

4 Materiais e Métodos

4.1. Síntese de SnO₂

4.1.1. Sínteses por precipitação

4.1.1.1. A partir de Sn⁴⁺ e NH₄OH_(aq)

Resultados anteriores de Chuah et al., (1996) mostraram que o tempo de reação parece influenciar significativamente a área específica de óxidos preparados pelo método de precipitação. Sendo assim, procurou-se sintetizar o SnO₂ com um tempo de envelhecimento de 96 h visando-se uma área específica maior que 142 m²g⁻¹, que fora obtida com tempo de envelhecimento de 48 h. Assim, foram preparadas amostras de SnO₂ a partir da reação de Sn⁴⁺ com solução aquosa de NH₄OH, na qual foram utilizados os parâmetros de síntese que geraram a amostra com maior área específica (amostra Sn(IV)-B-3), ou seja, a mistura das soluções aquosas de Sn⁴⁺ e de NH₄OH foi efetuada pela adição lenta da primeira sobre a última com auxílio de bureta, mantendo-se a mistura reacional a 100 °C sob agitação, mas, desta vez, por um período de 96 h, conforme utilizado por Chuah et al. (1996). Nesta síntese, alterou-se apenas o tempo de envelhecimento e a amostra assim obtida foi denominada Sn(IV)-B-96h.

4.1.1.2. A partir de Sn²⁺ e HNO₃

Paralelamente à síntese citada anteriormente, procurou-se buscar e/ou desenvolver métodos de obtenção de SnO₂ de elevada área partindo-se de outros precursores de estanho, tendo em vista as dificuldades inerentes ao manuseio do SnCl₄ (l), e ainda a sua toxicidade e custo elevados. Uma busca na literatura levantou uma patente (Mathieu, 1984) que, a princípio parecia descrever a obtenção de SnO₂ a partir de SnCl₂.2H₂O (s) para posterior uso como suporte de catalisadores para oxidação de CO. Entretanto, o estudo dessa patente mostrou que os autores, na verdade, partiam de uma mistura do sal SnCl₂.2H₂O (s) com o próprio óxido de estanho (IV) (SnO₂) para formulação do

catalisador. Apesar disso, esse trabalho motivou a utilização do sal de Sn(II) como precursor, uma vez que esse composto é um sólido nas condições normais de temperatura e pressão, e, portanto, de fácil manuseio, além de apresentar menor toxicidade que o $\text{SnCl}_4(l)$. Assim, procurou-se agentes oxidantes que pudessem levar Sn^{2+} a Sn^{4+} em meio aquoso, para, com isso, se obter SnO_2 . Dentre os possíveis agentes oxidantes, foi escolhido o HNO_3 .

Uma busca na literatura (Greenwood e Earnshaw, 1997; Quagliano e Vallarino, 1979; Handbook of Chemistry and Physics, 2003; Material Safety Data Sheet, 2005) levou a informações divergentes com relação à solubilidade dos sais de estanho e ao seu comportamento químico quando em contato com a água. Valores de solubilidade de 118 g em 100 mL de H_2O a 0°C encontrados na literatura (Handbook of Chemistry and Physics, 2003; Material Safety Data Sheet, 2005), geraram a expectativa de uma solubilização considerável do sal, mesmo em temperatura ambiente. Entretanto, também foram encontradas informações que indicavam a formação de hidróxidos insolúveis quando o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entra em contato com a água (Quagliano e Vallarino, 1979). Os mesmos autores citam ainda que, quando em contato com água, sais de Sn^{+4} também formam o respectivo hidróxido. Mas, em ensaios anteriores, na síntese de SnO_2 a partir de SnCl_4 e NH_4OH , observou-se que, quando se utilizou SnCl_4 , que é um líquido em temperatura ambiente, a mistura manteve-se homogênea e incolor, não havendo formação de precipitado e indicando que o sal se solubilizava em água. Nota-se, portanto, que as informações referentes à química dos sais de estanho encontradas na literatura não são tão claras.

Devido a essas informações variadas e divergentes sobre os sais de estanho e, principalmente, sobre o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foi realizada uma série de testes preliminares a fim de se observar o comportamento desse sal quando misturado com água. Numa primeira tentativa de solubilização do sal em água, adicionou-se, sob agitação manual com bastão, uma determinada quantidade de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em um volume de água que, segundo a literatura (Handbook of Chemistry and Physics, 2003), era suficiente para total solubilização do sal. Após adição do sal, o pH da mistura caiu rapidamente para valores próximos de 2, e verificou-se que, aparentemente, o sal não se dissolvia, uma vez que a mistura tinha se tornado turva. De fato não se dispunha de informações suficientes para se saber se havia ocorrido formação de hidróxidos ou se a turbidez devia-se apenas ao sal de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em suspensão. Em seguida, adicionou-se mais água a fim de que houvesse solubilização do sal, mas nada ocorreu. Então, numa segunda tentativa, após a adição de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em água, uma solução

aquosa de HNO_3 foi adicionada, a fim de se oxidar os possíveis íons Sn(II) em solução, levando-os a Sn(IV) . Considerando essa possibilidade, adicionou-se, em seguida, uma solução diluída de NH_4OH na tentativa de formar-se um precipitado de hidróxido de Sn(IV) . Mesmo assim, a solução continuou turva e, de uma forma geral, não foram observadas mudanças na aparência da mistura.

