

5 Resultados e Discussão

5.1. Sínteses por precipitação

Os sólidos obtidos com os testes de SnCl_2 foram caracterizados por difração de raios X. Os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 29. Comparando-se esses difratogramas com os padrões mais recentes de difração fornecidos pelo JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies) verificou-se que as amostras assim preparadas correspondiam ao SnO_2 , com estrutura da cassiterita, e sistema tetragonal, correspondente à referência nº 41-1445. Os tamanhos dos cristalitos, calculados a partir da equação de Debye-Scherrer, foram 5,0 e 3,6 nm para as amostras Sn(II)-A-T1 e Sn(II)-A-T2, respectivamente.

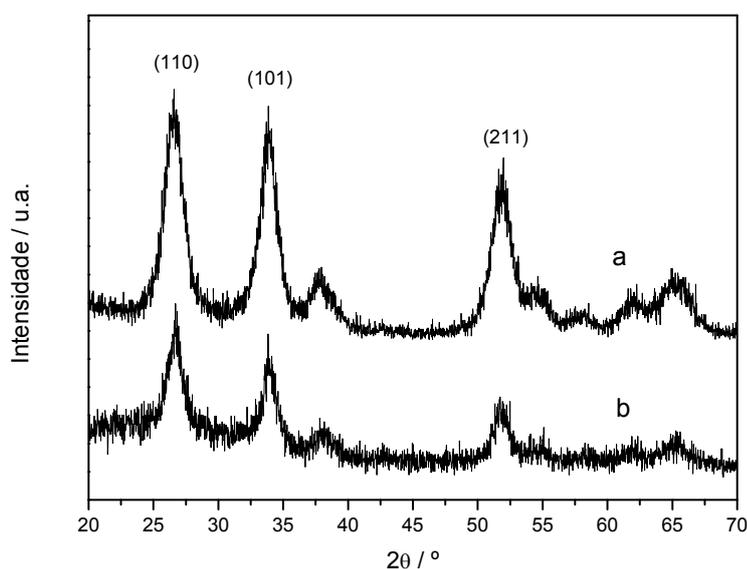


Figura 1 - Difratogramas das amostras Sn(II)-A-T1 (a) e Sn(II)-A-T2 (b).

A fim de se descartar a formação de mistura de óxidos de estanho nas amostras, foram realizadas comparações com os padrões de difração de raios X

de outros possíveis tipos do óxido, como por exemplo: SnO (JCPDS no 72-2324), Sn₂O₃ (JCPDS no 25-1259), Sn₃O₄ (JCPDS no 20-1293) e Sn₅O₆ (JCPDS no 18-1386), chegando-se a conclusão de que o método gerava apenas SnO₂ com difratogramas característicos da fase tetragonal da cassiterita. Como ambas as amostras, Sn(II)-A-T1 e Sn(II)-A-T2, preparadas a partir de um sal contendo Sn(II), foram identificadas como óxido de estanho na fase tetragonal da cassiterita, ou seja, como o mesmo composto sintetizado quando se partia de Sn(IV) e, considerando-se ainda, que a amostra Sn(II)-A-T2 apresentou um grau de cristalinidade menor, o que faz com que se espere a formação de partículas menores e áreas específicas mais altas, partiu-se para uma síntese baseada no 2º teste e descrita anteriormente. A amostra assim obtida, denominada Sn(II)-A-96h, é comparada com a amostra Sn(IV)-B-96h a seguir.

A Figura 30 mostra os difratogramas das amostras Sn(II)-A-96h e Sn(IV)-B-96h. Ambos os difratogramas sugerem a formação de óxido de estanho (IV) com baixa cristalinidade, característicos da fase tetragonal da cassiterita e com tamanhos de cristalito de 2,6 nm, e 2,3 nm, respectivamente.

Os espectros de DRS das amostras Sn(II)-A-96h e Sn(IV)-B-96h são mostrados na Figura 31. Para ambas as amostras observa-se o que parece ser uma única banda na faixa de 200 a 400 nm, com intensidades da função de Kubelka-Munk ($F(R)$) variando de 2 a 4 e de 4,5 a 8,5 para as amostras Sn(II)-A-96h e Sn(IV)-B-96h, respectivamente, com os máximos da banda em, aproximadamente, 260 nm. Essas reflexões acentuadas estão muito próximas das reflexões características da transição direta da banda de valência para a banda de condução das amostras estudadas (Sergent et al., 2002). De fato, essa banda pode representar a sobreposição de bandas em 210, 230, 250, 280 e 320 nm, sendo as bandas em 210 e 230 nm associadas às espécies de Sn⁺⁴ (Baronetti et al., 1985), enquanto que as bandas em 250, 280 e 320 nm devem ser correspondentes às valências intermediárias entre as espécies Sn⁺⁴ e Sn⁺² (Shen et al., 1994) ou a transições $s \rightarrow p$ característica dos íons Sn⁺² (Baronetti et al., 1985, Teegarden, 1966).

