustra a Figura 2, uma variação na proporção entre os componentes permite obter desde um sistema bifásico até um sistema contendo gotículas muito pequenas, ou seja, a microemulsão. Quando se tem mais água que óleo, a temperaturas baixas, a microemulsão é formada por micelas normais, onde a extremidade hidrofílica do surfactante fica orientada para a parte exterior. Nesse caso, o sistema é denominado microemulsão óleo-em-água. Com o aumento da quantidade de óleo, a microemulsão é destruída, perdendo, portanto, a aparência macroscópica homogênea, e a solução resultante dependerá da temperatura e da concentração

do surfactante (solução bifásica ou bicontínua). Ao se utilizar concentrações elevadas de óleo (próximo a 100%), tem-se novamente uma solução com aparência homogênea, ou seja, novamente uma microemulsão, agora denominada microemulsão água-em-óleo, formada por micelas reversas, nas quais a extremidade hidrofílica do surfactante fica orientada para a parte interior, também chamadas de micelas reversas (Eriksson, 2004).

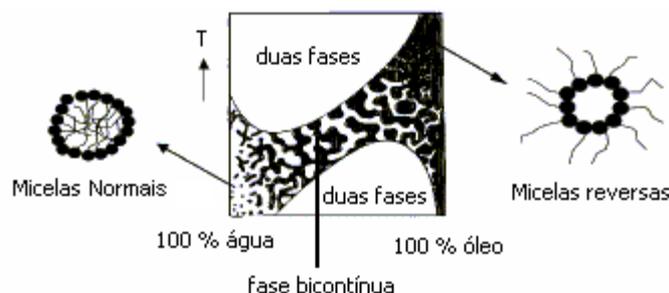


Figura 2 - Esquema simplificado de uma microemulsão em função da temperatura e da concentração de água (Eriksson, 2004).

As microemulsões podem ser descritas, portanto, como sistemas homogêneos, isotrópicos e estáveis de uma fase aquosa em uma fase orgânica contínua. As gotículas formadas possuem tamanhos na faixa de 1 a 150 nm de diâmetro. Quando um íon de um metal é incorporado na fase aquosa da microemulsão, por exemplo, estará em uma reduzida região aquosa rodeada por óleo e, então, reações químicas podem ocorrer quando essas gotículas, contendo os reagentes (íons) desejados, colidem umas com as outras. Para que haja contato entre as fases aquosas há necessidade da ruptura da estrutura das gotículas, ou seja, desestabilização do sistema coloidal. Para isso, normalmente são utilizadas substâncias altamente polares, capazes de romper essas estruturas, permitindo o contato dos reagentes dos seus interiores. Cada uma dessas gotículas pode, então, ser considerada um “reator” em tamanho nanométrico, originando, possivelmente, partículas sólidas nanométricas.

Para a preparação de óxidos metálicos utilizando-se esse método, por exemplo, são preparadas microemulsões dos íons precursores, normalmente de sais ou hidróxidos, seguindo-se uma posterior mistura das microemulsões e quebra das estruturas, seja pela adição de um solvente polar, ou mesmo por agitação mecânica intensa. Após a reação, seguem-se as etapas de lavagem, secagem e calcinação em temperaturas apropriadas, levando à formação do óxido desejado na forma de pó. Como as reações ocorrem em domínios

nanométricos, são esperadas uma maior homogeneidade e um menor tamanho e grau de aglomeração das partículas assim formadas (Porta, 2002).

## 2.2.Obtenção de óxidos pelo método de microemulsão

Masui et al. (1998) prepararam óxidos mistos de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  pelo método de microemulsão. Em seus estudos, foram preparadas duas microemulsões com fases aquosas de soluções distintas, uma de nitrato de cério e de zircônio, e outra de amônia. Ambas as microemulsões foram preparadas utilizando-se ciclohexano como fase orgânica, polioxietileno (10) octilfenil éter (OP-10) como surfactante, e álcool n-hexílico como co-surfactante para, segundo os autores, facilitar a dissolução do OP-10 na fase orgânica. Após mistura, sob agitação, das duas microemulsões que continham as fases aquosas de cério e zircônio e de amônia, houve formação de um sistema coloidal. As partículas assim obtidas foram separadas por centrifugação e lavadas com álcool metílico, água deionizada e acetona, e o precipitado obtido foi seco. Como resultado, as partículas de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  apresentaram-se uniformes, com alta área superficial,  $285 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , e tamanho médio de partícula de 4 nm. Os autores utilizaram esses óxidos para preparação de catalisadores suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que foram testados na oxidação de CO e comparados com o desempenho do catalisador  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  preparado pelo método convencional de precipitação. O catalisador preparado por microemulsão, mesmo quando tratado a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  por 5 h, apresentou uma atividade muito superior ao catalisador preparado pelo método de precipitação, apresentando uma conversão de 50 % do CO em temperaturas da ordem de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  mais baixas. Os autores concluíram que essa maior atividade está, muito provavelmente, relacionada aos menores tamanhos de partículas de  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  obtidos pelo método de microemulsão.

Lee et al. (1999) produziram  $\text{ZrO}_2$  pela mistura de duas microemulsões. Os autores utilizaram duas microemulsões água em óleo com fases aquosas, uma de amônia e a outra, de oxiacetato de zircônio. Como fase orgânica, foi utilizado heptano e como surfactantes, Span 85 (Sorbitan trioleato,  $\text{C}_{60}\text{H}_{108}\text{O}_6$ ), Arlancel 83 (Sorbitan sesquioleato,  $\text{C}_{66}\text{H}_{130}\text{O}_{18}$ ), Span-80 (Sorbitan monooleato,  $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$ ), e Span-40 (Sorbitan monopalmitato,  $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_6$ ). Em seus trabalhos verificaram a influência do tipo e da concentração dos surfactantes, a razão volumétrica e a concentração das fases aquosa e orgânica, e o tempo de formação da microemulsão. Os autores observaram que a variação dos

surfactantes afeta a estabilidade das microemulsões e a morfologia das partículas de  $ZrO_2$  obtidas. Entretanto, os autores não deixam claro qual a razão para a observação desses efeitos.

Wu et al. (2005) sintetizaram óxidos mistos de  $Ce_{0,67}Zr_{0,33}O_2$  pelos métodos de microemulsão, sol-gel, tratamento hidrotérmico e co-precipitação. No método de microemulsão, foram utilizadas soluções dos nitratos dos metais correspondentes, como fase aquosa, e hexano, como fase orgânica. Entretanto os autores não citam o surfactante utilizado e nem a substância usada para reagir com as soluções que continham os metais e formar os óxidos de interesse. A amostra preparada por microemulsão, quando comparada com as preparadas pelos outros métodos, foi a única que manteve suas propriedades redox após tratamento térmico a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  por 20 h, possivelmente devido a sua alta área superficial e a sua homogeneidade estrutural, o que levou os autores a inferirem que o método de microemulsão destaca-se na síntese de óxidos de  $CeO_2$ - $ZrO_2$  quando essas propriedades são desejadas.

Bai et al. (2005) prepararam  $CeO_2$  com morfologias diferentes a partir da decomposição térmica a  $80$  e  $180\text{ }^\circ\text{C}$  de hidroxicarbonatos de cério, que, por sua vez, foram preparados por uma rota de microemulsão, seguida de centrifugação, lavagem com água deionizada e com etanol, secagem a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  e calcinação a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h em  $N_2$  e também por 2 h em ar. Os autores utilizaram duas microemulsões com fases aquosas distintas, uma, de nitrato de cério, e a outra, de ureia. Em ambas as microemulsões utilizaram nonilfenoletoxilato (TX-10) como surfactante, ciclohexano como fase orgânica, e n-butanol, como co-surfactante. Desta forma foram obtidas partículas de  $CeO_2$  com distribuição homogênea de tamanho e diâmetros da ordem de 15 nm.

Partículas de  $TiO_2$  foram preparadas por Li e Wang (1999) através do método de microemulsão. Como fase orgânica foi utilizado ciclohexano, e, como surfactante não-iônico, uma mistura de éteres poli(oxietileno)<sub>5</sub> nonilfenólico (NP5) e poli(oxietileno)<sub>9</sub> nonilfenólico (NP9). Duas microemulsões foram preparadas: uma contendo solução aquosa de  $TiCl_4$ , e outra contendo solução aquosa de  $NH_4OH$ . Para o preparo das microemulsões, a fase orgânica, o surfactante e a fase aquosa foram misturados a  $13\text{ }^\circ\text{C}$ . Posteriormente, as microemulsões contendo  $TiCl_4$  e  $NH_3$  foram misturadas, levando à formação de partículas de  $TiO_2$ . Utilizando esse método, os autores obtiveram uma distribuição de tamanho de partículas na faixa de 2 a 12 nm, com tamanho médio igual a 5 nm.

Zhang e Gao (2002) prepararam  $TiO_2$  através da hidrólise de alcóxido de titânio em micelas. Para isso, uma solução de  $Ti(OC_3H_7)_9$  em isopropanol foi

lentamente adicionada, sob agitação, em uma microemulsão água em óleo preparada a partir de Span 80, como surfactante, tolueno, como fase orgânica e água. O precipitado formado foi lavado, repetidamente, com água deionizada, seco e calcinado a 350 e 500 °C para produzir TiO<sub>2</sub>. Segundo os autores, foram obtidas partículas em escala nanométrica, na faixa de 20 a 50 nm,

Hong et al. (2003) também sintetizaram nanopartículas de TiO<sub>2</sub> pelo método de microemulsão. Para obtenção do precipitado de TiO<sub>2</sub>, os autores partiram da hidrólise do TTIP (tetraisopropóxido de titânio) em uma microemulsão contendo, como fase aquosa, uma solução de TTIP, como fase orgânica, ciclohexano e, como surfactante, AOT (dioctil sulfosuccinato de sódio). Em seus estudos também foram preparadas partículas de TiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> a partir da hidrólise do TEOS (tetra-etil-ortossilicato) como fonte de sílica e do TTIP, como fonte de titânio, utilizando o mesmo sistema de microemulsão descrito para o preparo do TiO<sub>2</sub>. As reações de hidrólise ocorreram a 30 °C. O precipitado foi centrifugado, lavado com etanol e seco a 105 °C por 12 h. Posteriormente, a partir do precipitado seco, foram geradas cinco amostras calcinadas por 3 h cada uma e diferenciadas pelas temperaturas de calcinação: 400, 500, 600, 700 e 800 °C. As amostras de TiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> apresentaram valores de área específica, obtidos pelo método BET, e de tamanho de partículas da ordem de 200 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e de 10 nm, respectivamente, para a amostra calcinada a 500 °C.

Wang, J et al. (2004) sintetizaram TiO<sub>2</sub>. Para isso, os autores partiram de duas microemulsões com fases aquosas distintas, uma contendo solução de TiCl<sub>4</sub> e a outra contendo solução de NH<sub>4</sub>OH. Em ambas as microemulsões foram utilizados ciclohexano e NPE-10 (nonilfenoletoxilato) como fase orgânica e surfactante, respectivamente. As microemulsões foram, então, misturadas sob forte agitação por 1 h. Os autores observaram a formação de Ti(OH)<sub>4</sub> e, então, adicionaram 10 mL de solução de NaCl, também sob agitação por 1 h, a fim de facilitar a recristalização dos cristais de TiO<sub>2</sub>, já que, segundo os autores, a adição do NaCl diminui a temperatura de transição entre as fases anatásio e rutilo do TiO<sub>2</sub>. Após essa etapa, a amostra foi dividida e calcinada a 550 e a 750 °C por 3 h. Desta forma, foram obtidos fios finos de TiO<sub>2</sub> com diâmetros de 100 nm e pouco mais de 1 mm de comprimento, observados por microscopia eletrônica de transmissão.

Zhang et al. (2004) sintetizaram Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através da hidrólise de tri-sec-butóxido de alumínio na presença do surfactante CTAB (brometo de cetil-trimetil-amônia) utilizando a técnica de microemulsão. A fase orgânica, 1,3,5-trimetilbenzeno (TMB), foi adicionada a uma solução aquosa de CTAB e

etanol sob agitação para formar a microemulsão. Posteriormente, foi adicionado o tri-sec-butóxido de alumínio à microemulsão e o pH ajustado em 9 com solução de hidróxido de amônio. A mistura foi agitada em temperatura ambiente por 24 h. O material assim obtido foi lavado com água destilada, seco em vácuo por 12 h e mantido sob refluxo por 10 h a 80 °C para extração do surfactante, após adição de etanol acidificado. Então, o produto foi calcinado a 500 °C por 3 h em ar. O material resultante apresentou mesoporos, com estrutura desordenada e com tamanho de partícula da ordem de 20 nm e estreita distribuição, além de uma alta área superficial, 407 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

Herrig e Hempelmann (1996) prepararam óxidos metálicos de TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> e ternários de BaTiO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> e SiZrO<sub>3</sub> com tamanhos de partículas nanométricos usando o método de microemulsão. As microemulsões utilizadas consistiam em ciclohexano, água e polioxietileno lauril éter (Brij-30), como surfactante. Após lenta adição da microemulsão sobre uma solução contendo os alcóxidos dos metais de interesse, ocorreu uma reação de policondensação, seguida de formação de gel e, então, a mistura foi agitada por 15 min. Dessa forma, os autores obtiveram para os óxidos formados, tamanhos de cristalitos na faixa de 9 a 19 nm, utilizando a técnica de difração de raios X, e o tamanho das partículas, em torno de 20 nm, por microscopia eletrônica de varredura. Foi observada uma estreita distribuição de tamanho de partícula para o óxido ternário de BaTiO<sub>3</sub>, que fora sintetizado utilizando-se baixas temperaturas por microemulsão.