Em uma outra tentativa, um procedimento semelhante foi realizado, porém, em vez de solução de HNO_3 , utilizou-se HNO_3 concentrado, na tentativa de se forçar a oxidação do íon Sn(II) . Mais uma vez não foram observadas alterações visuais. De fato, tanto o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ quanto os hidróxidos de estanho (II) e (IV) são sólidos brancos, o que dificulta as observações.

Os testes descritos a seguir basearam-se nos procedimentos de síntese já utilizados, diferenciando-se apenas na forma como o Sn(IV) é introduzido no sistema. Anteriormente, utilizou-se diretamente um sal contendo esse íon, enquanto que, nesses testes, partiu-se de um sal do íon Sn(II) , que pela sua oxidação com HNO_3 gera o íon Sn(IV) , de interesse. Dessa forma o objetivo desses testes era gerar SnO_2 a partir da oxidação de Sn(II) com HNO_3 e posterior precipitação com NH_4OH .

1º Teste

Inicialmente, 2,5 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados a 1000 mL de água deionizada formando uma suspensão ($\text{pH} = 4$). Em seguida, foram adicionados, sob agitação manual, cerca de 4 mL de HNO_3 conc, levando o pH da mistura para valores entre 2 e 3. Então, a mistura, ainda turva, foi levada a um evaporador rotativo por, aproximadamente, 2 h com banho a 70 °C para redução de seu volume até 500 mL ($\text{pH} = 2 - 3$), mantendo-se o aspecto turvo da mistura. Após a mistura atingir a temperatura ambiente, foram adicionados, rapidamente, 13 mL de solução 5 mol L^{-1} de NH_4OH (excesso de, aproximadamente 150% em relação ao Sn^{+2}), o pH medido foi de 10 - 11. A suspensão foi, então, centrifugada e o corpo de fundo lavado, aproximadamente, 5 vezes e seco em estufa a 100 °C por uma noite. Após secagem, o sólido foi calcinado a 400 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} , partindo-se da temperatura ambiente. Essa amostra foi denominada Sn(II)-A-T1

2º Teste

Foram adicionados 2,5 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 250 mL de água deionizada formando uma suspensão bastante turva ($\text{pH} = 1$). A essa mistura foram adicionados, com agitação manual, cerca de 4 mL de HNO_3 conc, não alterando o

pH da mistura, que continuou turva. Então, a mistura foi levada a um evaporador rotativo por, aproximadamente, 1 h com banho a 70 °C, apenas para tentar se reproduzir o 1^o Teste, sendo que desta vez, não houve redução significativa do volume. Após a mistura atingir a temperatura ambiente, foram adicionados, rapidamente, 13 mL de solução 5 mol L⁻¹ de NH₄OH (excesso de, aproximadamente 150 % em relação ao Sn⁺²), o pH medido foi de 10 - 11. Seguiu-se, então, o mesmo procedimento do 1^o Teste. Essa amostra foi denominada Sn(II)-A-T2.

Assim, como resultados anteriores mostraram uma influência positiva do aumento do tempo de envelhecimento sobre a área específica, optou-se pela inclusão de uma etapa de envelhecimento de 96 h, idêntica a da amostra preparada utilizando-se Sn⁺⁴ e NH₄OH. A seguir é descrita a rota de síntese adotada para o método que parte de SnCl₂.2H₂O e HNO₃ com a etapa de envelhecimento .

Uma massa de 5,0 g de SnCl₂.2H₂O foi suspensa em 500 mL de água deionizada sob agitação magnética num erlenmeyer de 1 L, o pH encontrou-se entre 1 e 2. Após 10 minutos, foram adicionados 4 mL de HNO₃ concentrado sem que o pH se mostrasse alterado. Em seguida, foram adicionados 13 mL de NH₄OH 5 mol L⁻¹, o que levou o pH para um valor entre 10 e 11. A seguir, a mistura foi colocada para envelhecer durante 96 h, sob agitação, em um banho a 100 °C. Durante o processo de envelhecimento, o pH foi mantido entre 10 e 11, checando-se seu valor a cada 6 horas. Quando se verificou alteração no pH, geralmente para valores próximos de 8, foram adicionados 70 mL de NH₄OH 5 mol L⁻¹, levando o pH novamente para valores entre 10 e 11. Foi necessária a adição de um total de, aproximadamente, 140 mL de solução de NH₄OH, além dos 13 mL que já eram adicionados inicialmente. Após o processo de envelhecimento, a mistura foi centrifugada, e o precipitado branco foi lavado com água deionizada por três vezes para retirar o máximo de cloreto possível, o que foi monitorado através da reação dos íons Cl⁻ com solução de AgNO₃. Posteriormente, o precipitado foi seco a 120 °C durante uma noite e, a seguir, calcinado a 400 °C por 4 horas sob fluxo de ar seco ascendente, numa vazão de 30 mL min⁻¹, tendo seguido uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Essa amostra foi denominada Sn(II)-A-96h e apresentou coloração branca.