A Figura 32 mostra as curvas de distribuição de tamanho de poros das amostras Sn(II)-A-96h e Sn(IV)-B-96h, obtida pela reação de Sn⁺⁴ com NH₄OH. Observa-se que ambas as amostras são mesoporosas, mas a amostra preparada a partir de Sn⁺² apresenta tamanho médio de poro de cerca de 35 Å e área específica de 245 m²g⁻¹, enquanto que a que partiu de Sn⁺⁴ apresenta diâmetro médio de poros de cerca de 70 Å e área específica de 220 m²g⁻¹. Nota-se também uma diferença significativa nos perfis da distribuição do volume de

poros dessas amostras. Enquanto o perfil da amostra Sn(II)-A-96h apresenta-se monomodal, com diâmetro de poros concentrados numa faixa estreita, que vai desde, aproximadamente, 20 até 60 Å, indicando uma maior homogeneidade, a amostra Sn(IV)-B-96h apresenta perfil bimodal, com duas faixas distintas de diâmetros de poros, de 10 a 90 Å e de 100 a 500 Å.

A diferença entre as intensidades dos espectros de DRS obtidos para as amostras preparadas a partir do Sn^{+2} e a partir do Sn^{+4} é confirmada pelos resultados das técnicas de adsorção de N_2 e de difração de raios X. Por essas técnicas, também foram observadas apenas pequenas variações relacionadas às propriedades texturais e estruturais devidas às alterações durante as sínteses.

Portanto, o procedimento de síntese de SnO_2 , que não é descrito na literatura e foi desenvolvido na etapa inicial do trabalho de tese de doutorado, permitiu a obtenção da amostra com maior área superficial, $245 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Com o resultado de área específica bastante interessante, obtido para a amostra Sn(II)-A-96h e, principalmente, devido ao fato de o precursor utilizado ter sido o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, um sal de fácil manuseio e bem menos tóxico que o SnCl_4 , verificou-se a reprodutibilidade deste síntese através de mais uma preparação, obtendo-se o mesmo valor de área específica.

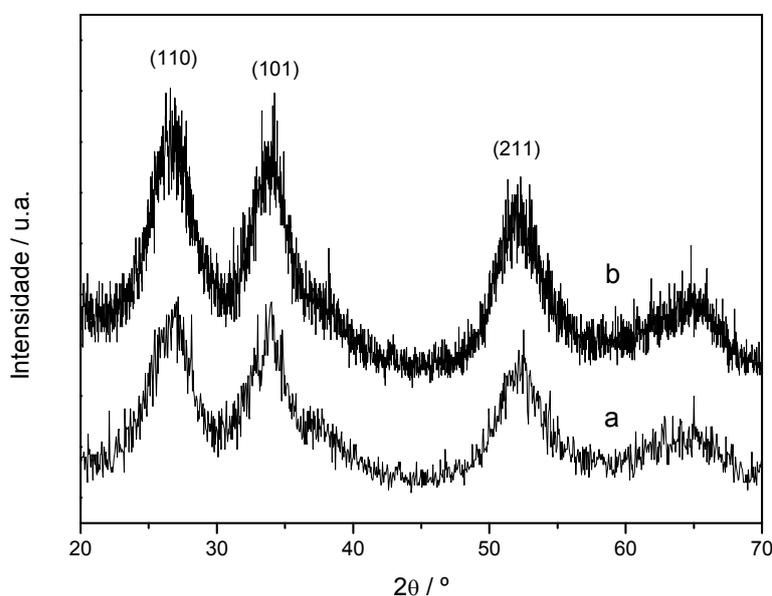


Figura 2 - Difratomogramas das amostras Sn(II)-A-96h (a) e Sn(IV)-B-96h (b).