Song e Kim (2000) sintetizaram SnO<sub>2</sub> a partir do método de microemulsão e de precipitação. Para o primeiro método, foram utilizados dioctil sulfosuccinato de sódio (AOT), como surfactante e n-heptano, como fase orgânica. Os autores prepararam dois tipos de microemulsão (tipo 1 e tipo 2) que se diferenciaram pelas fases aquosas, a tipo 1 contendo uma solução aquosa de SnCl<sub>4</sub>, e a tipo 2, uma solução de NH<sub>3</sub>. Foi utilizada uma razão molar água / surfactante igual a 15 e a razão entre os volumes de fase aquosa e de fase orgânica foi de 0,054 para os dois tipos de microemulsão. Após agitação de cada uma das misturas, separadamente, até formação das respectivas microemulsões tipo 1 e tipo 2, estas foram misturadas e mantidas sob agitação por 3 h. O precipitado obtido, após floculação com acetona e centrifugação a 8500 rpm por 30 min, foi lavado com n-heptano para eliminar o excesso de AOT, seco a 100 °C por 24 h e calcinado por 2 h a 600 °C. A amostra assim preparada apresentou partículas com arranjos compactos e uniformes, com diâmetros na faixa de 30-70 nm, obtidos por microscopia eletrônica de varredura, e valor de área superficial igual

a  $86 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , obtido pelo método BET. A Figura 3 mostra as mudanças nos valores de área superficial em função da temperatura de calcinação para as amostras obtidas pelos métodos de precipitação e de microemulsão. Os autores observaram que o  $\text{SnO}_2$  preparado pelo método da microemulsão apresenta um pequeno aumento da área superficial em função da temperatura de calcinação na faixa de 200 até 600 °C e, após, uma diminuição continuada da área superficial até 800 °C. Song e Kim (2000) sugerem que, para a amostra preparada pelo método de microemulsão, o pequeno aumento na área superficial na faixa de temperaturas de calcinação de 200 a 600 °C se deve à saída do surfactante AOT dos poros do  $\text{SnO}_2$ . Esse estudo também mostra que há diferenças na distribuição de volume de poros, sendo uma distribuição monomodal, com poros maiores para a amostra preparada por precipitação, e bimodal com poros menores, para a amostra preparada por microemulsão. Os autores acreditam que os resultados obtidos em seus estudos podem ser explicados devido ao fato de que, quando se usa o método da microemulsão, o  $\text{SnO}_2$  é formado de um modo mais controlado, em domínios nanométricos. Por outro lado,  $\text{SnO}_2$  formado pelo método de precipitação, é obtido através do crescimento e agregação das partículas e conseqüente precipitação, dificultando o controle do tamanho de suas partículas.

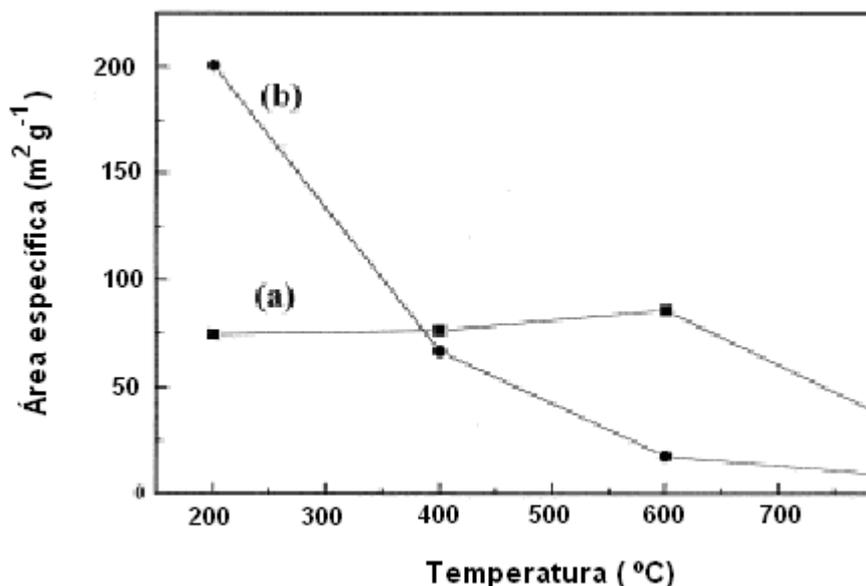


Figura 3 - Mudanças na área específica em função da temperatura de calcinação para os óxidos obtidos pelos diferentes métodos: (a) microemulsão e (b) precipitação (Song e Kim, 2000).

Chen e Gao (2004) prepararam SnO<sub>2</sub> nanoestruturado através da técnica de microemulsão controlando-se a temperatura da reação. O preparo da microemulsão seguiu o procedimento típico, em que CTAB, usado como surfactante, e ureia são dissolvidos em uma mistura de n-pentanol / n-hexano e, posteriormente, adiciona-se uma solução aquosa de SnCl<sub>4</sub>, obtida a partir da dissolução de SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O em água destilada. Após agitação por 45 min, a microemulsão obtida é mantida, em autoclave, a 130 °C por 6 h (1<sup>a</sup> amostra), 130 °C por 15 h (2<sup>a</sup> amostra) e a 150 °C por 15 h (3<sup>a</sup> amostra). Os precipitados foram levados a um evaporador rotativo sob pressão reduzida para remoção dos reagentes orgânicos e repetidamente lavados com água e etanol para remoção do surfactante e outras impurezas. Os produtos foram, então, secos a 100 °C por 2 h. Dessa forma, os autores obtiveram SnO<sub>2</sub> com diâmetros de partículas da ordem de 3 nm, medidos por microscopia eletrônica de transmissão e área superficial variando de 118 a 169 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, calculadas pelo método BET.

Assim, verifica-se que o procedimento de obtenção de óxidos metálicos pelo uso de microemulsões pode ser descrito da seguinte forma: preparam-se duas microemulsões, cada uma formada pela adição, sob agitação intensa e contínua, de uma fase aquosa, um surfactante, uma fase orgânica. Essas duas microemulsões diferenciam-se no conteúdo das fases aquosas, uma contém o íon do metal de interesse e, a outra, o agente precipitante, que é a substância usada para reagir com o íon do metal de interesse e, após secagem ou calcinação, formar o óxido desejado. Após a mistura, sob agitação, dessas duas microemulsões, adiciona-se, lentamente, uma substância polar para que haja o rompimento da estrutura micelar e, assim, os conteúdos das microemulsões (íon do metal e agente precipitante) entrem em contato de forma gradual, permitindo a reação química de interesse. A Figura 4 ilustra, de forma simplificada, as etapas envolvidas no referido processo.

Ao longo dos últimos anos, vários pesquisadores vêm utilizando os mais variados métodos de obtenção de SnO<sub>2</sub>, haja vista a importância que esse óxido vem adquirindo devido a suas mais diversas aplicações, desde pigmento para tintas até sensores de gás (Toledo-Antônio et al., 2003 e Zhu et al., 2001). Recentemente, esse óxido vem se destacando devido ao seu desempenho como suporte para catalisadores em algumas reações, como a redução seletiva de NO por hidrocarbonetos, a oxidação seletiva de metanol a formaldeído, etc. Dentre os métodos mais empregados podem ser citados os seguintes: a co-precipitação, o método sol-gel, a condensação de fase gasosa, pirólise e

oxidação de  $\text{Sn}^0$  (Maciel et al., 2003). Além desses, cabe citar os que empregam precursores poliméricos e rotas hidrotérmicas. Os resultados obtidos de alguns desses estudos resultam em diferenças nas propriedades físico-químicas dos óxidos, que são mostradas a seguir.

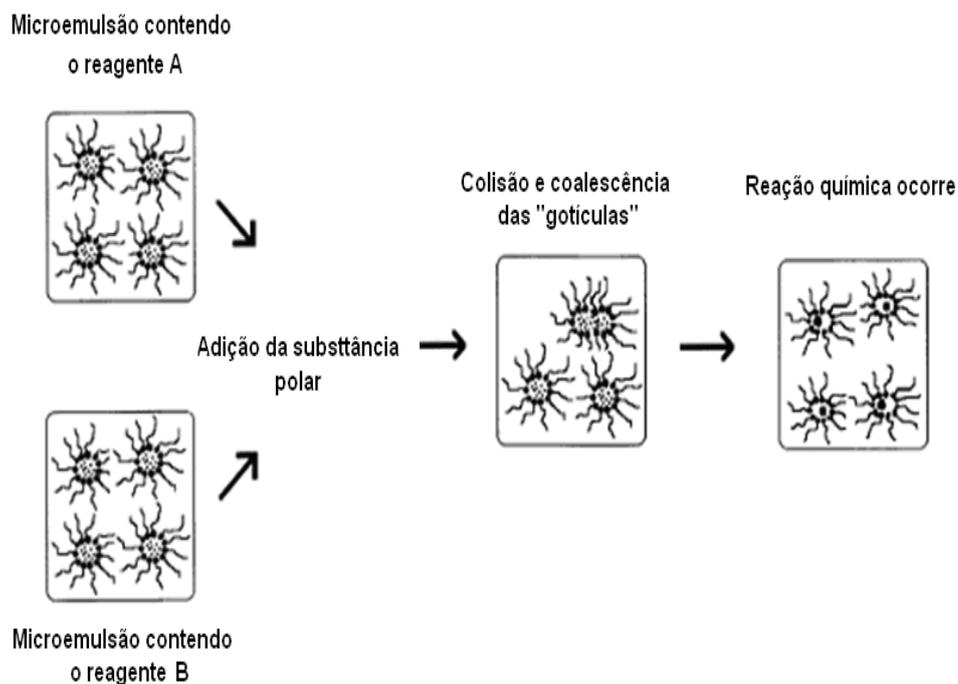


Figura 4 - Esquema simplificado de reação em sistemas de microemulsão (Eriksson, 2004).

### 2.3. Obtenção de $\text{SnO}_2$

Donaldson e Fuller (1968) estudando as propriedades do  $\text{SnO}_2$  como trocador de íons partiram da adição de ácido nítrico quente (35 % em peso) sobre estanho metálico de alta pureza. O precipitado formado foi filtrado, lavado com água destilada até o pH das águas de lavagem atingir valores entre 5 e 6 e, então, o precipitado foi seco a 30 °C. Em seus estudos, não foram citadas as propriedades texturais e estruturais do óxido após calcinação assim como a temperatura utilizada durante o ataque ácido na etapa de preparo das amostras.

Na análise dos efeitos da estrutura e do suporte de catalisadores de molibdênio na oxidação seletiva de dimetil éter (DME) para formação de

formaldeído, Liu et al. (2003) prepararam o suporte SnO<sub>2</sub> a partir da adição de amônia a uma solução de cloreto de estanho IV. O precipitado formado foi lavado com água deionizada até remoção de todo Cl<sup>-</sup> e, após impregnação seca com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, seco 120 °C. O sólido resultante foi tratado em fluxo de ar seco a 500 °C por 3 h. Porém, em seu trabalho, não foram apresentados resultados tais como área superficial e tamanho de partícula do SnO<sub>2</sub> antes da impregnação com o sal de molibdênio.

Em estudos para caracterização de sistemas Mo-Sn-O, Herrmann et al. (2002) prepararam catalisadores à base de SnO<sub>2</sub> através da adição lenta e simultânea de duas soluções, uma de SnCl<sub>4</sub>, e outra de NH<sub>4</sub>OH, em uma solução de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>. O pH foi mantido igual a 10 durante toda a precipitação. O sólido obtido foi seco a 110 °C e calcinado a 500 °C por 16 h. Usando o mesmo procedimento para o preparo do catalisador, os autores prepararam uma amostra de SnO<sub>2</sub>. Os valores de área superficial e de tamanho de partícula obtidos para a amostra de SnO<sub>2</sub> foram 34 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e 9,0 nm. Os autores observaram uma diferença significativa da condutividade elétrica a 270 °C em função da pressão parcial de O<sub>2</sub> para os sistemas preparados, apesar da presença de cristais de SnO<sub>2</sub> em ambos, conforme Figura 5. Os autores sugerem que a presença de espécies de Mo no sistema Mo-Sn-O pode inibir a redução do SnO<sub>2</sub>. Desta forma, as espécies de Mo dispersas seriam aquelas responsáveis pelo comportamento elétrico desse sistema.