4.1.2. Sínteses por microemulsão

As sínteses de SnO₂ pelo método de microemulsão foram baseadas, principalmente, em duas variações encontradas na literatura. Em ambas são formadas microemulsões a partir da mistura de um solvente orgânico, uma fase aquosa, e um surfactante. Para cada método, parâmetros como a natureza do solvente e do surfactante, ausência de co-surfactante, ou etapas de evaporação de solventes, foram alterados com a finalidade de se observar sua influência no método de síntese e/ou nas propriedades físico-químicas do SnO₂ obtido.

Os procedimentos baseados nos dois trabalhos que serviram como base, Song e Kim (2000) e Chen e Gao (2004), são descritos a seguir.

4.1.2.1. Síntese de SnO₂ por microemulsão, com base no método de Chen e Gao (2004)

Procedimento Padrão

Inicialmente, 68,25 g de surfactante CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio, CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Br) e 6,25 g de ureia foram adicionados, sob agitação mecânica, em uma mistura de 175 mL de n-pentanol e 1550 mL de n-hexano. Após alguns minutos foi adicionada uma solução aquosa de SnCl₄, obtida a partir da dissolução de 3,5 g de SnCl₄.5H₂O em 100 mL de água destilada. Durante a execução do procedimento, observou-se que a completa dissolução do CTAB na mistura só ocorreu quando se adicionou a solução do sal de estanho. Nesse momento a mistura começou a se tornar límpida, indicando a formação de uma microemulsão. Durante cerca de 1 h, a velocidade de rotação do agitador mecânico foi aumentada lentamente a fim de se efetuar uma melhor mistura e de se manter a microemulsão. Entretanto, verificou-se que após 600 rpm, a microemulsão foi desestabilizada, perdendo-se essa síntese. Então, seguiu-se uma etapa de recuperação dos solventes utilizados através da sua separação, levando-se a mistura a um evaporador rotativo sob pressão reduzida de três a quatro vezes, em função do volume do balão do evaporador rotativo. Após, a mistura de solventes n-pentanol (ponto de ebulição igual a 138 °C) e n-hexano (ponto de ebulição igual a 69 °C) foi, então, submetida a sucessivas etapas de destilação fracionada durante os 4 dias seguintes. Com os solventes recuperados e purificados, uma nova síntese foi realizada. Após 45 min de agitação, com velocidade em torno de 400 rpm, parou-se a agitação e verificou-se a formação de um corpo de fundo, com aspecto branco gelatinoso. Parte da

mistura sobrenadante foi separada para posterior recuperação dos solventes e o restante foi levado para o evaporador rotativo a fim de se retirar os solventes. Após, levou-se o material sólido obtido para uma etapa de centrifugação/lavagem com água e etanol a fim de efetuar a remoção do surfactante. O produto foi, então, seco a 100 °C por 24 h e calcinado a 400 °C por 4 h, partindo-se da temperatura ambiente e utilizando-se uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹. Dessa forma, com uma perda 40% foi obtido apenas 0,9 g de amostra de SnO₂ com coloração amarelo-esverdeada, denominada ME-1. Para se obter massa suficiente para posterior caracterização, esse procedimento foi repetido por mais quatro vezes com perdas bastante semelhantes às encontradas nessa primeira síntese.

Ainda levando-se em consideração o método de Chen e Gao (2004), outras tentativas de investigação da influência de diferentes parâmetros nas propriedades dos óxidos obtidos, descritas a seguir, foram realizadas. Entretanto, na maioria dos casos, devido às altas perdas, as amostras obtidas não apresentaram quantidade suficiente para que pudessem ser caracterizadas. Além disso, para cada síntese com resultado, satisfatório ou não, as etapas de recuperação e purificação dos solventes fizeram-se necessárias.

Influência da remoção da utilização do evaporador rotativo

Mais uma síntese foi realizada, seguindo-se o procedimento padrão descrito anteriormente, tendo como alteração apenas a exclusão da etapa de remoção dos solventes orgânicos com o uso do evaporador rotativo. Ou seja, após misturação, o material sólido foi diretamente levado para a etapa de centrifugação / lavagem com água e etanol. Dessa forma, a amostra obtida apresentou coloração amarela após secagem a 100°C por 24 h e coloração preta, provavelmente devido a resíduos de material orgânico, após a calcinação a 400 °C por 4 h. A quantidade de amostra aqui obtida foi insuficiente para caracterização e como o resultado não se mostrou interessante, não houve repetição dessa síntese.