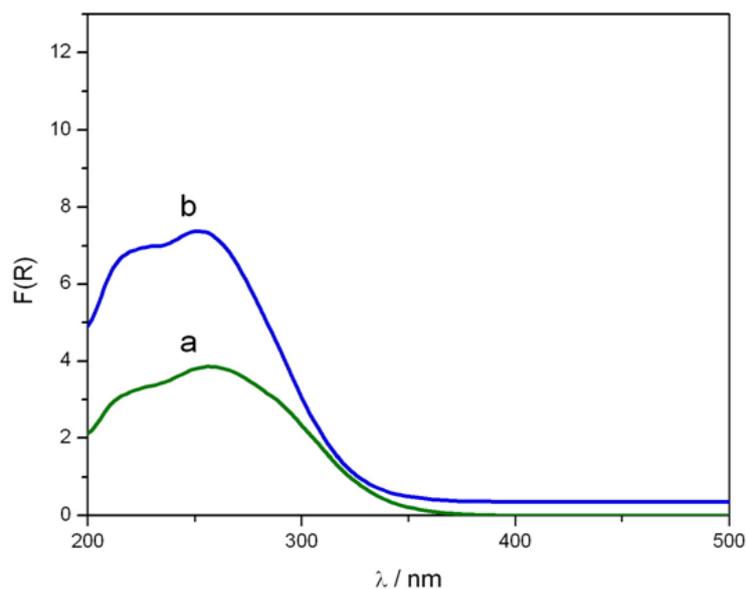


Figura 3 - Espectros de DRS das amostras Sn(II)-A-96h (a) e Sn(IV)-B-96h (b)

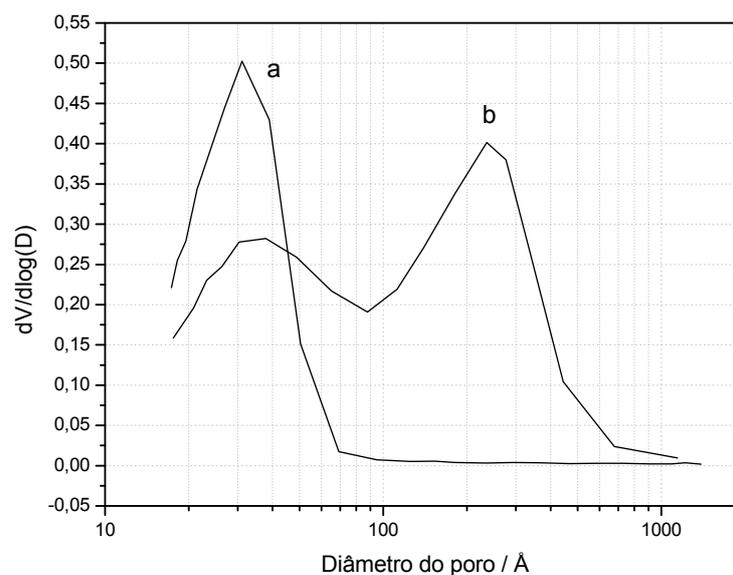


Figura 4 - Curvas de distribuição do volume de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras: Sn(II)-A-96h (a) e Sn(IV)-B-96h (b).

5.2. Sínteses por microemulsão

As amostras ME-1 e ME-2, preparadas com base nesse procedimento, apresentaram valores de área específica de 62 e 3 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente. O

diâmetro médio de poro obtido para a amostra ME-1 foi de 45 Å, enquanto que para a amostra ME-2 foi de 378 Å. A Figura 33 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio de poros (D), obtidas para as amostras preparadas por microemulsão. Verifica-se que a amostra ME-1 apresenta-se como um material mesoporoso, com textura homogênea e diâmetros de poros na faixa de, aproximadamente, 18 a 200 Å. Observa-se, nitidamente uma diferença significativa quando se comparam as duas curvas, o que é condizente com os valores obtidos para as áreas específicas e para os diâmetros médios de poros.