Investigando a influência da temperatura de calcinação do SnO<sub>2</sub> na preparação de catalisadores para oxidação de CO em baixas temperaturas, Grass e Lintz (1995) sintetizaram óxido de estanho IV a partir da adição de grãos de estanho metálico em ácido nítrico em temperatura ambiente. O precipitado formado foi lavado e seco a 80 °C por uma noite. Então, a amostra foi calcinada em temperaturas na faixa de 350 a 1000 °C, por períodos de 1 a 60 h. Em seus estudos, verificaram que ao se prolongar o tempo de calcinação de 1 para 60 h, mantendo-se a temperatura constante e igual a 350 °C, a área superficial diminuiu aproximadamente de 100 para 25 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, não havendo desidratação completa do óxido, conforme Figuras 6 e 7.

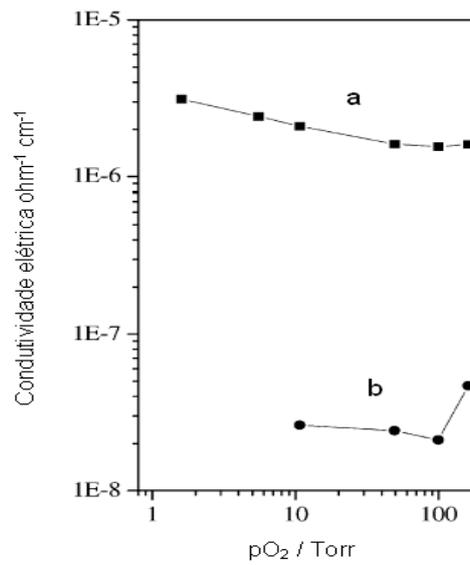


Figura 5 - Variação da condutividade elétrica dos sistemas (a) SnO<sub>2</sub> e (b) Mo-Sn-O em função da pressão de O<sub>2</sub> a 270 °C (Herrmann et al., 2002)

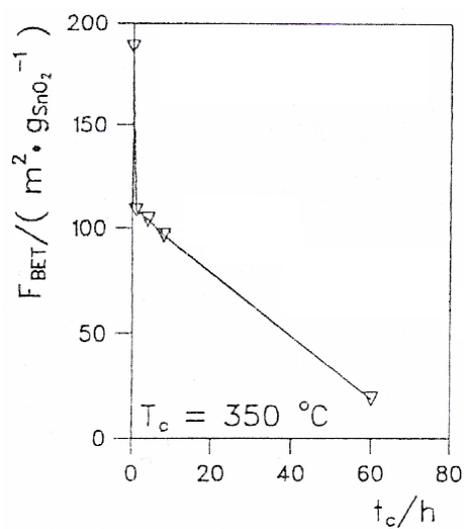


Figura 6 – Variação da área superficial do SnO<sub>2</sub> em função do tempo de calcinação (Grass e Lintz, 1995)

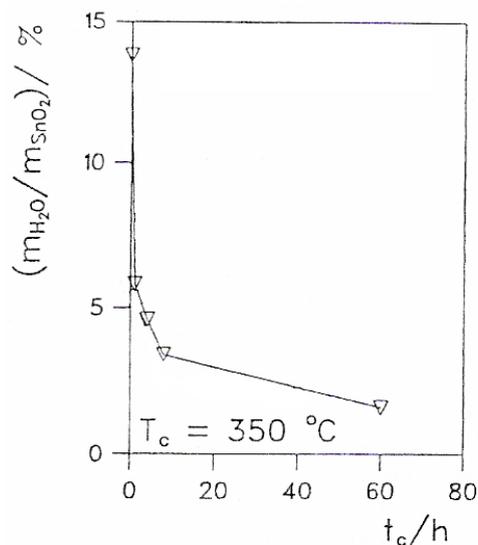


Figura 7 - Desidratação do  $SnO_2$  em função do tempo de calcinação (Grass e Lintz, 1995)

Quando os autores mantiveram o tempo de calcinação constante e igual a 1 h e mudaram a temperatura de calcinação de 350 para 600 °C, eles verificaram variações maiores que as anteriores para a área superficial e para o teor de água. A área superficial, neste caso, diminuiu de aproximadamente 190 para 25  $m^2g^{-1}$ , porém, nessas condições, houve desidratação completa do óxido, conforme Figuras 8 e 9. Os resultados indicaram que um aumento tanto no tempo quanto na temperatura de calcinação levam a uma diminuição da área superficial e do teor de água dos óxidos formados e que uma elevação na temperatura de calcinação tem um impacto muito maior que o prolongamento da calcinação.

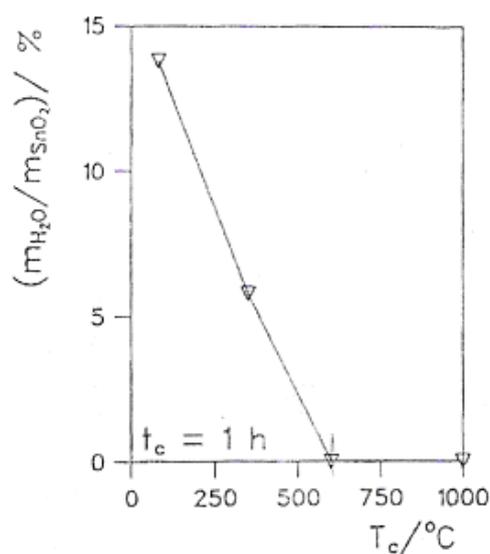


Figura 8 - Desidratação do  $SnO_2$  em função da temperatura de calcinação (Grass e Lintz, 1995)

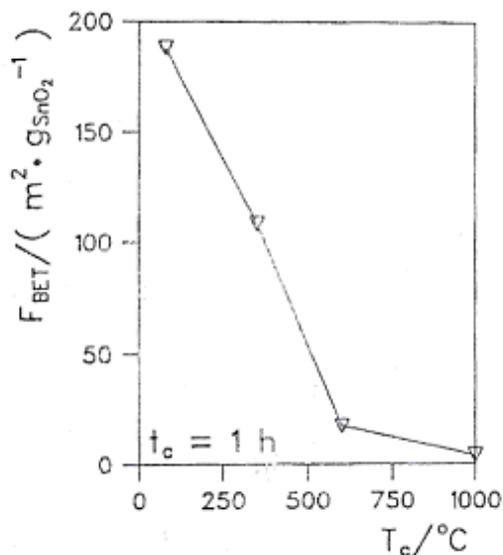


Figura 9 - Variação da área superficial do SnO<sub>2</sub> em função da temperatura de calcinação (Grass e Lintz, 1995)

Em estudos espectroscópicos e de condutividade elétrica do SnO<sub>2</sub>, Popescu et al. (2001) prepararam nanopartículas de SnO<sub>2</sub> a partir da adição de grãos de estanho metálico em ácido nítrico com aquecimento e agitação por 12 h sem citar, em nenhum momento, a temperatura utilizada. O precipitado foi separado por centrifugação, lavado com água destilada até pH 5-6 e seco a 120 °C por 6 h. Segundo os autores, outras amostras foram preparadas usando-se o mesmo procedimento e, após secagem, foram calcinadas a 200, 300, 400 e 500 °C, nesse caso, sem informarem o tempo e a atmosfera de calcinação. Tanto para a amostra não calcinada como para a calcinada a 400 °C foi obtido SnO<sub>2</sub> com sistema cristalino tetragonal correspondente ao da cassiterita. A amostra não calcinada apresentou área específica de 174 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e tamanho médio de partícula de 3,1 nm. A Tabela 2 mostra os valores de área superficial e de tamanho médio de partícula obtidos para as amostras preparadas nas diferentes temperaturas de calcinação. De acordo com os resultados pode-se verificar um aumento do tamanho do cristal e uma diminuição da área específica à medida que se aumenta a temperatura de calcinação.

Tabela 2 - Variação da área superficial e tamanho médio de partícula do SnO<sub>2</sub> com a temperatura de calcinação (Popescu et al., 2001)

Temperatura de calcinação / °C	Área superficial / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Tamanho médio de partícula / nm
200	165	4,2
300	152	5,0
400	90	5,5
500	62	6,2

No mesmo trabalho, Popescu et al. também prepararam partículas de SnO<sub>2</sub> ainda menores, com tamanho médio de 1,6 nm, através da adição de solução 20 % de hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) a uma solução de SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O (0,6 mol L<sup>-1</sup>, 100 mL, pH 11). O precipitado branco obtido foi mantido por 1 semana a 100 °C sob agitação. Após lavagem com água destilada até eliminação dos íons Cl<sup>-</sup>, o óxido foi disperso novamente em etanol, formando uma suspensão coloidal. Após centrifugação, o sólido obtido foi seco a 120 °C por 4 h. Uma outra amostra foi preparada usando-se o mesmo procedimento e, após secagem foi calcinada a 500 °C por 12 h. Pela análise estatística dos resultados de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra não calcinada preparada por esse método, o tamanho médio de partícula foi de 1,6 nm. Enquanto que, para a amostra não calcinada preparada a partir de grãos de estanho metálico e ácido nítrico, o valor obtido foi de 2,5 nm, conforme mostra a Figura 10. Pelo método que usa a hidrazina, a área superficial obtida após calcinação a 500 °C foi de 230 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, enquanto que para a amostra sem calcinação foi de 260 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, o que corresponde a uma diminuição de 11 %. Já para o método envolvendo estanho metálico e ácido nítrico houve uma queda de 64 % na área específica após a calcinação, indicando que o método que usa a hidrazina apresenta uma estabilidade térmica muito maior. Esta estabilidade térmica foi explicada pelos autores através do modelo sugerido por Lifshits e Slezov (1959), no qual o crescimento do cristal é controlado pela diferença entre o potencial químico das partículas grandes e pequenas. Durante o tratamento térmico, as partículas de SnO<sub>2</sub> com tamanhos mais uniformes crescem mais lentamente que aquelas que têm tamanhos mais variados.

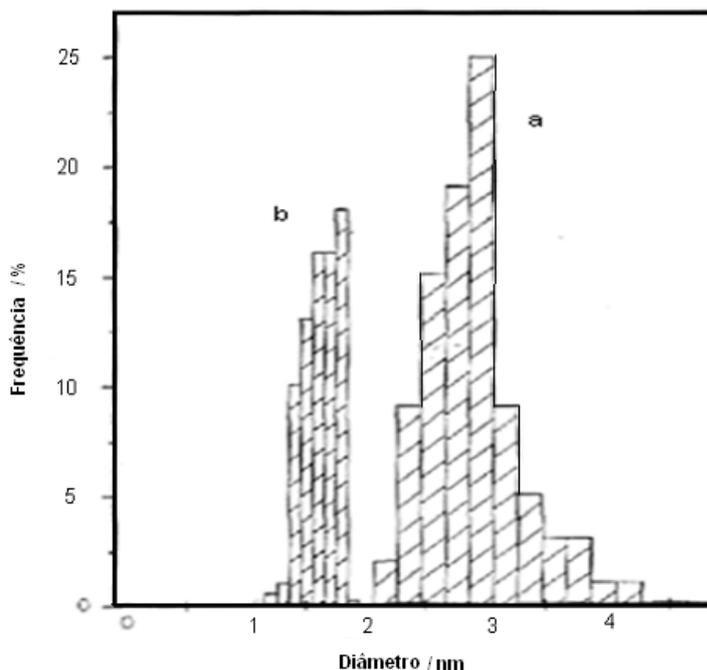


Figura 10 - Distribuição do tamanho de partículas da amostra preparada a partir de grãos de estanho metálico (a) e a partir de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (b) (Popescu et al., 2001)

Estudando as propriedades estruturais, texturais e semicondutoras do  $\text{SnO}_2$ , Sergent et al. (2002) prepararam amostras utilizando dois métodos, a partir da oxidação de  $\text{Sn}^0$  em  $\text{HNO}_3$ , a fim de se obter um sólido livre de cloro, e a partir da neutralização de solução aquosa de  $\text{SnCl}_4$  pela adição de hidrazina e consequente precipitação do óxido do metal. No primeiro método, uma solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  (400 mL, 34 % em volume) foi misturada com estanho metálico de alta pureza. A mistura foi aquecida sob agitação e com refluxo por 10 h. O precipitado foi separado por centrifugação, lavado com água destilada até pH igual a 6, seco a 80 °C por 24 h e a 120 °C por 15 h e calcinado a 600 °C por 10 h em fluxo de oxigênio. No segundo método, o  $\text{SnO}_2$  foi preparado pela adição de uma solução aquosa de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (300 mL, 0,6 mol L<sup>-1</sup>) à solução de hidrazina monohidratada ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (180 mL, 26 % em volume, pH = 11,0). A solução de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  foi gotejada sobre a solução de hidrazina sob agitação a temperatura ambiente e com refluxo por 10 dias. O precipitado foi separado por centrifugação, lavado com água destilada e etanol, seco a 110 °C por 12 h e calcinado a 600 °C por 10 h em fluxo de oxigênio. Dessa forma, algumas diferenças entre as amostras foram observadas. Após secagem, a amostra preparada a partir de  $\text{Sn}^0$  apresentou como resultado de ensaios de adsorção de  $\text{N}_2$  uma isoterma do Tipo I, conforme Figura 11a, indicando a presença de microporos e, após calcinação a 600 °C, uma isoterma do Tipo IV, conforme

Figura 11c, o que sugere a perda dos microporos e a formação de mesoporos. Já a amostra preparada a partir da solução de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  apresentou uma isoterma do Tipo II, conforme Figura 11b antes da calcinação, apresentando, provavelmente, microporos junto com mesoporos e, após a calcinação a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , apenas mesoporos, conforme Figura 11d. A área específica da amostra preparada a partir do ataque do estanho metálico com ácido nítrico variou de  $174\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , antes da calcinação a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , para  $24\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , após a calcinação, o que representa uma diminuição de 86 %. A variação na área específica da amostra preparada com o uso de hidrazina e cloreto estânico foi de 258 para  $101\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , após a calcinação a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , ou seja, uma queda de 60 %. Conforme mostra a Figura 12, os tamanhos de cristalito variaram de 2,7 a 9,7 nm e de 2,7 a 4,1 nm para as amostras preparadas a partir de Sn metálico e de  $\text{SnCl}_4$ , respectivamente.