Influência da ausência do co-surfactante

Nessa etapa, a alteração realizada foi a não utilização do co-surfactante n-pentanol durante a síntese, o que acarretou a interrupção da agitação cerca de

10 min após a adição da solução de SnCl_4 devido à formação de um gel de coloração branca. A formação do gel dificultou muito a sua transferência para o balão do evaporador rotativo. Após evaporação dos solventes, o material sólido obtido havia aderido à parede do balão e só foi possível sua retirada com a adição de um volume de água destilada e novo período de agitação mecânica de cerca de 10 min, seguida de decantação. Na tentativa de centrifugação e lavagem, formou-se muita espuma e houve grande perda de amostra. Dessa forma, após calcinação a $400\text{ }^\circ\text{C}$, foi obtida amostra, de coloração amarelo-esverdeada, mas em quantidade insuficiente para sua caracterização. Verificou-se, portanto, que uma das funções do co-surfactante, nesse caso, é permitir a solubilização do surfactante e consequente formação de micelas.

Influência da natureza do surfactante

Nessa etapa, substituiu-se o surfactante catiônico CTAB por um surfactante aniônico, o AOT. Observou-se que o AOT se dissolveu mais facilmente que o CTAB em n-hexano. Inicialmente, parte da uréia, usada para a reação com o sal de estanho, não se dissolveu, mesmo após agitação por 10 min a 400 rpm. Somente após a adição da solução de SnCl_4 , a ureia se dissolveu completamente e a solução ficou turva. Observou-se também que a microemulsão assim formada continuava estável mesmo após aumento significativo da agitação. Após remoção dos solventes orgânicos no evaporador rotativo, o precipitado foi levado para centrífuga e, após algumas lavagens, o sobrenadante ficou turvo e foi guardado em um bécher, mantido em repouso. Uma quantidade muito pequena de precipitado foi obtida após lavagem e centrifugação e colocada para secar a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por uma noite. No dia seguinte, a solução de sobrenadante decantou, foi novamente centrifugada e colocada para secar a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante um fim de semana. Mesmo após esse período de secagem, o material ainda continuava úmido e agregado, com aspecto semelhante a um sabão. Essa segunda parte foi colocada para calcinar em um reator maior, de fácil manuseio, já que a amostra não estava sob a forma de pó. Durante a calcinação, houve liberação de muita fumaça preta e, mesmo após seguir rampa de aquecimento e ficar 4h a $400\text{ }^\circ\text{C}$, ainda havia água dentro do reator. A amostra foi calcinada por mais 2 h a $400\text{ }^\circ\text{C}$ seguindo a mesma rampa de aquecimento, com o termopar na posição correta, e, mesmo assim, a amostra ficou preta e aderida à parede do reator. Toda amostra foi perdida.

Devido aos problemas descritos anteriormente, mais uma síntese, substituindo-se o CTAB por AOT foi realizada. As dificuldades encontradas na etapa de lavagem e centrifugação foram as mesmas, havendo a divisão do material numa parte que conseguiu ser lavada e numa outra que foi colocada para decantar por um dia. Foi, então, dado prosseguimento nas etapas de síntese em separado, para o precipitado que fora lavado e para o material que fora colocado para decantar por um dia. Após as etapas de calcinação, gerou-se pouquíssima quantidade de amostra de coloração amarelo-escura.

Influência da natureza da fase orgânica

Nessa etapa foi utilizado ciclohexano (ponto de ebulição igual a 80 °C), um hidrocarboneto de cadeia fechada, com seis carbonos e menos volátil que o n-hexano (ponto de ebulição igual a 69 °C). Nesse caso, pareceu não haver formação de microemulsão, pois após a adição da solução de SnCl₄ não houve mudança na turbidez da mistura, o que ocorreu nas amostras preparadas com n-hexano. Mesmo assim, foi dado prosseguimento à síntese, levando a amostra para lavagem, centrifugação, secagem e calcinação, conforme condições padrão, gerando um material de coloração amarelo-esverdeada, em quantidade insuficiente para sua caracterização.

4.1.2.2. Síntese de SnO₂ por microemulsão, com base no método de Song e Kim (2000)

Procedimento padrão

Nesse método foi utilizado dioctil sulfosuccinato de sódio (AOT), como surfactante e n-heptano como fase orgânica. Foram preparados dois tipos de microemulsão, denominados de tipo 1 e tipo 2, que se diferenciaram pelos conteúdos de fases aquosas. A microemulsão tipo 1 contém uma solução aquosa de SnCl₄, e a tipo 2, uma solução de NH₄OH. Foi utilizada uma razão molar água / surfactante igual a 15 e uma razão entre os volumes de fase aquosa e de fase orgânica de 0,054 para os dois tipos de microemulsão.

A microemulsão tipo 1 foi preparada pela mistura de: a) uma solução formada pela adição de 3,4 g de SnCl₄.5H₂O em 100 mL de água destilada e b) uma solução formada de 1300 mL de heptano com 106,8 g de AOT.

A microemulsão tipo 2 foi preparada pela mistura de: a) uma solução formada pela diluição de 14,3 mL de NH_4OH (25%) em 100 mL de água destilada e b) 1,300 mL de heptano e 106,8 g de AOT.