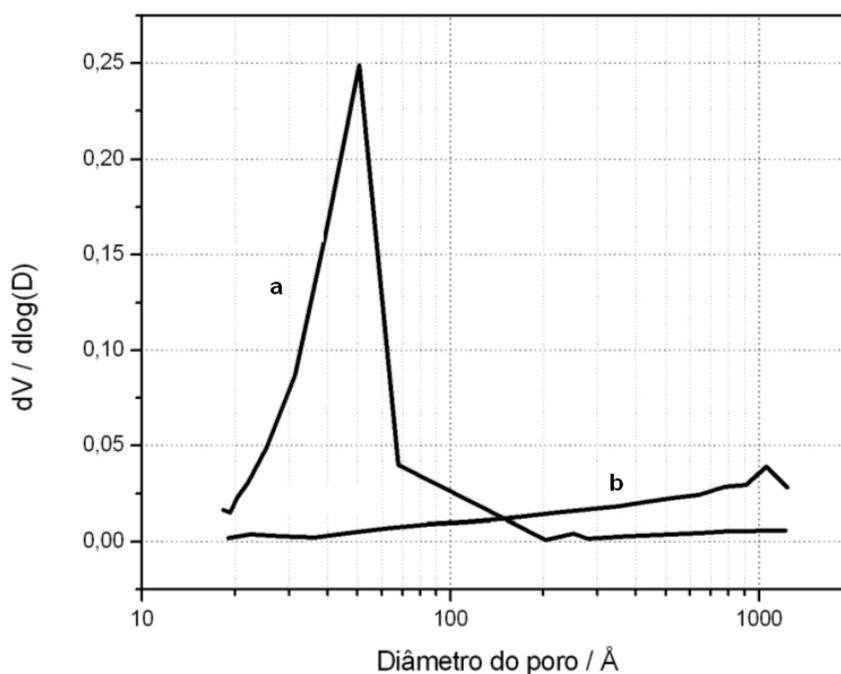


Figura 5 – Curvas de distribuição do volume de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras ME-1 (a) e ME-2 (b).

As propriedades estruturais das amostras de SnO_2 preparadas por microemulsão foram investigadas através da técnica de difração de raios X. A Figura 34 mostra os difratogramas das amostras ME-1 e ME-2. Verifica-se que ambos os difratogramas são característicos do sistema cristalino tetragonal da cassiterita, não sendo identificada nenhuma outra fase cristalina, apesar de o difratograma da amostra ME-2 apresentar reflexões menos intensas, características de um material menos cristalino. Com base nesses difratogramas, foram calculados os tamanhos dos cristalitos a partir da relação de Debye-Scherrer descrita anteriormente. Os tamanhos dos cristais obtidos, usando-se a

reflexão em $26,6^\circ$ foram da ordem de 5,4 e 2,1 nm, respectivamente para a amostra ME-1 e ME-2.

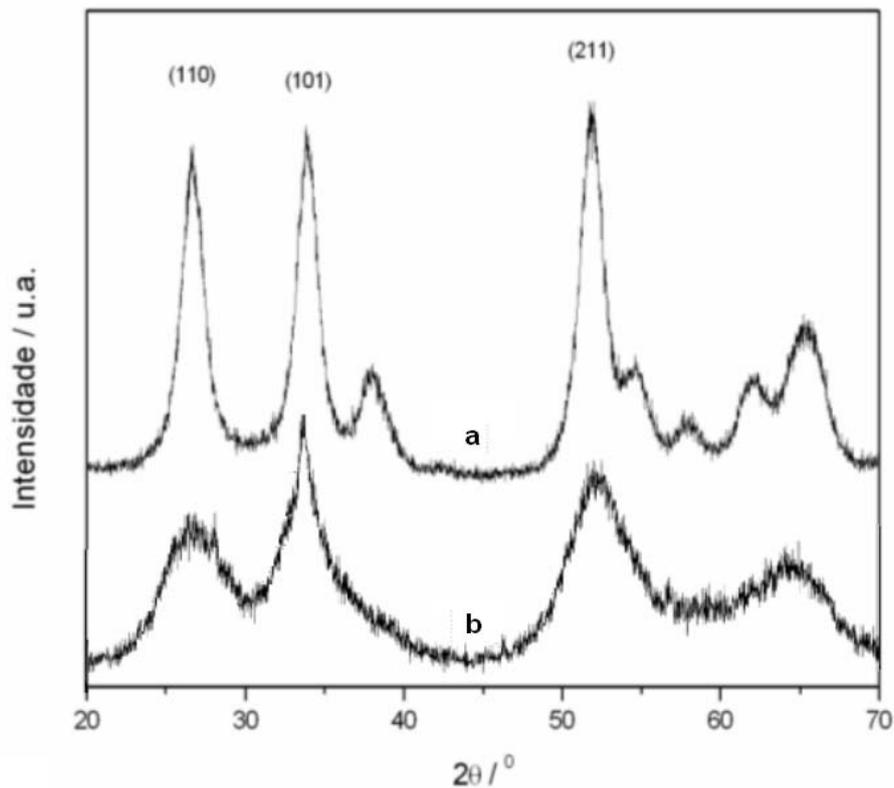


Figura 6 - Difractogramas das amostras ME-1 (a) e ME-2 (b)