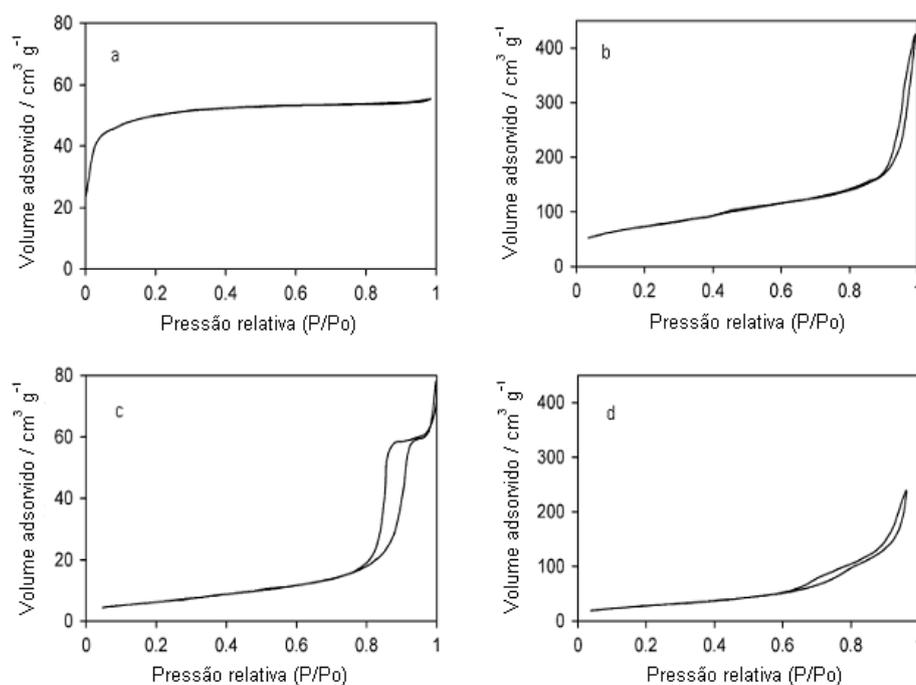


Figura 11 - Isothermas de adsorção de  $\text{N}_2$  das amostras secas, preparada a partir de  $\text{Sn}^0$  (a) e preparada a partir de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (b). E das amostras calcinadas, preparada a partir de  $\text{Sn}^0$  (c) e preparada a partir de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (d) (Sergent et al., 2002)

Nesse mesmo trabalho, Sergent et al. verificaram que a distribuição do tamanho de poros a partir do método BJH para a amostra preparada usando-se  $\text{Sn}^0$  mostrou-se monomodal, numa estreita faixa entre 8,0 e 16,0 nm, enquanto que para a amostra preparada a partir do  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  foi observada uma distribuição bimodal, com mesoporos numa estreita faixa de 4 a 10 nm, e numa faixa mais ampla de 10 a 38 nm, conforme Figura 13.

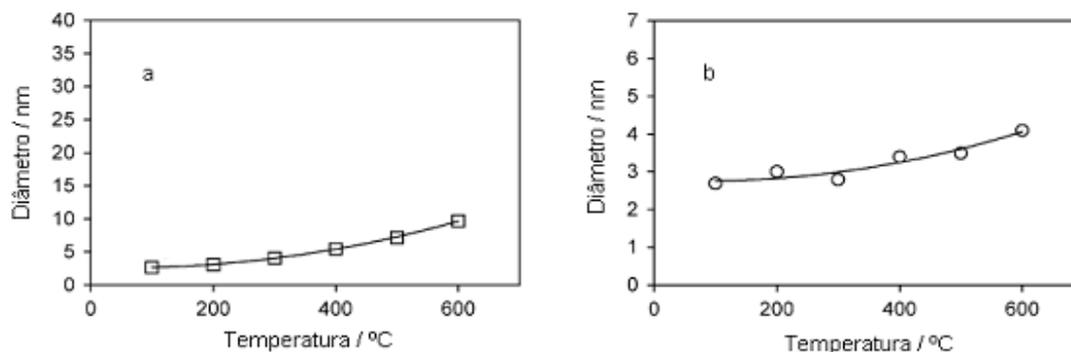


Figura 12 – Diâmetro dos cristallitos em função da temperatura de calcinação para as amostras preparadas a partir do ataque ácido do Sn<sup>0</sup> com ácido nítrico (a) e a partir da reação do SnCl<sub>4</sub> com hidrazina (b) (Sergent et al., 2002)

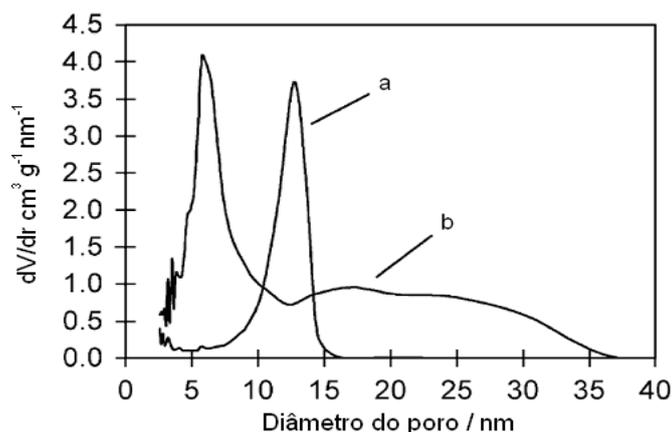


Figura 13 - Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH para as amostras calcinadas preparadas a partir de Sn<sup>0</sup> (a) e a partir de SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O (b) (Sergent et al., 2002)

Segundo estes mesmos autores, as amostras de SnO<sub>2</sub> preparadas a partir de Sn<sup>0</sup> e de SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O não possuem vacâncias de oxigênio na superfície quando, após a calcinação, são resfriadas a temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Para formação dessas vacâncias nas amostras assim resfriadas é necessário expô-las a temperaturas maiores que 400 °C sob vácuo. Neste caso, a quantidade de vacâncias formadas é a mesma para ambas as amostras. Quando os autores partiram do SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O obtiveram um SnO<sub>2</sub> mais resistente à sinterização, com menor densidade aparente, maior área superficial e com composição química mais variável (não-estequiometria) após calcinação. Porém,

quando tratado sob vácuo a 500 °C, o SnO<sub>2</sub> preparado a partir do Sn<sup>0</sup> apresenta uma maior densidade de vacâncias superficiais, mostrando que o método de preparo tem forte influência nas propriedades morfológicas e semicondutoras dos materiais pesquisados. Utilizando os resultados de espectroscopia de reflectância difusa (DRS) e o método de Karvaly, os autores calcularam a diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO, também chamada de “gap de energia” (E<sub>g</sub>), ou seja, calcularam a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução das amostras de SnO<sub>2</sub> obtidas. Esses valores variaram de 2,82 a 3,65 eV e de 2,35 a 3,40 eV para as amostras preparadas a partir de Sn<sup>0</sup> e SnCl<sub>4</sub>, respectivamente, conforme Figura 14, indicando comportamentos semelhantes da E<sub>g</sub> em função da temperatura para ambas as amostras.

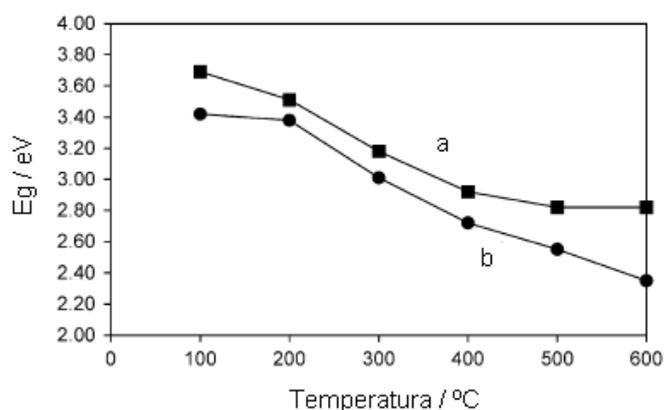


Figura 14 – Variação da E<sub>g</sub> em função da temperatura de calcinação para as amostras preparadas a partir do ataque do Sn<sup>0</sup> com HNO<sub>3</sub> (a) e da reação entre SnCl<sub>4</sub> e hidrazina (b) em função da temperatura de calcinação (Sergent et al., 2002)

Wang, Y et al. (2001) sintetizaram SnO<sub>2</sub> mesoporoso a partir de CTAB como “template” orgânico e SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O e NH<sub>4</sub>OH como precursores inorgânicos. Em seu trabalho, 5,0 g de CTAB foram misturados sob agitação a 50 mL de água deionizada até se obter uma solução homogênea que, então, foi misturada a 10 mL de uma solução, aproximadamente, 1,5 mol L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>OH. Quando a mistura de CTAB e NH<sub>4</sub>OH ficou homogênea, uma solução de Sn<sup>+4</sup>, obtida pela diluição de 3 g de SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O em 50 mL de água deionizada, foi adicionada obtendo-se um valor de pH igual a 2,0. Desta forma, foi produzida uma suspensão de coloração branca. Após agitação por 5 h o produto foi mantido em repouso em temperatura ambiente por 72 h, filtrado, lavado com água destilada,

seco a temperatura ambiente e calcinado com fluxo de ar a 300, 350 e 400 °C por 1 h. Após análises por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e termogravimetria, os autores propuseram que a formação do SnO<sub>2</sub> mesoporoso ocorreu devido à presença de interações entre as ligações de hidrogênio do “template” com as espécies Sn<sup>+4</sup> e OH<sup>-</sup>. Porém, nos seus estudos não são citados valores de área específica e nem de tamanho de partículas.

Já no estudo da preparação de óxidos metálicos com a utilização de um meio contendo CTAB como surfactante, Wang, Y et al. (2002), usando método de síntese muito semelhante ao descrito anteriormente, com tempo de reação de 96 h (tempo em que o precipitado formado permanece em contato com solução mãe) em temperatura ambiente, mostraram que o surfactante gera partículas dispersas ou aglomerados de partículas finas no processo de síntese. Assim, obtiveram SnO<sub>2</sub>, submetidos a temperaturas de calcinação de 500 °C, com área superficial de 69,2 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, tamanho médio de cristalitos, obtidos pela equação de Debye-Scherrer igual a de 11,1 nm, e tamanho médio de partícula, a partir de microscopia eletrônica de transmissão, de 18,2 nm. O perfil de distribuição do tamanho de partícula obtido pelos autores é mostrado na Figura 15. Analisando o SnO<sub>2</sub> como material base para sensores de gás, Wang, Y et al. (2004), baseados na mesma rota de síntese, porém com tempo de reação de 48 h, ainda obtiveram SnO<sub>2</sub> mesoporoso com áreas superficiais de 368, 343 e 134 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para temperaturas de calcinação de 300, 350 e 400 °C, respectivamente.