Após agitação de cada uma das soluções, separadamente, até formação das microemulsões tipo 1 e tipo 2, estas foram misturadas mantidas sob agitação por 3 h. O precipitado obtido, após quebra da estabilidade do sistema com o uso de 2000 mL de acetona e centrifugação a 8500 rpm por 30 min, foi colocado em um evaporador rotativo para se retirar o excesso de solventes e centrifugado/lavado com n-heptano para eliminar o excesso de AOT. O material obtido foi, então, seco a 100 °C por 24 h e calcinado a 400 °C por 4 h, partindo-se da temperatura ambiente e utilizando-se uma taxa de aquecimento de 2 °C min^{-1} . Desta forma, com perdas da ordem de 17 %, foi obtido apenas 0,6 g de amostra na forma de pó, que apresentou uma coloração branca. A amostra preparada desta forma foi denominada ME-2. Para que se pudesse obter massa necessária para as caracterizações, mantendo-se o percentual de perda de amostra no nível obtido, foram necessárias mais cinco sínteses por esse método. Devido à pequena quantidade, vale ressaltar que após essa síntese, devido aos grandes volumes de solventes orgânicos utilizados, mais uma vez buscou-se sua recuperação e purificação através de seguidas etapas de destilação fracionada dos solventes n-heptano (ponto de ebulição igual a 98 °C) e acetona (ponto de ebulição igual a 56 °C).

Influência da natureza do surfactante

Nessa etapa, substituiu-se o surfactante aniônico AOT pelo surfactante catiônico CTAB. O procedimento foi idêntico ao descrito anteriormente, mantendo-se as razões molares dos surfactantes. Durante o preparo das microemulsões tipo 1 e tipo 2, verificou-se que o surfactante não se dissolveu por completo, permanecendo parte do que foi adicionado no fundo dos balões mesmo após o término da agitação de 3h. Como houve indício visual de formação de microemulsão, através da alteração da turbidez, as soluções foram misturadas de forma a se evitar o carreamento do corpo de fundo presente nas duas soluções. Após a adição de acetona, a mistura tornou-se bastante turva. Essa mistura foi colocada em um evaporador rotativo. A pequena quantidade de material obtido foi levado para centrifugação / lavagem com heptano, entretanto a grande quantidade de espuma formada gerou a perda da amostra.

Influência da natureza da fase orgânica

Nessa etapa foi utilizado ciclohexano no lugar do n-heptano. Assim como havia acontecido para a metodologia anterior, nesse caso, pareceu não haver formação de microemulsão em nenhuma das duas soluções. Sendo assim, a síntese foi suspensa.

4.2. Verificação dos efeitos dos métodos de preparação de catalisadores em suportes comerciais de SiO₂ e de TiO₂.

Dentre os diferentes tipos de catalisadores, os denominados suportados, ou seja, aqueles nos quais a fase ativa é uma substância dispersa sobre um suporte, geralmente inerte na reação, são os mais utilizados na indústria química devido a uma série de características que lhes são peculiares. Como exemplo, pode-se citar o fato de o suporte permitir uma maior estabilidade mecânica ou térmica e melhorar o contato do catalisador, ou da fase ativa, com os reagentes. Além disso, os suportes também podem interagir com a fase ativa formando espécies dispersas diferentes das comumente encontradas e que apresentem propriedades mais interessantes.

Um dos métodos mais comuns para se preparar catalisadores suportados é o método de impregnação seca. Esse método é um dos mais utilizados devido ao preço acessível, à sua praticidade e bons resultados e consiste na pulverização do suporte com a adição gota a gota de uma solução do íon que originará a fase ativa do catalisador. O volume da solução adicionada não deve ser maior que o volume de ponto úmido, que é o volume de poros do suporte, e no caso de suportes não porosos, é o volume suficiente apenas para recobrir sua superfície por adsorção. Este ponto é verificado quando, após a adição de uma gota, a mistura torna-se visualmente “molhada”. Então, faz-se sempre um teste preliminar para se saber qual é esse volume de solução. E, quando é feita impregnação seca, o gotejamento é interrompido imediatamente antes de se atingir o volume referente ao ponto úmido. Após a adição da solução, a mistura reacional deve ser seca e calcinada, a fim de se promover reação efetiva entre a fase ativa e o suporte. (Braun et al, 1999).

Em contrapartida, conforme se tem verificado na literatura e no próprio trabalho em andamento, o método que envolve sistemas de microemulsão, apesar de mais oneroso e de mais difícil execução, parece gerar materiais com características diferentes das obtidas pelos métodos mais comuns de preparo de

catalisadores. Portanto, procurou-se verificar como os procedimentos de preparação de catalisadores por impregnação seca e por microemulsão afetam as propriedades físico-químicas, tais como as propriedades texturais, estruturais e a estabilidade térmica de suportes comerciais.

Uma vez que nesse trabalho pretende-se estudar apenas os efeitos dos métodos de preparo nas propriedades dos suportes, em ambos os métodos estudados, utilizou-se apenas água deionizada em vez de uma solução contendo as espécies que seriam as fases ativas dos catalisadores.

Foram, então, utilizados três suportes comerciais, conforme descritos a seguir. As propriedades apresentadas foram fornecidas pelo fabricante (Degussa, 1993 e 1997).