Os espectros de DRS das amostras ME-1 e ME-2 são apresentados a seguir, na Figura 35. Observa-se comportamento semelhante ao obtido pelas amostras preparadas por outros métodos citados anteriormente. Nos espectros das amostras ME-1 e ME-2 mais uma vez observa-se uma única banda na faixa de 200 a 400 nm, com intensidades da função de Kubelka-Munk ($F(R)$) variando de 6 a 9,5 e de 6 a 12 respectivamente, com os máximos da banda em, aproximadamente, 260 nm. Novamente, essas reflexões se aproximam das reflexões da transição da banda de valência para a banda de condução das amostras estudadas (Sergent et al., 2002) e podem estar representando uma sobreposição de bandas.

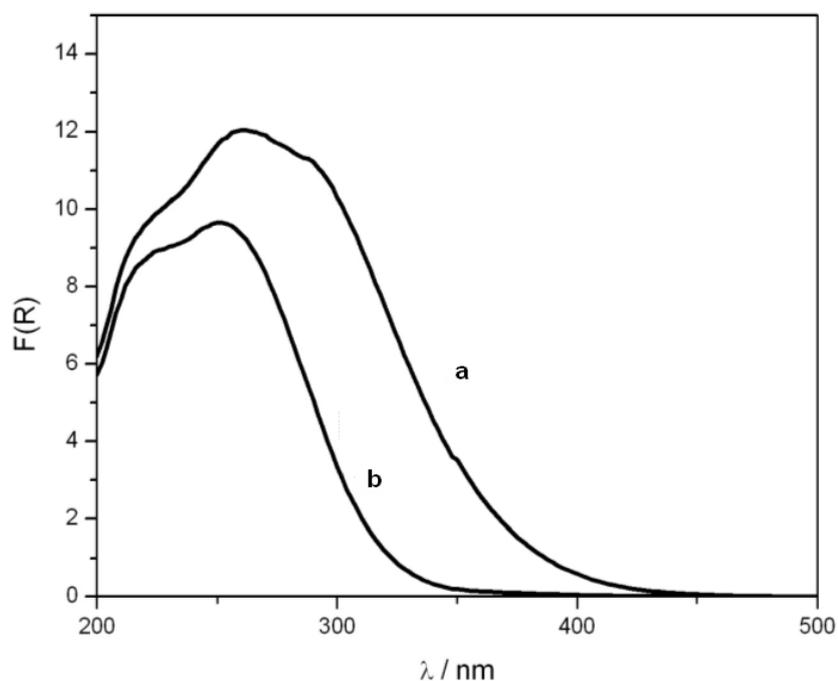


Figura 7 - Espectros de DRS das amostras ME-1(a) e ME-2 (b)

Pode-se dizer que fatores como a pequena quantidade de amostra obtida em relação ao grande volume de material utilizado, o preço elevado, a incompatibilidade dos reagentes, o tempo de recuperação dos solventes orgânicos, dentre outros, dificultaram muito a obtenção de óxido de estanho pelo método de microemulsão. Além disso, uma vez que no presente trabalho as alterações realizadas nos métodos de síntese não contribuíram para mudanças significativas das propriedades físico-químicas do óxido de estanho, estudos futuros envolvendo a relação entre surfactantes, co-surfactantes, fase orgânica e fase aquosa podem trazer melhor entendimento para utilização de sistemas de microemulsão na síntese de óxidos metálicos.

5.3. Comparação entre métodos de obtenção de SnO₂

Visando-se a comparação das amostras obtidas pelos métodos estudados no presente trabalho, foram escolhidas as três amostras que apresentaram o menor tamanho de cristalito, cada uma referente a um determinado método. As amostras escolhidas foram as seguintes: Sn(0)-A-1, Sn(IV)-B-96h e ME-2. Nessa etapa do trabalho serão apresentados os resultados das análises de condutividade elétrica e de microscopia eletrônica de transmissão dessas amostras a fim de se complementar as técnicas de análise para comparação.