Zhou et al. (2003) sintetizaram SnO<sub>2</sub> mesoporoso a partir de DDA (dodecilamina) como surfactante e SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O como precursor inorgânico em meio levemente alcalino. Para isto, 1,55 g de DDA foram misturados a 20 mL de

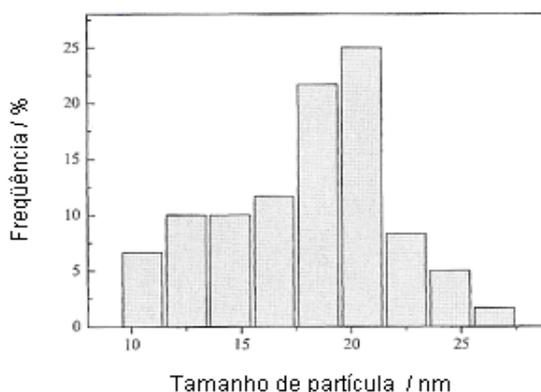


Figura 15 - Tamanho de partícula e distribuição de partícula do SnO<sub>2</sub> (Wang, Y et al., 2002)

água deionizada e 5 mL de n-propanol, com agitação. A mistura foi aquecida até formar uma solução homogênea. Foram dissolvidos 3,5 g de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em 15 mL de água e então adicionados à solução de DDA com agitação. Quando a mistura ficou novamente homogênea, foi adicionada, muito lentamente, uma solução de NaOH previamente preparada (1,65 g de NaOH em 10 mL de água). Após agitação por 5 h (pH=8,5), a mistura foi envelhecida de acordo com a seguinte sequência: em temperatura ambiente por 24 h, a 35 °C por 48 h, e a 50 °C por 48 h. O produto foi filtrado, lavado com etanol e, posteriormente, com água, e seco à temperatura ambiente. A remoção do surfactante ocorreu durante a calcinação em ar da seguinte forma: 1 h a 300 °C, 1 h a 350 °C e 1 h a 400 °C. Dessa forma, os autores obtiveram amostras com áreas superficiais de 359, 325 e 112  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , para as calcinações em 300, 350 e 400 °C, respectivamente. Além disso, obtiveram tamanhos médios de poros de 2,1 nm para a amostra calcinada a 300 °C e de 1,8 nm para aquela calcinada a 350 °C, não citando o valor para a amostra calcinada a 400 °C. A Figura 16 mostra as isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  para o  $\text{SnO}_2$  calcinado a 300 e 350 °C. Os autores observaram também que as isotermas do  $\text{SnO}_2$  mesoporoso calcinado nessas temperaturas não apresentaram nenhuma histerese, indicando uma distribuição de tamanho de poros uniforme e poros sem constrições. Enquanto que para a amostra calcinada a 400 °C uma forte histerese é observada, que acreditaram estar relacionada com a formação de gargalos nos canais dos poros devido ao colapso da estrutura mesoporosa durante a calcinação. A Figura 17 mostra os difratogramas do  $\text{SnO}_2$  para as diferentes temperaturas de calcinação. Através da análise dos difratogramas das amostras preparadas, os autores observaram que, para temperaturas de calcinação até 350 °C, na faixa de 2 a 10 graus, não há mudanças significativas, o que indica a remoção do surfactante sem haver colapso da estrutura. Mas, com o aumento da temperatura de calcinação a estrutura é gradualmente destruída, até não ser mais detectada a 400 °C.

Cirera et al. (1999), estudando a relação entre parâmetros estruturais do  $\text{SnO}_2$  e sua aplicação como detector de CO e  $\text{NO}_2$ , produziram partículas de  $\text{SnO}_2$  estáveis com tamanhos entre 6 e 34 nm. Para sua obtenção, partiram da reação de pirólise do  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  usando temperaturas na faixa de 200 a 900 °C. Os autores prepararam uma solução com concentração na faixa de 0,1 a 5  $\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em metanol. Para facilitar o acesso de oxigênio na amostra, pequenas gotas da solução de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  foram depositadas em uma placa fina de silício (“wafer”) e submetidas a um tratamento térmico que consistiu de 24 min de aquecimento até a temperatura de calcinação desejada numa taxa

de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em mufla. As temperaturas de calcinação utilizadas foram na faixa de 200 a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os materiais foram recalcinados a 450 e a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  a fim de se verificar sua estabilidade térmica. A Tabela 3 mostra o efeito da recalinação sobre o tamanho das partículas. Os autores verificaram que a amostra preparada a partir da solução  $5\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , calcinada a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  não apresentou mudança de tamanho após recalinação a  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  e, mesmo a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o tamanho médio de partícula atingiu um valor aceitável para aplicações como sensor de gases.

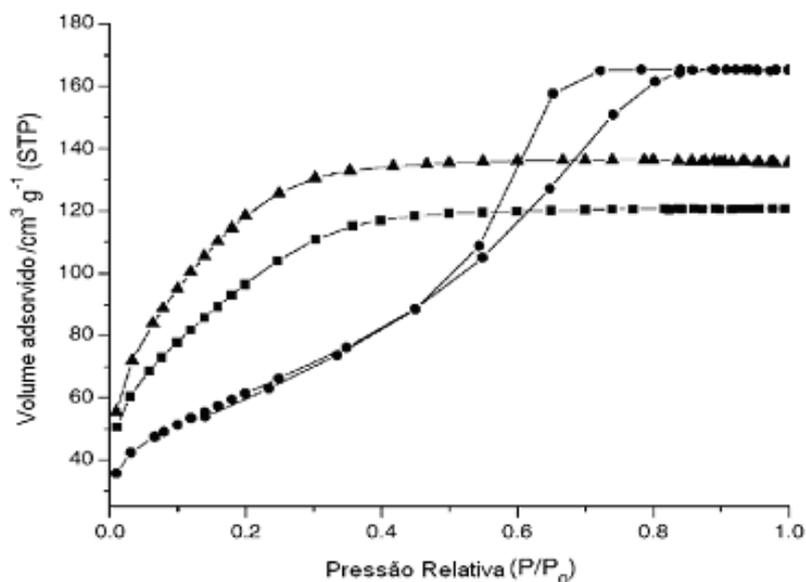


Figura 16 - Isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  para o  $\text{SnO}_2$  calcinado a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (▲),  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  (■) e a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (●) (Zhou et al., 2003)

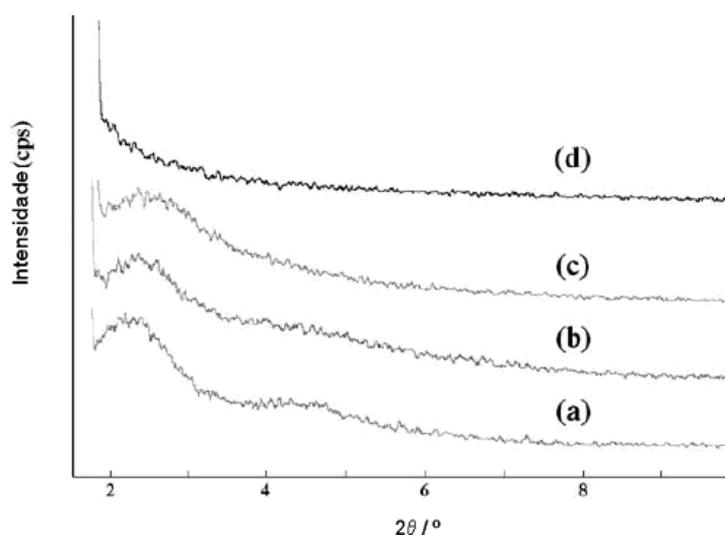


Figura 17 – Difractogramas do  $\text{SnO}_2$  mesoporoso da amostra: (a) sem calcinação; (b) calcinada a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (c) calcinada a  $350\text{ }^{\circ}$  e (d) calcinada a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Zhou et al., 2003)

Tabela 3 - Efeitos da recalcinação no tamanho da partícula (amostra 5 mol L<sup>-1</sup>) (Cirera et al., 1999)

Temperatura de calcinação / °C	Tamanho de partícula sem recalcinação / nm	Tamanho de partícula após recalcinação a 450 °C por 8 h / nm	Tamanho de partícula após recalcinação a 1000 °C por 8 h / nm
400	7,0	--	--
500	8,4	9,3	51,8
600	10,8	--	--
700	16,9	16,3	53,8
800	22,9	--	--
900	33,0	31,9	52,8

Embora não tratem especificamente da preparação de óxido de estanho IV, os dois trabalhos referenciados a seguir apresentam métodos de preparação que resultaram em óxidos com altas áreas superficiais. A possibilidade de adaptação desses métodos, ou parte deles, para a síntese de SnO<sub>2</sub> de alta área superficial torna relevante a apresentação dos mesmos.

Indicações da literatura para a síntese de ZrO<sub>2</sub> (Chuah et al. 1996) a partir de procedimento semelhante ao utilizado na reação de obtenção de SnO<sub>2</sub> pela reação entre Sn<sup>4+</sup> com solução aquosa de NH<sub>4</sub>OH, mostraram que um aumento do tempo de reação gera amostras com maior área específica, da ordem de 225 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para o óxido de zircônia, calcinado a 500 °C. De fato, Chuah et al. conseguiram aumentar a área superficial da zircônia obtida a partir da hidrólise de cloreto de zircônio com NH<sub>4</sub>OH, através do aumento da etapa de envelhecimento, ou seja, prolongando o tempo em que o precipitado formado permanecia em contato, sob agitação, com a solução mãe. Além disso, Letichevsky et al. (2005) reportaram que óxidos mistos CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> preparados utilizando-se um tempo de reação elevado também apresentavam elevada área específica.

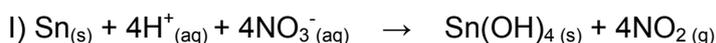
Em trabalhos anteriores (Rocha, 2005), foi verificada a influência de alguns parâmetros de síntese nas propriedades físico-químicas de amostras de SnO<sub>2</sub> obtidas por métodos descritos na literatura. Com a aquisição desse conhecimento e, conforme será descrito a seguir, conseguiu-se sintetizar SnO<sub>2</sub> de elevada área por um método até então não descrito, optou-se por relacionar, neste item, os resultados do trabalho anterior a fim de facilitar a comparação das

propriedades dessas amostras com as das amostras obtidas durante o trabalho de tese de doutorado. Naquele trabalho foram realizados esforços na tentativa de se sintetizar SnO<sub>2</sub> com alta área específica. Para isso, procurou-se avaliar os métodos de síntese de SnO<sub>2</sub> disponíveis na literatura. Dessa forma, foram sintetizados SnO<sub>2</sub> e efetuadas variações nos parâmetros das sínteses, como na temperatura da reação, na concentração das soluções, na temperatura de calcinação, etc. Até então, os procedimentos descritos na literatura para a síntese de óxido de estanho eram, basicamente: a) a partir do ataque de estanho metálico com ácido nítrico; b) a partir da reação de Sn<sup>+4</sup> com solução aquosa de NH<sub>4</sub>OH; e c) pela reação de Sn<sup>+4</sup> com solução aquosa de NaOH na presença de dodecilamina. Alguns desses resultados são apresentados a seguir e serviram como base para o desenvolvimento de uma etapa inicial deste trabalho de tese de doutorado.

### 2.3.1. Síntese do SnO<sub>2</sub> a partir do ataque do Sn<sup>0</sup> com HNO<sub>3</sub>

#### Procedimento padrão

Este método baseou-se nos trabalhos de Donaldson e Fuller (1968), Grass e Lintz (1995), Popescu et al. (2001) e Sergent et al. (2002), nos quais grãos de estanho metálico são atacados por solução aquosa de ácido nítrico, liberando dióxido de nitrogênio e formando um precipitado branco de óxido de estanho di-hidratado (ou hidróxido de estanho IV). Após lavagem e secagem, o precipitado é calcinado, dando origem ao óxido de estanho IV desejado. A Figura 18 apresenta um fluxograma simplificado do método de síntese utilizado. As reações propostas para esse método de preparo de SnO<sub>2</sub> são mostradas a seguir:



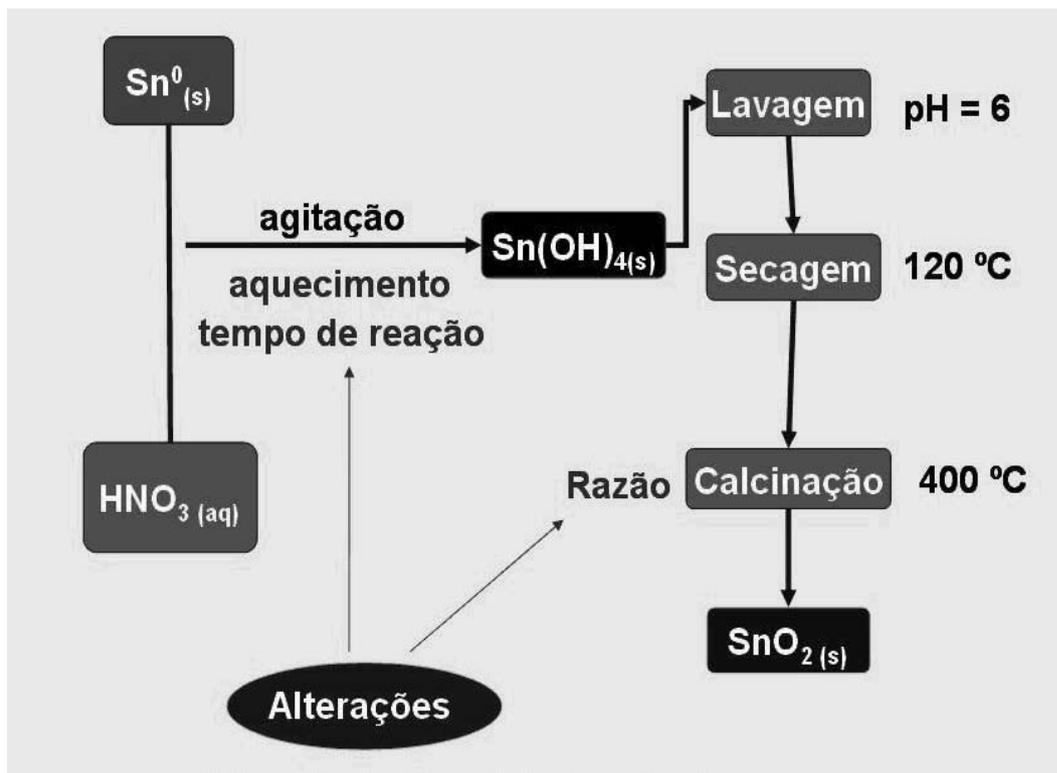


Figura 18 – Fluxograma simplificado da síntese de  $\text{SnO}_2$  a partir do ataque do  $\text{Sn}^0$  com  $\text{HNO}_3$ .