Sílica OX 50 → é um material não poroso e de baixa cristalinidade, constituído por partículas esferoidais. Possui área específica da ordem de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e densidade aparente de, aproximadamente, $0,13 \text{ g mL}^{-1}$. Foi codificada no presente trabalho como amostra "A".

Sílica Aerosil 200 → Também é um material não poroso e de baixa cristalinidade, constituído por partículas esferoidais. Possui área específica da ordem de $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e densidade aparente de, aproximadamente, $0,05 \text{ g mL}^{-1}$. Foi codificada no presente trabalho como amostra "B".

TiO₂ P25 → Outro material não poroso, constituído por partículas esferoidais, contendo cerca de 70 % da fase cristalina anatásio e 30 % da fase rutilo. Possui área específica da ordem de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e densidade aparente de, aproximadamente, $0,13 \text{ g mL}^{-1}$. Foi codificada no presente trabalho como amostra "Ti".

As sílicas A e B são usadas em grande escala no desenvolvimento de biosensores e em fluidos eletro-reológicos. (Tsagkogeorgas et al, 2006) (Chenget al, 2006). A sílica A é utilizada na produção de vidros de sílica ultra-puros pelo método sol-gel, enquanto que a sílica B é bastante utilizada em tintas e revestimentos. Já o dióxido de titânio é utilizado no hidrotreamento de catalisadores e é um material semicondutor bem interessante por ter uma estabilidade fotoquímica alta e um custo baixo. O dióxido de titânio também é usado em diferentes aplicações ambientais, tais como, degradação fotocatalítica

de vários compostos tóxicos e a fotoseparação da água em hidrogênio e oxigênio. (Kaneko et al, 2002) (Bessekhoud et al, 2003).

4.2.1. Método de impregnação seca

Para esse método, cerca de 5 g de cada suporte foram colocados em uma cápsula de porcelana e adicionou-se água deionizada gota a gota, utilizando uma bureta, até se atingir o ponto úmido. Os volumes de água utilizados foram de 10,00, 12,30, e 2,80 mL para a Sílica OX 50, Sílica OX 200 e TiO_2 , respectivamente, conforme a diferença de porosidade e densidade aparente das amostras. Em seguida, os compostos foram colocados em estufa a 100 °C por uma noite e, posteriormente, levados ao forno para calcinação a 400 °C por 4 h, a partir da temperatura ambiente, após seguir taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} e com um fluxo de ar ascendente de 30 mL min^{-1} . Obtiveram-se então, as amostras impregnadas denominadas de, AI, BI e TI para os suportes Sílica OX 50, Sílica Aerosil 200 e TiO_2 , respectivamente. Na Figura 27 é apresentado um esquema simplificado da obtenção dessas amostras pelo método de impregnação seca.

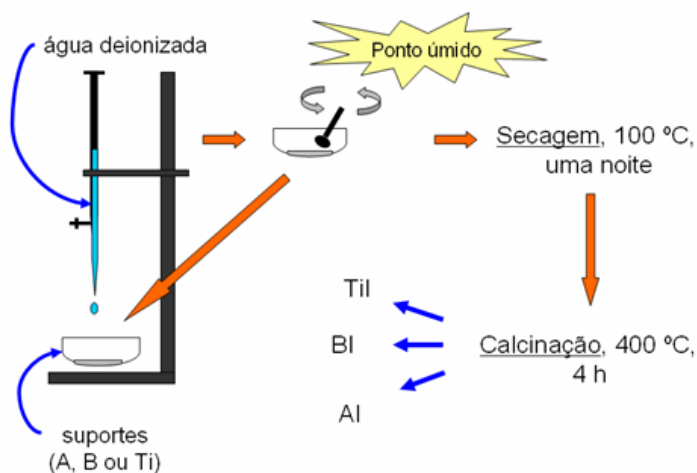


Figura 1 – Esquema simplificado da preparação das amostras AI, BI e TI.

4.2.2. Método de microemulsão

Nesse método, baseado nos trabalhos de Herrig e Hempelmann (1996), procurou-se manter as mesmas condições e reagentes, a fim de não se causar interferência na estabilidade do sistema de microemulsão. Assim, para cada

suporte foi utilizado o seguinte procedimento: misturaram-se 37,5 mL de ciclohexano a 10,25 mL de polioxietileno 4 lauril éter (Brij 30), usado como surfactante, em um erlenmeyer. Foram, então, adicionados 7,5 mL de água deionizada sob agitação magnética e o sistema foi mantido sob agitação por um período de 4 h. Ao final desse período, adicionaram-se 1,5 g do suporte, e gotejaram-se 165 mL de Tetrahidrofurano (THF) na solução. Vale ressaltar que, no caso de preparo de catalisadores suportados utilizando-se sistemas de microemulsão, normalmente as espécies de interesse são provenientes de uma solução aquosa, portanto, para um melhor controle da dispersão dessas espécies sobre o suporte devem ser formadas micelas do tipo reversas. Essas micelas comportam-se de maneira a aprisionar pequenas quantidades das espécies de interesse. Após rompimento da micela, normalmente através da utilização de substâncias bastante polares, como o THF, as espécies de interesse são liberadas de forma mais ordenada. Terminado o gotejamento de THF, a solução foi centrifugada e o sobrenadante descartado. O precipitado foi seco por uma noite, a 150 °C e calcinado a 500 °C por 6 h, a partir da temperatura ambiente, após seguir taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ com um fluxo de ar ascendente de 30 mL min⁻¹. Obtiveram-se então, as amostras denominadas AM, BM e TiM. A Figura 28 apresenta, um esquema simplificado da utilização desse método.