Na Figura 36 são mostrados os perfis das curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio de poros (D) das amostras: Sn(0)-A-1, Sn(IV)-B-96h e ME-2. Observam-se curvas bastante distintas, indicando uma forte influência do método de síntese na textura dos óxidos obtidos. A amostra Sn(0)-A-1 apresenta-se com textura homogênea, com diâmetro de poros na faixa de 18 a 100 Å. A amostra Sn(IV)-B-96h, preparada a partir de Sn^{+4} e NH_4OH , apresenta uma curva bimodal, com uma quantidade de poros muito maior que as demais, na faixa de mesoporos e, principalmente na faixa de 100 a 500 Å, enquanto que a amostra ME-2 não apresenta poros nessa faixa de classificação. As diferentes áreas específicas encontradas, 50, 220 e 3 m^2g^{-1} , respectivamente, para as amostras Sn(0)-A-1, Sn(IV)-B-96h e ME-2 devem-se principalmente à diferença na quantidade de mesoporos formados.

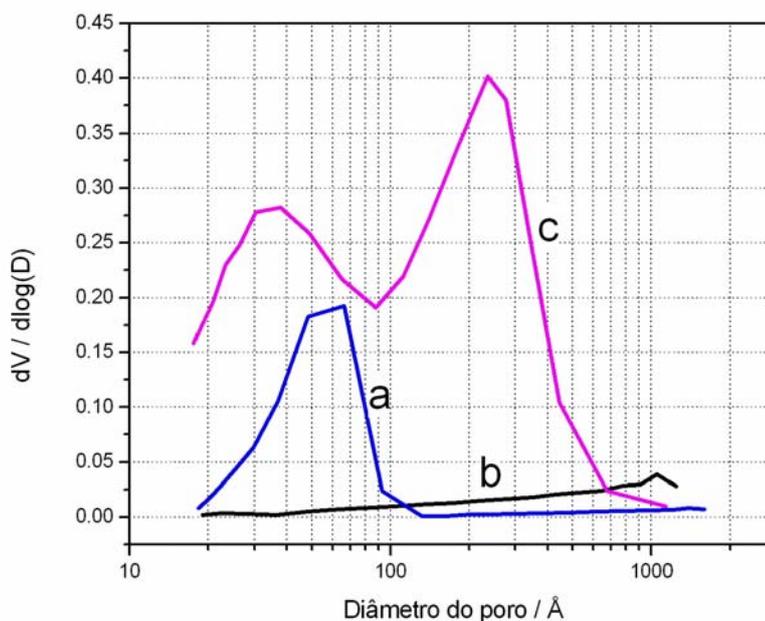


Figura 8 - Curvas de distribuição do volume de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras Sn(0)-A-1 (a), ME-2 (b) e Sn(IV)-B-96h (c).

Os resultados obtidos a partir da técnica de difração de raios X para as amostras Sn(0)-A-1, Sn(IV)-B-96h e ME-2 são mostrados na Figura 37. Observa-se que todos os difratogramas são característicos do sistema cristalino tetragonal da cassiterita, não se observando nenhuma outra fase cristalina. Esses compostos apresentam suas reflexões mais intensas em 2θ igual a 26,6, 33,9 e 51,8 °, que correspondem, respectivamente, aos planos da estrutura da cassiterita (1 1 0), (1 0 1) e (2 1 1). Entretanto, para as amostras Sn(IV)-B-96h e

ME-2, percebe-se a formação de um material com cristalinidade não muito elevada, se comparada com a amostra Sn(0)-A-1, o que também se verifica pelos tamanhos de cristalitoss encontrados: 6,1, 2,3 e 2,1 nm, respectivamente, para as amostras Sn(0)-A-1, Sn(IV)-B-96h e ME-2.

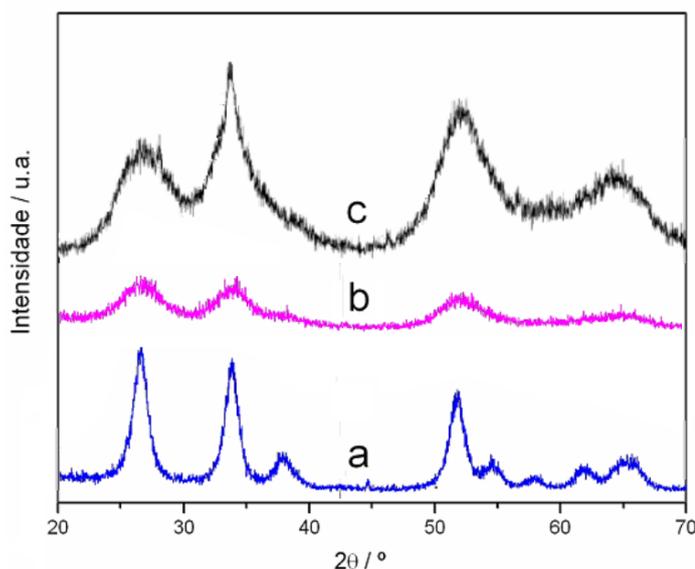


Figura 9 – Difratoqramas das amostras Sn(0)-A-1 (a), Sn(IV)-B-96h (b) e ME-2 (c).