Partindo-se dessas informações da literatura, uma primeira síntese foi realizada a partir da adição de 0,14 mol de estanho metálico ( 16,1018 g) a 0,96 mol de  $\text{HNO}_3$  (aq) (160 mL, 6 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e mantendo-se a mistura sob agitação por 24 h em temperatura ambiente. Nos primeiros minutos de reação observou-se uma mudança na coloração da superfície dos grãos de  $\text{Sn}^0$  de cinza para amarelo claro, enquanto a mistura tornava-se turva. Após aproximadamente 4 h, a mistura tornou-se acinzentada e, aparentemente, todo o metal se dissolveu. Mantendo-se a agitação, a coloração da mistura clareou lentamente até tornar-se totalmente branca após 6 h do início do experimento. O precipitado branco formado foi separado por centrifugação e lavado com água deionizada até o pH das águas de lavagem atingir valores entre 5 e 6. O sólido foi seco em estufa a 120 °C por uma noite e, a seguir, calcinado a 400 °C por 4 h, partindo-se da temperatura ambiente e utilizando-se uma taxa de aquecimento de 15 °C  $\text{min}^{-1}$ . Desta forma, foi obtido o óxido de estanho na forma de pó, que apresentou coloração amarelo-esverdeada. Essa amostra foi denominada Sn(0)-A-1.

1ª Síntese Modificada: Verificação do efeito da temperatura durante o ataque ácido ao  $\text{Sn}^0$ .

Numa segunda síntese de  $\text{SnO}_2$ , aproximadamente 0,01 mol de estanho metálico (1,4324 g  $\pm$  0,0001 g) foi adicionado a 0,09 mol de  $\text{HNO}_3$  (aq) (15 mL, 6 mol  $\text{L}^{-1}$ ). Novamente a mistura foi mantida sob agitação durante 24 h, porém com aquecimento de 45 °C. O precipitado formado foi separado por centrifugação, lavado e seco conforme descrito no procedimento padrão. Uma parte do sólido assim obtido foi calcinada a 400 °C por 4 h, partindo-se da temperatura ambiente, com uma taxa de 15 °C  $\text{min}^{-1}$ . A amostra assim preparada foi denominada  $\text{Sn}(0)\text{-A-2}$ , e apresentou coloração amarelo-esverdeada. A outra parte do sólido foi utilizada no preparo a seguir.

2ª Síntese Modificada: Verificação do efeito da temperatura durante o ataque ácido ao  $\text{Sn}^0$  e da taxa de aquecimento durante a calcinação.

Numa terceira síntese, foi utilizada a outra parte do sólido preparado na etapa anterior, também obtida com aquecimento de 45 °C durante o ataque ácido, a qual foi calcinada a 400 °C por 4 h, partindo-se da temperatura ambiente, mas, desta vez, com uma taxa de aquecimento de 5 °C  $\text{min}^{-1}$ , originando a amostra denominada  $\text{Sn}(0)\text{-A-3}$ , de coloração amarelo-esverdeada.

3ª. Síntese modificada: Verificação do efeito da temperatura durante o ataque ácido do  $\text{Sn}^0$  e do tempo de reação.

Uma outra amostra foi sintetizada a partir da adição de, aproximadamente, 0,01 mol de estanho metálico (1,0407 g  $\pm$  0,0001g) a 0,6 mol de ácido nítrico (10 mL, 6 mol  $\text{L}^{-1}$ ). Desta vez, a mistura foi mantida sob agitação durante 9 h e aquecida a 45 °C. O precipitado formado foi separado por centrifugação, lavado e seco conforme descrito no procedimento padrão, e calcinado, partindo-se da temperatura ambiente até 400 °C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 15 °C  $\text{min}^{-1}$  e permanecendo em 400 °C por 4 h. Essa amostra foi denominada  $\text{Sn}(0)\text{-A-4}$ , e apresentou coloração amarelo-esverdeada.

### **2.3.2. Resultados da síntese do $\text{SnO}_2$ a partir do ataque do $\text{Sn}^0$ com $\text{HNO}_3$**

Os perfis das análises de difração de raios X obtidos para as amostras preparadas a partir do ataque de  $\text{Sn}^0$  com  $\text{HNO}_3$  são mostrados na Figura 19. Nela pôde-se verificar que todas as amostras de  $\text{SnO}_2$  obtidas a partir desse

método apresentaram reflexões que caracterizam apenas o sistema cristalino tetragonal da cassiterita, não sendo identificada nenhuma outra fase cristalina. Os resultados obtidos para o tamanho dos cristaltos a partir da relação de Debye-Scherrer e usando-se a reflexão mais intensa em  $2\theta$  igual a  $26,6^\circ$  mostraram-se muito próximos. Para as amostras Sn(0)-A-1, Sn(0)-A-2, Sn(0)-A-3 e Sn(0)-A-4 esses valores foram de 6,1, 5,9, 6,4 e 6,4 nm, respectivamente.

Os valores de área específica foram 50, 55, 61 e  $46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , enquanto o diâmetro médio de poros foi de 64, 65, 63 e 62 Å, para as amostras Sn(0)-A-1, Sn(0)-A-2, Sn(0)-A-3 e Sn(0)-A-4, respectivamente. As suas curvas de distribuição de volume de poros são apresentadas na Figura 20, na forma  $dV/d\log(D)$  versus o diâmetro médio de poros (D). Verificou-se que todas as amostras preparadas por esse método se apresentaram como materiais mesoporosos com textura homogênea e diâmetros de poros na faixa de, aproximadamente, 18 a 150 Å.

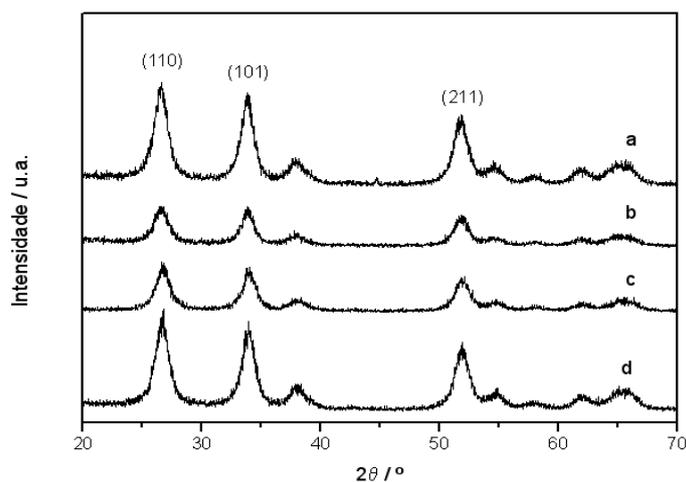


Figura 19 - Difractogramas das amostras preparadas a partir do ataque de  $\text{Sn}^0$  com  $\text{HNO}_3$ : Sn(0)-A-1 (a), Sn(0)-A-2 (b), Sn(0)-A-3 (c) e Sn(0)-A-4 (d)

Esses resultados são dispostos na Tabela 4, juntamente com os parâmetros alterados durante as sínteses, mostrando que o  $\text{SnO}_2$  obtido por esse método apresenta área específica não muito elevada e que as alterações efetuadas no procedimento padrão não promoveram um aumento significativo da área específica, conforme desejado.

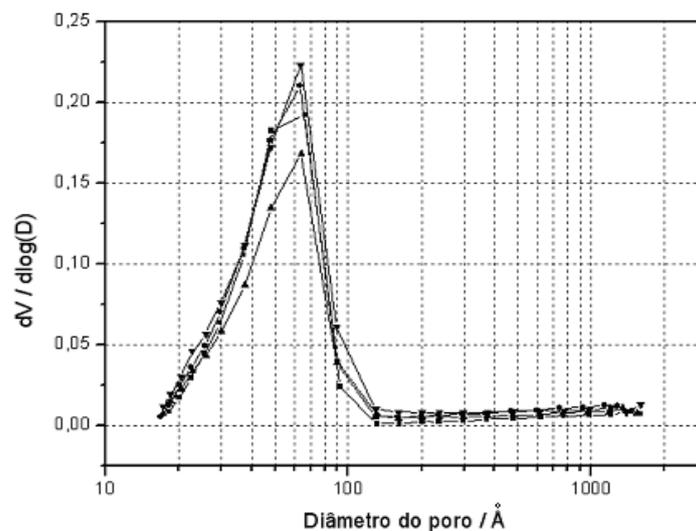


Figura 20 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma  $dV/d\log(D) \times D$  relativas às amostras Sn(0)-A-1 (■), Sn(0)-A-2 (●), Sn(0)-A-3 (▼) e Sn(0)-A-4 (▲)

Tabela 4 - Parâmetros de síntese e resultados obtidos para as amostras de SnO<sub>2</sub> preparadas a partir do ataque do Sn<sup>0</sup> com HNO<sub>3</sub>.

Amostra	Tempo de reação / h	Temperatura / °C	Taxa da calcinação / °C min <sup>-1</sup>	Área específica / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Diâmetro médio de poros / Å	Tamanho de cristais / nm
Sn(0)-A-1	24	Ambiente	15	50	64	6,1
Sn(0)-A-2	24	45	15	55	65	5,9
Sn(0)-A-3	24	45	5	61	63	6,4
Sn(0)-A-4	9	45	15	46	62	6,4

### 2.3.3. Síntese de SnO<sub>2</sub> a partir de Sn<sup>+4</sup> e NH<sub>4</sub>OH

#### Procedimento padrão

O preparo das amostras deste método baseou-se nos trabalhos de Herrmann et al. (2002), Liu et al. (2003), nos quais uma solução aquosa de SnCl<sub>4</sub> é adicionada a uma solução aquosa de NH<sub>4</sub>OH, formando um precipitado branco e gelatinoso de Sn(OH)<sub>4</sub>. Este precipitado é, então, lavado, seco e calcinado para originar o SnO<sub>2</sub>. A Figura 21 mostra o fluxograma simplificado do método de síntese utilizado. As reações propostas para esse método de preparo de SnO<sub>2</sub> são mostradas a seguir:

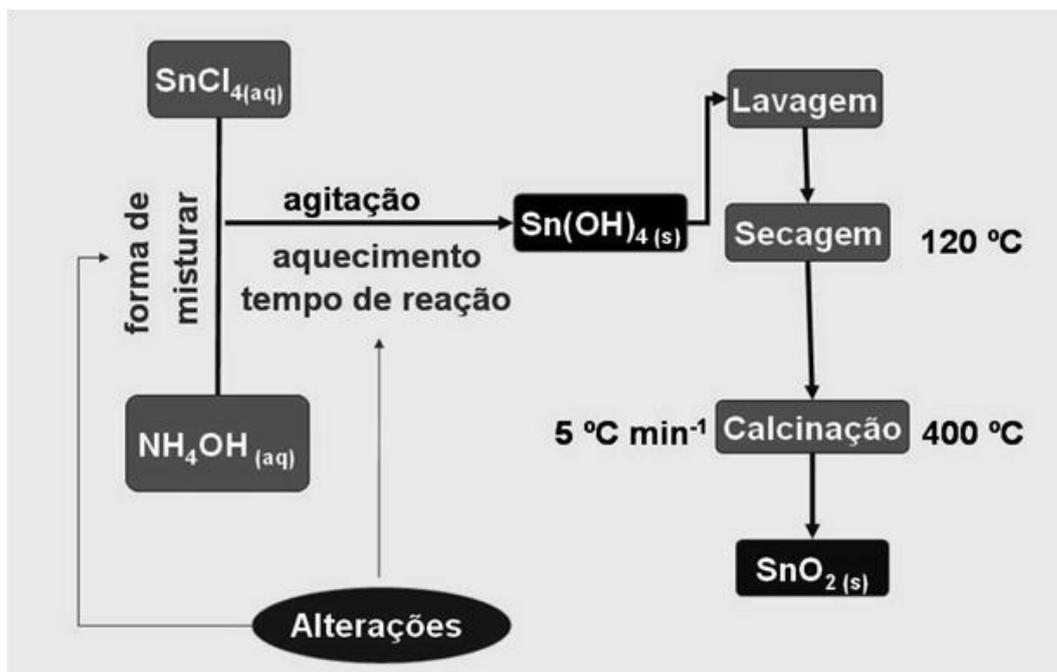
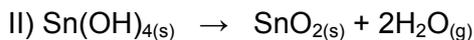
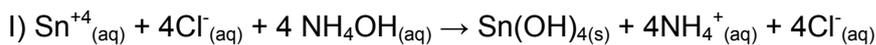


Figura 21 - Fluxograma simplificado da síntese de  $\text{SnO}_2$  a partir da reação de  $\text{Sn}^{+4}$  com  $\text{NH}_4\text{OH}$

Deve-se ressaltar que este método apresenta uma dificuldade experimental relacionada ao manuseio do  $\text{SnCl}_4$ , o qual se apresenta, nas condições normais de temperatura e pressão, como um líquido bastante volátil e tóxico.