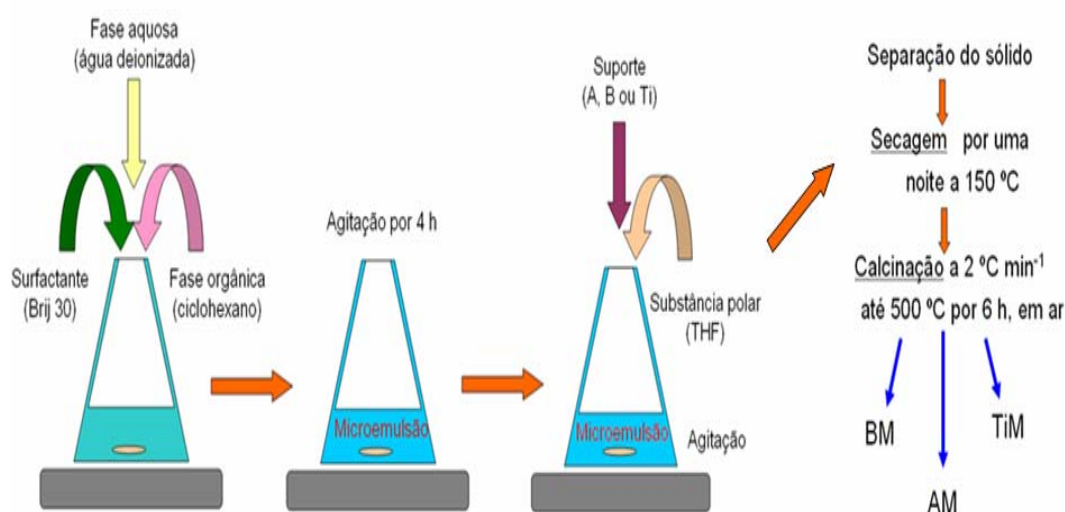


Figura 2 - Esquema simplificado da preparação das amostras AM, BM e TiM.

4.2.3. Verificação do comportamento Térmico

Os suportes comerciais Sílica OX 50, Sílica Aerosil 200 e TiO_2 , e as amostras originadas a partir desses óxidos pelos métodos de impregnação seca e de microemulsão foram submetidas a tratamentos térmicos a fim de se verificar suas estabilidades térmicas. Inicialmente as amostras foram tratadas a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h, a partir da temperatura ambiente, com uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e com fluxo de ar de 30 mL min^{-1} . Obtiveram-se então, as amostras denominadas de AT, BT e Ti900, resultantes do tratamento térmico dos suportes originais; as amostras AIT, BIT e TiI900, resultantes do tratamento térmico das amostras submetidas ao método de impregnação seca; e as amostras AMT, BMT e TiM900, resultantes do tratamento térmico das amostras submetidas ao método de microemulsão.

As amostras do suporte TiO_2 submetidas aos métodos de impregnação seca e de microemulsão também foram tratados termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h, a partir da temperatura ambiente, com uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ com um fluxo de ar de 30 mL min^{-1} . Foram obtidas, então, as amostras denominadas Ti700, TiI700 e TiM700.

Para investigar o perfil de mudança de fase cristalina do TiO_2 , as amostras de TiO_2 foram aquecidas por 1 h a $500\text{ }^\circ\text{C}$, a $600\text{ }^\circ\text{C}$ e a $700\text{ }^\circ\text{C}$ a partir da temperatura ambiente, após seguir taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ com um fluxo de ar de 30 mL min^{-1} , dando origem às amostras de Ti1h500, Ti1h600, Ti1h700, derivadas do suporte, às amostras TiI1h500, TiI1h600, TiI1h700, derivadas das amostras submetidas ao processo de impregnação seca, e ainda às amostras TiM1h500, TiM1h600 e TiM1h700, oriundas das amostras submetidas ao processo de microemulsão.

4.3. Técnicas de Caracterização

As amostras descritas no presente trabalho, obtidas pelo método de microemulsão e pelo método convencional de precipitação foram caracterizadas pelas técnicas de adsorção de N_2 , difração de raios X, espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível, condutividade elétrica, e microscopia eletrônica de varredura, de acordo com as descrições a seguir:

4.3.1. Adsorção de N₂

O volume de poros foi medido pelo método BJH (Barret-Joyner-Halenda) a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. A área superficial foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller). Utilizou-se um equipamento modelo ASAP 2010 fabricado pela Micromeritics. As amostras foram introduzidas no equipamento ASAP 2010 para pré-tratamento, no qual foram submetidas a vácuo primário de 200 mmHg em temperatura ambiente, levando para isto, no máximo 2 h. Quando o vácuo primário, de 200 mmHg, foi atingido, o vácuo secundário, de 0,02 mmHg, e o aquecimento até 300 °C foram iniciados. Por fim, o sistema foi esfriado sob vácuo. Quando a temperatura ambiente foi alcançada a análise foi iniciada. Foram utilizadas as seguintes pressões padrão relativas para a determinação da área BET (p/p_0 , onde p é a pressão do gás aplicada, e p_0 é a pressão de saturação): 0,06, 0,08, 0,12, 0,16 e 0,20.