A Figura 38 mostra o padrão de difração, uma micrografia em campo claro e uma imagem em alta resolução, obtidos por microscopia eletrônica de transmissão da amostra Sn(0)-A-1. Pode-se dizer que o método em que se partiu da adição de HNO₃ ao Sn⁰ gerou um material policristalino, com grande número de partículas homogêneas e aglomeradas, em escala nanométrica e com estreita faixa de distribuição de tamanho, da ordem de 5 nm. O tamanho das partículas encontrado por essa técnica é condizente com o valor de 6,1 nm, obtido a partir dos picos do difratograma com a utilização da equação de Debye-Scherrer. Na imagem em alta resolução da Figura 38, podem ser observados os planos atômicos das partículas formadas e suas bordas, permitindo perceber a individualidade das partículas.

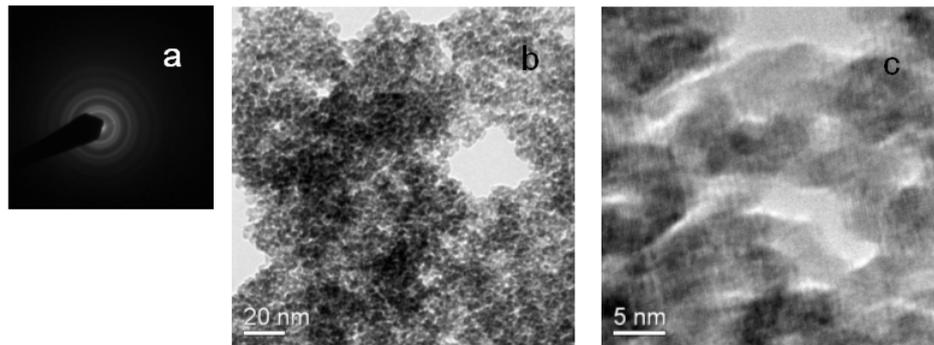


Figura 10 – Sequência de imagens, mostrando o padrão de difração (a), imagem em campo claro (b), e imagem em alta resolução (c) da amostra Sn(0)-A-1

Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra Sn(IV)-B-96h, preparada a partir da adição de NH_4OH à solução de Sn^{+4} , são mostrados na Figura 39. Observa-se, também nesse caso, a formação de um material policristalino com partículas aglomeradas e homogêneas, e com tamanho da ordem de 3 nm, ligeiramente inferior ao obtido pelo método de precipitação anterior. Quando calculado pela equação de Debye-Scherrer, o tamanho médio de cristalito obtido foi de 2,3 nm, bastante semelhante ao tamanho de partículas observado pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão. Na imagem em alta resolução podem ser observadas as diferentes direções dos planos atômicos das partículas formadas e suas bordas, o que permite a determinação do seu tamanho.

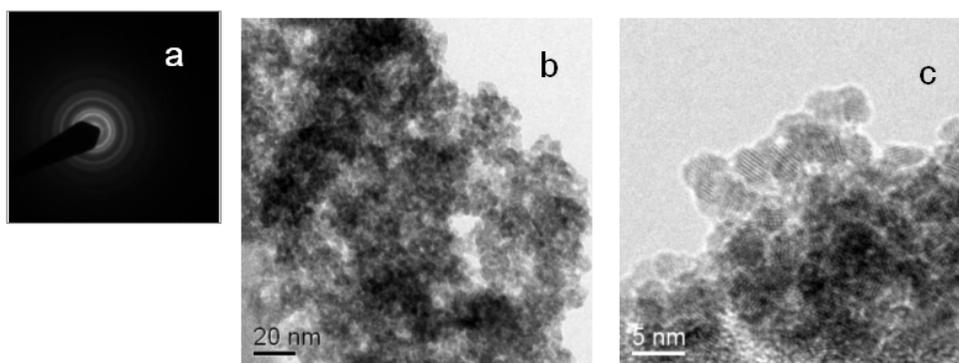


Figura 11 – Padrão de difração (a), imagem em campo claro (b), e imagem em alta resolução (c) da amostra Sn(IV)-B-96h.