Para a síntese de  $\text{SnO}_2$  por esse método (procedimento padrão), preparou-se uma solução aquosa aproximadamente  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{SnCl}_4$ , que se apresentou incolor, diluindo-se  $0,08 \text{ mol}$  de  $\text{SnCl}_4$  ( $9 \text{ mL}$ ) em  $300 \text{ mL}$  de água fria. Rapidamente, com o auxílio de uma bureta, foi adicionado  $0,27 \text{ mol}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $30 \text{ mL}$ ,  $9 \text{ mol L}^{-1}$ ) à solução de  $\text{SnCl}_4$  sob agitação. Houve formação de um precipitado branco gelatinoso instantaneamente e a mistura apresentou pH final igual a 9. O precipitado foi separado por centrifugação e lavado por 5 vezes com água deionizada. Após as lavagens, adicionou-se água ao precipitado e a

mistura foi mantida em repouso em temperatura ambiente por 5 dias. Em seguida, a solução sobrenadante foi removida com auxílio de evaporador rotativo e o sólido obtido foi seco a 115 °C por uma noite em estufa. Após secagem, o produto foi calcinado a 400 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>, partindo-se da temperatura ambiente. Dessa forma, obteve-se o óxido de estanho IV na forma de pó amarelo-esverdeado. Esta amostra foi denominada Sn(IV)-B-1

1ª. Síntese Modificada: *Verificação do efeito do modo de adição das soluções.*

Como modificação desse método, foram preparados 100 mL de solução aproximadamente 4 mol L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>OH através da diluição de 50 mL de NH<sub>4</sub>OH concentrado (9 mol L<sup>-1</sup>) em 50 mL de água deionizada. Além dessa solução, uma outra foi preparada adicionando-se 0,08 mol de SnCl<sub>4</sub> (9 mL) em 100 mL de água deionizada. Estas duas soluções foram vertidas rápida e simultaneamente em um béquer, formando um precipitado gelatinoso branco instantaneamente. O precipitado foi lavado até a água de lavagem atingir um valor de pH entre 6 e 7. Então, a amostra foi seca a 115 °C em estufa por uma noite, e, então, calcinada a 400 °C por 4 h, partindo-se da temperatura ambiente e seguindo-se taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>. Dessa forma, obteve-se uma outra amostra de óxido de estanho IV na forma de pó amarelo-esverdeado, denominada Sn(IV)-B-2.

2ª Síntese Modificada: *Verificação do efeito do tempo de reação.*

Esta alteração baseou-se no trabalho de Chuah et al. (1996). Em seus estudos, os autores prepararam zircônio de alta área superficial a partir da hidrólise de cloreto de zircônio com NH<sub>4</sub>OH através da utilização de uma etapa de envelhecimento.

Preparou-se, então, uma solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de SnCl<sub>4</sub>, adicionando-se 0,07 mol de SnCl<sub>4</sub> (8 mL) em 153 mL de água deionizada. Foi preparada também uma solução 5 mol L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>OH pela diluição de 77 mL (0,63 mols) de NH<sub>4</sub>OH concentrado em água deionizada totalizando um volume de 132 mL. Então, adicionou-se, gota a gota, a solução de SnCl<sub>4</sub> sobre a solução de NH<sub>4</sub>OH com o auxílio de uma bureta, mantendo-se a mistura sob constante agitação. Verificou-se a formação imediata de um precipitado branco gelatinoso. Após a adição, o precipitado foi mantido sob agitação em um evaporador rotativo por 2 dias num banho de óleo a 100 °C. O pH foi monitorado e mantido igual a 10

utilizando-se solução aquosa  $5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Após essa etapa de envelhecimento, o precipitado foi separado por centrifugação, lavado 10 vezes com água deionizada, sendo, posteriormente, seco em estufa por 24 horas a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . O produto foi, então, calcinado com uma taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , partindo-se da temperatura ambiente e permanecendo em  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h, novamente obtendo-se o óxido de estanho IV na forma de pó, de coloração amarelo-claro. Essa amostra foi denominada Sn(IV)-B-3.

#### 2.3.4. Resultados da Síntese de $\text{SnO}_2$ a partir de $\text{Sn}^{+4}$ e $\text{NH}_4\text{OH}$

Os perfis de difração de raios-X das amostras de  $\text{SnO}_2$  obtidas a partir desse método, ou seja, pela reação de  $\text{Sn}^{+4}$  com solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , mostraram que todas se cristalizaram na fase cassiterita, não sendo identificada nenhuma outra fase cristalina, conforme mostrado na Figura 22. Os tamanho dos cristalitos para as amostras Sn(IV)-B-1, Sn(IV)-B-2 e Sn(IV)-B-3 foram de 5,2, 4,3 e 2,6 nm, respectivamente, com significativa variação de valores, diferentemente do método anterior, aquele em que se atacava estanho metálico com ácido nítrico.

Por outro lado, as análises de adsorção de nitrogênio apresentaram valores de área específica de 88, 132 e  $142 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e de tamanho médio de poros de 60, 64 e  $34 \text{ \AA}$  para as amostras Sn(IV)-B-1, Sn(IV)-B-2 e Sn(IV)-B-3, respectivamente, mostrando que as amostras assim obtidas tinham área específica maiores que as amostras obtidas a partir da reação de estanho metálico com ácido nítrico. Com isso, verificou-se que a variação dos parâmetros da síntese, principalmente a temperatura e o tempo da reação, nesse caso, influenciou, além do tamanho do cristalito, o valor da área específica, e a distribuição de tamanho de poros, que é mostrada na Figura 23. A Tabela 5 mostra os parâmetros variados para a obtenção das amostras e os respectivos valores de área específica e de tamanho de cristais dos óxidos de estanho assim obtidos.

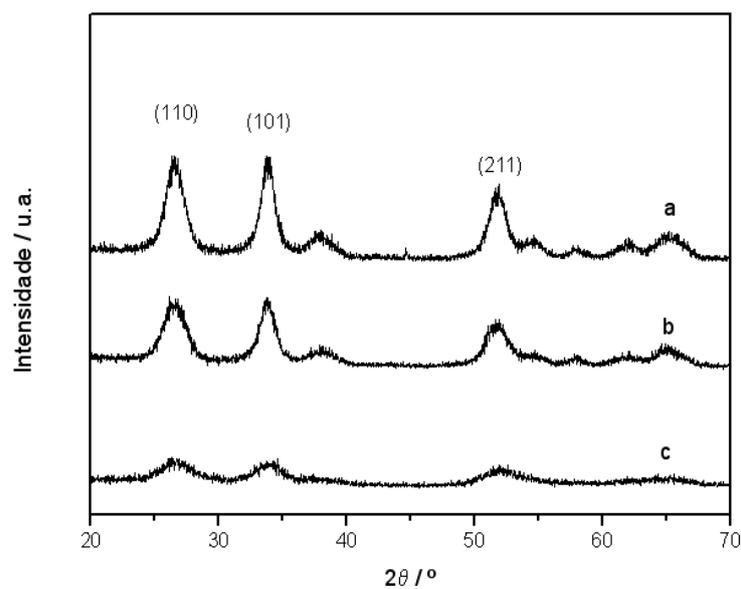


Figura 22 – Difractogramas das amostras preparadas a partir da reação entre  $\text{Sn}^{+4}$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$  : Sn(IV)-B-1 (a), Sn(IV)-B-2 (b), Sn(IV)-B-3 (c)

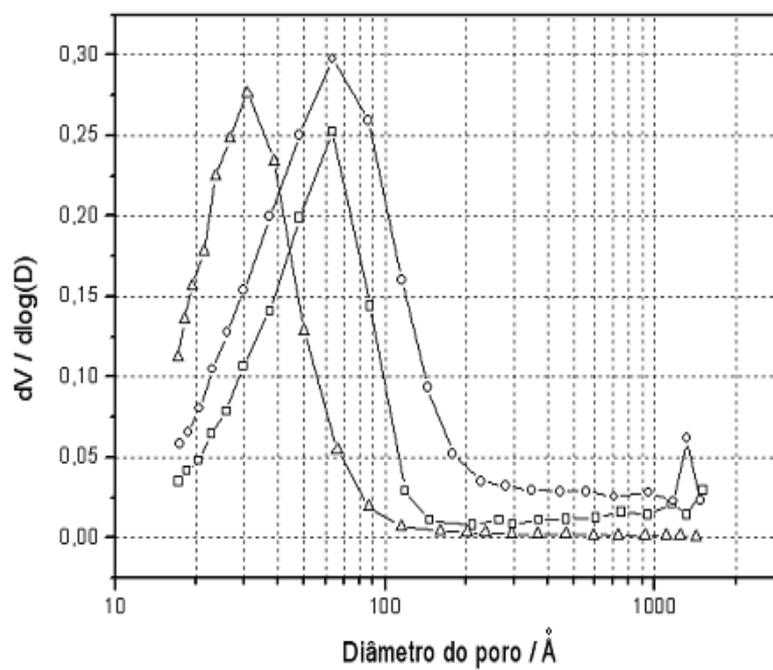


Figura 23 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma  $dV/d\log(D) \times D$  relativas às amostras Sn(IV)-B-1 (□), Sn(IV)-B-2 (○) e Sn(IV)-B-3 (△).

Tabela 5 - Parâmetros de síntese e resultados obtidos para as amostras de SnO<sub>2</sub> preparadas a partir da reação de Sn<sup>+4</sup> com NH<sub>4</sub>OH.

Amostra	Misturação dos reagentes	Tratamento durante a reação	Área específica / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Diâmetro médio de poros / Å	Tamanho médio de cristais / nm
Sn(IV)-B-1	Rápido com auxílio de bureta	5 dias em repouso e temperatura ambiente	88	60	5,2
Sn(IV)-B-2	Transferência rápida para um terceiro recipiente	Sem tratamento (ppt separado logo em seguida)	132	64	4,3
Sn(IV)-B-3	Lento com auxílio de bureta	2 dias a 100 °C com agitação	142	34	2,6

### 2.3.5. Síntese a partir de Sn<sup>+4</sup> e dodecilamina

#### Procedimento padrão

Este método teve como base o trabalho de Zhou et al. (2003) que utilizou a dodecilamina (DDA) como “template” para o preparo de SnO<sub>2</sub> de alta área superficial. Os autores misturaram uma solução aquosa de SnCl<sub>4</sub> com uma solução de DDA. Após homogeneização da mistura, foi adicionada uma solução aquosa de NaOH, havendo, então, formação de um precipitado branco gelatinoso de Sn(OH)<sub>4</sub>. Este precipitado é, então, lavado, seco e calcinado para originar o SnO<sub>2</sub>.

Para este método, propõe-se que a adição de DDA seja responsável pelo “aprisionamento” dos íons Sn<sup>4+</sup>. Durante a reação com as hidroxilas, acredita-se que os íons Sn<sup>4+</sup> estejam mais distantes uns dos outros graças ao impedimento estérico causado pela sua complexação com a DDA. Desta forma, espera-se que sejam formadas espécies de Sn(OH)<sub>4</sub> menores e, conseqüentemente, com maior área específica. A Figura 24 mostra o fluxograma simplificado do método

de síntese utilizado. As etapas propostas para a obtenção do  $\text{SnO}_2$  por este método são mostradas a seguir:

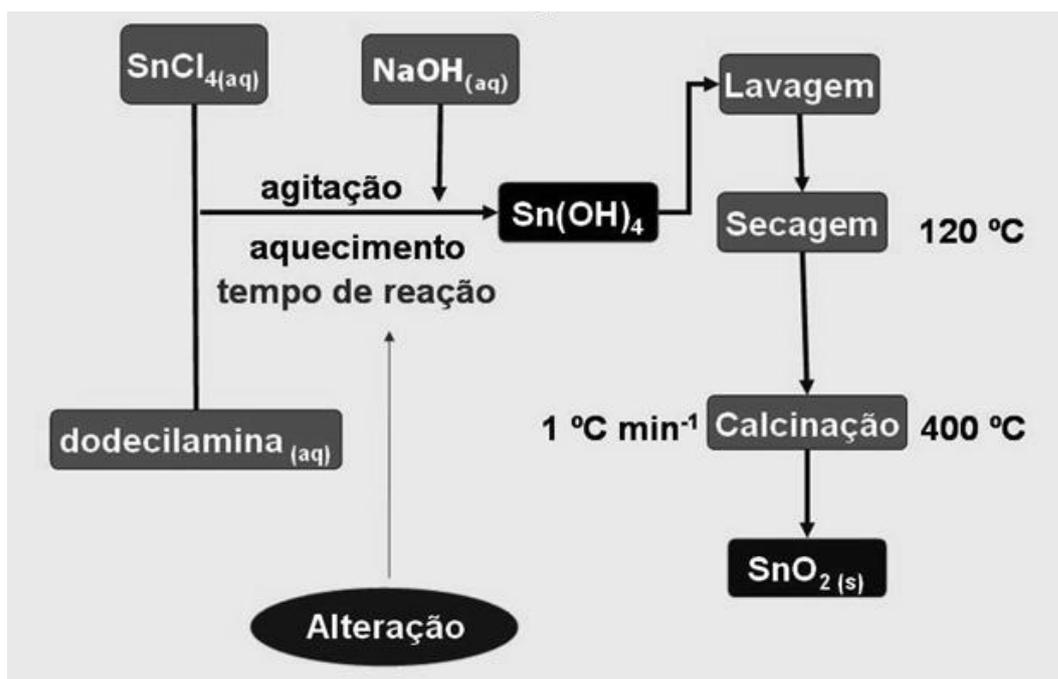
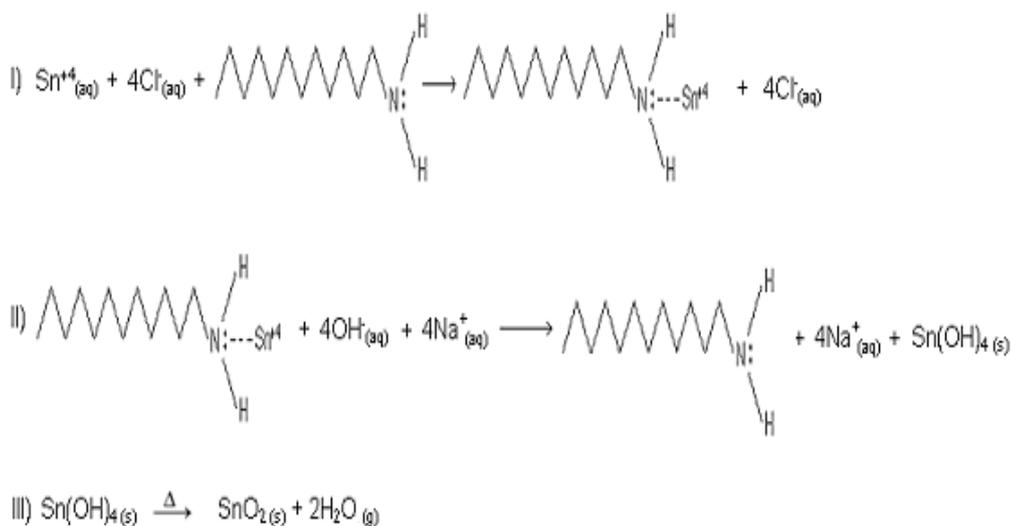


Figura 24 - Fluxograma simplificado da síntese de  $\text{SnO}_2$  a partir da reação de  $\text{Sn}^{4+}$  com dodecilamina

Para a síntese padrão, 0,02 mol de DDA (3,8 g) foi misturado, sob agitação, a 49 mL de água deionizada e 12,3 mL de n-propanol. Formou-se, então, uma mistura turva, que foi aquecida até obter-se novamente um sistema homogêneo incolor. Em seguida, 0,026 mol de  $\text{SnCl}_4$  (3,0 mL) foi diluído em

36,7 mL de água, e essa solução obtida foi então adicionada, sob agitação, à solução de DDA. Quando o sistema ficou novamente homogêneo, foi adicionada, muito lentamente ( $1 \text{ mL min}^{-1}$ ), uma solução aquosa  $0,004 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH previamente preparada (4,0 g de NaOH em 24 mL de água) formando-se, lentamente, um precipitado branco. Após agitação por 5 h (pH final igual a 8,5) a mistura foi envelhecida por 5 dias na seguinte sequência: 24 h em temperatura ambiente, 48 h a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  e 48 h a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . O produto obtido foi separado por centrifugação, lavado com etanol por 5 vezes, e, posteriormente, com água, por mais 5 vezes. Após secagem em temperatura ambiente, o produto foi calcinado sob fluxo de ar seco, partindo-se da temperatura ambiente e mantendo-se patamares de 2 h a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , e de 4 h a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , sempre com taxa de aquecimento de  $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Desta forma, obteve-se a amostra de óxido de estanho IV na forma de pó com coloração amarelo-esverdeada que foi denominada Sn(IV)-D-1.

*Síntese Modificada: Verificação do efeito do tempo de reação*

Uma outra amostra foi preparada a partir da reação de  $\text{Sn}^{+4}$  com dodecilamina seguindo-se o mesmo procedimento descrito anteriormente. A alteração foi realizada no tempo de reação. Os novos tempos utilizados foram de 6 h a temperatura ambiente, 13 h a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  e 5 h a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , perfazendo um total de 24 h, 4 dias a menos que o tempo utilizado para a amostra Sn(IV)-D-1. A amostra de  $\text{SnO}_2$  assim preparada foi denominada Sn(IV)-D-2 e apresentou coloração amarelo-claro.

### **2.3.6. Resultados da síntese a partir de $\text{Sn}^{+4}$ e dodecilamina**

Os resultados de caracterização por difração de raios X, mostrados na Figura 25, evidenciaram que as amostras de  $\text{SnO}_2$  obtidas por este método também se cristalizam apenas na estrutura tetragonal da cassiterita. Foram encontrados tamanhos de cristalitos bem distintos e iguais a 6,3 e 3,6 nm para as amostras Sn(IV)-D-1 e Sn(IV)-D-2, respectivamente.

Apesar de serem mesoporosas, com distribuição de tamanho de poros homogênea, conforme mostrado na Figura 26, e se mostrarem sensíveis às variações efetuadas na síntese, as amostras preparadas por esse método não apresentaram área específica elevada, 68 e  $82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , com tamanho médio de poros de 40 e  $77 \text{ \AA}$ , para as amostras Sn(IV)-D-1 e Sn(IV)-D-2, respectivamente. Nota-se que, mesmo com o uso da DDA, esses valores de área específica são

bem inferiores aos 132 e 142  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  obtidos pelo método a partir da reação de  $\text{Sn}^{+4}$  com  $\text{NH}_4\text{OH}$ . A Tabela 6 mostra os parâmetros variados na obtenção das amostras de  $\text{SnO}_2$  sintetizadas a partir da reação de  $\text{Sn}^{+4}$  com  $\text{NaOH}$  na presença de DDA, bem como os valores de tamanho de cristalito e de área específica.

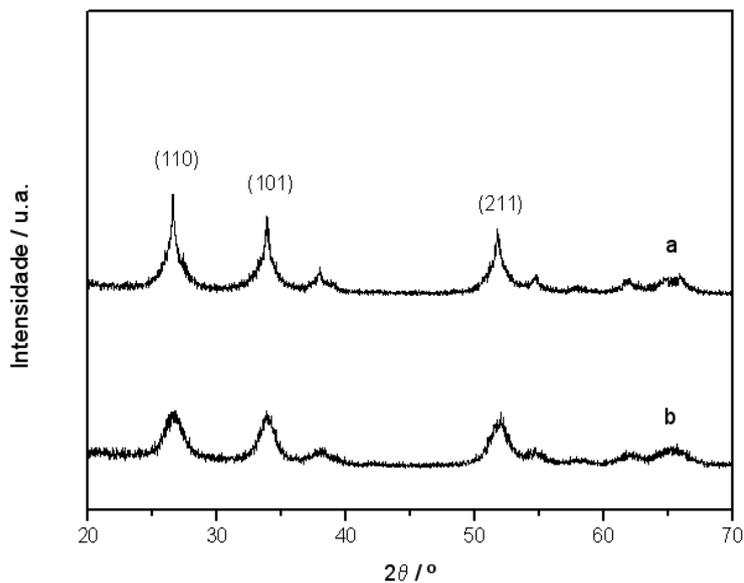


Figura 25 - Difratogramas das amostras preparadas a partir da reação entre  $\text{Sn}^{+4}$  e DDA: Sn(IV)-D-1 (a) e Sn(IV)-D-2 (b)

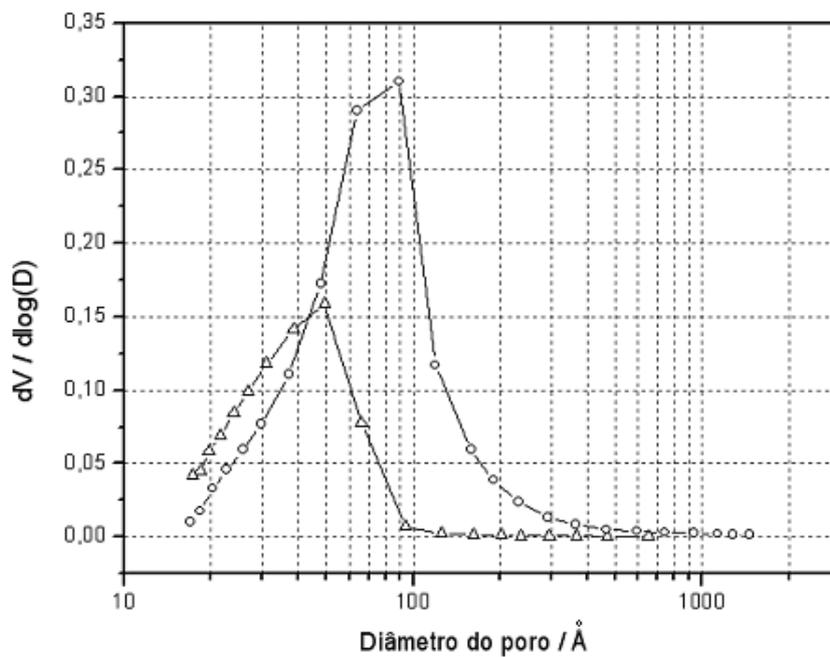


Figura 26 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma  $dV/d\log(D) \times D$  relativas às amostras Sn(IV)-D-1 ( $\Delta$ ) e Sn(IV)-D-2(O).

Tabela 6 - Parâmetros de síntese e resultados obtidos para as amostras de SnO<sub>2</sub> preparadas a partir da reação de Sn<sup>+4</sup> com NaOH na presença de DDA.

Amostra	Tempo de reação	Área específica / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Diâmetro médio de poros / Å	Tamanho médio de cristais /nm
Sn(IV)-D-1	temperatura ambiente por 24 h, 35°C por 48 h e 50°C por 48 h	68	44	6,3
Sn(IV)-D-2	temperatura ambiente por 6 h, 35 °C por 13 h , e 50 °C por 5 h	82	77	3,6

Portanto, com os resultados desse trabalho anterior, verificou-se que o método no qual se partiu da reação de solução aquosa de Sn<sup>4+</sup> com solução aquosa de NH<sub>4</sub>OH foi o que gerou as amostras de SnO<sub>2</sub> com maiores áreas específicas, sendo 142 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, referente à amostra Sn(IV)-B-3, o maior valor obtido. Além disso, verificou-se também que as alterações nos parâmetros dessa síntese, principalmente com relação ao tempo de envelhecimento, influenciaram de forma significativa as propriedades físico-químicas dos óxidos obtidos. Sendo assim, procurou-se verificar o efeito de um tempo de envelhecimento maior durante a síntese nas propriedades físico-químicas do SnO<sub>2</sub> obtido.

Assim, verifica-se na literatura que existem alguns procedimentos de síntese de SnO<sub>2</sub> para diversas finalidades. Além disso, pode-se dizer que detalhes, tais como: a forma de adição, o tempo e a temperatura de reação, são responsáveis, aparentemente, por diferenças nas áreas específicas dos óxidos obtidos. Por outro lado, uma busca por áreas específicas elevadas para esse óxido induz ao desenvolvimento de materiais que apresentem partículas pequenas e com distribuição de tamanho de partículas uniforme, o que se espera conseguir com a utilização de métodos envolvendo sistemas de microemulsão.

Entretanto, além da reduzida quantidade de material encontrado na literatura sobre a síntese de óxido de estanho pelo método de microemulsão, verificou-se que, na maioria das vezes, as informações referentes aos procedimentos adotados não são suficientes para se esclarecer o porquê da utilização deste ou daquele surfactante ou fase orgânica, e os autores não deixam transparecer as quantidades ou proporções dos materiais utilizados. Além disso, nas vezes em que são fornecidas as proporções molares utilizadas, se tem dificuldade na determinação das massas de surfactante utilizadas, uma vez que sua massa molar nem sempre é bem definido, pois se tratam de

materiais poliméricos, como por exemplo, o BRIJ-30 (polioxietileno lauril éter). Dessa forma, deve-se considerar a crescente importância da utilização do óxido de estanho como sensor de gases, devido a sua alta sensibilidade, baixos peso e custo, e propriedades condutoras, assim como sua utilização como suporte catalítico e o fato do método de microemulsão ser bastante promissor no sentido de se obter partículas em escala nanométrica e de tamanhos homogêneos. Assim, nesse trabalho procurou-se utilizar esse método, variando-se alguns parâmetros de síntese, para se produzir óxido de estanho e fazer uma comparação com outros métodos que existem na literatura a fim de se verificar os efeitos nas propriedades dos óxidos obtidos.