4.3.2. Difração de raios X

Para a determinação do tamanho dos cristalitos e para a identificação das fases cristalográficas presentes no material sintetizado foi utilizado um difratômetro da marca Philips, modelo Miniflex com radiação CuK α igual a 1,5418 Å (40 kV, 30 mA) e filtro de níquel. As amostras foram analisadas com ângulo inicial $2\theta = 10^\circ$ e final, igual a 70° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 0,8 s por passo. O diâmetro d_{RX} dos cristalitos foi obtido a partir da relação de Debye-Scherrer :

$$d_{RX} = \frac{K\lambda}{\Delta \cos \theta},$$

em que $K = 0,9$ é um fator de correção que leva em consideração a forma das partículas, $\lambda = 0,15418$ nm é o comprimento de onda da radiação CuK α utilizada, θ é o ângulo de Bragg e Δ é a largura a meia altura da intensidade do pico escolhido para o cálculo.

Foi utilizado também um difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex, com radiação CuK α igual a 1,5418 Å para a identificação das estruturas cristalinas das amostras de sílica e titânio, nesses casos as amostras foram analisadas com ângulo inicial $2\theta = 10^\circ$ e final igual a 80° , com passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 1 s por passo.

4.3.3. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível

Os espectros na região do UV-visível foram registrados utilizando-se um espectrofotômetro Varian Cary 500 da Harrick Scientific com acessório de reflectância difusa de geometria “Praying Mantis”. A faixa de comprimento de onda utilizada foi de 190 a 800 nm, a velocidade de varredura, de $0,4 \text{ nm min}^{-1}$, e a amostra usada como referência foi de BaSO_4 (sulfato de bário). As amostras foram introduzidas no suporte e analisadas sem pré-tratamento. Os espectros foram registrados usando-se a função de Kubelka-Munk $F(R)$, que é igual a $(1-R)^2/2R$ para uma camada de amostra de espessura muito pequena (aproximadamente 2 mm). A diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO foi obtida de acordo com o método de Karvaly, em que a porção linear da curva $[F(R)h\nu]^2 = f(h\nu)$ é extrapolada até zero de absorção.

4.3.4. Medições de condutividade elétrica

Algumas amostras também tiveram suas propriedades semicondutoras avaliadas. Para isso os pós obtidos foram compactados em prensa isostática (Autoclave Engineers Inc.) a 270MPa e passaram por um processo de sinterização num forno Lindberg/Blue a $1340 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3h, com taxa de aquecimento de $40^\circ\text{C min}^{-1}$. As medições foram efetuadas em eletrômetros Keithley 614 e 617 em conjunto com um analisador Wayne Kerr 3245. Como resultado, foi obtida a média de 4 medições para cada amostra sob as mesmas condições. As análises foram realizadas a $24,5 \text{ }^\circ\text{C}$ e 58% de umidade relativa do ar.

4.3.5. Microscopia eletrônica de transmissão

A análise das microestruturas de alguns dos óxidos sintetizados foram obtidas num Microscópio Eletrônico de Transmissão, marca JEOL, modelo JEM-2010, com 200 kV, e câmera CCD acoplada. Para identificação do tamanho e forma dos cristais foram obtidas imagens em campo claro e em campo escuro. Informações sobre a cristalinidade dos óxidos foram obtidas a partir de seus padrões de difração. Para o preparo das amostras seguiu-se o seguinte procedimento: aproximadamente 5 mg de óxido, na forma de pó, foi adicionada a cerca de 10 mL de álcool isopropílico num bécher de 50 mL. Essa suspensão foi, então, submetida a um banho de ultrassom de cinco minutos. Após esse tempo, foi coletada, com um conta-gotas de vidro, uma alíquota da parte mais próxima

da superfície da suspensão. Essa alíquota foi gotejada sobre uma grade de cobre com polímero, denominada porta-amostras, previamente colocada sobre um papel filtro. Após a evaporação do álcool a amostra foi analisada no microscópio.

4.3.6. Medições de densidade aparente

A medida da densidade aparente foi realizada utilizando-se uma proveta de 10 mL contendo uma massa conhecida (em torno de 1 g) da amostra. A amostra foi compactada através de repetidos choques mecânicos do sistema proveta / amostra contra a superfície da bancada de trabalho, até que o volume permanecesse constante. Esse volume foi medido e a densidade aparente calculada utilizando a relação: $d = \text{massa} / \text{volume}$.