Particularmente, essa amostra apresentou um comportamento interessante durante a obtenção das imagens e padrões de difração. Em regiões que se

mostravam homogêneas e com distribuição uniforme de tamanho de cristais, observou-se o surgimento de cristais da ordem de 50 a 100 nm, formados, provavelmente, devido à interação do feixe eletrônico altamente energético que incide sobre a amostra, utilizado na técnica. De fato, padrões de difração de uma mesma região, capturados em sequência, mostram a formação de cada vez mais “spots” proeminentes e de anéis mais difusos, indicando a coalescência das pequenas partículas e causando uma modificação pontual da cristalinidade do material, conforme mostrado na Figura 40.

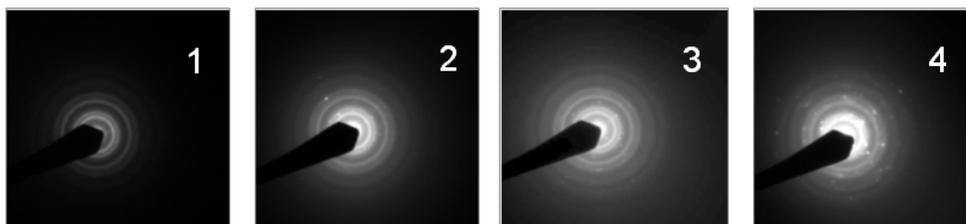


Figura 12 – Comparação de quatro padrões de difração obtidos sequencialmente de uma mesma região da amostra Sn(IV)-B-96h mostrando a formação de anéis difusos e de “spots”.

A Figura 41 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra ME-2. Pode-se dizer que essa amostra apresentasse também como um material policristalino. Entretanto, apesar das semelhanças no que diz respeito ao tamanho de partícula e à cristalinidade encontrados entre essa amostra e aquelas preparadas por precipitação, nos resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão, mostradas na Figura 41, nota-se que os aglomerados formados no caso da amostra ME-2, são muito mais densos, ou seja, com menos espaços vazios, o que, possivelmente, é responsável pela grande diferença de área superficial encontrada entre os métodos. Vale lembrar que áreas acima de $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ são encontradas para o método de precipitação, enquanto que a área obtida para a amostra preparada pelo método de microemulsão foi de apenas $3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Além disso, para essa amostra, ao contrário do que se esperava, não foi obtida uma estreita faixa de distribuição de tamanho de partículas. Em determinadas regiões, são observados aglomerados de partículas com menos de 5 nm, enquanto que em outras regiões foram observadas partículas da ordem de 10 nm.

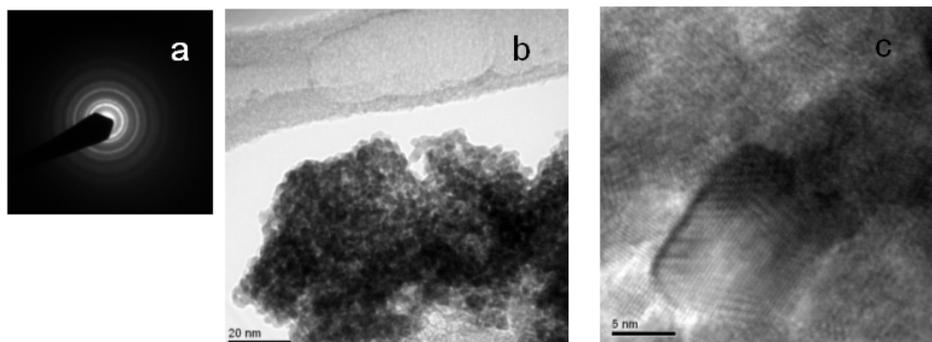


Figura 13 - Padrão de difração (a), imagem em campo claro (b), e imagem em alta resolução (c) da amostra ME-2.

A Figura 42 apresenta, para fins de comparação, os espectros de DRS para as amostras Sn(0)-A-1, Sn(IV)-B-96h e ME-2. Nota-se que, apesar dos diferentes métodos empregados na preparação do óxido de estanho, os espectros são bastante semelhantes e suas características, já foram discutidas anteriormente, apontam para a possibilidade de formação de espécies intermediárias entre Sn^{+4} e Sn^{+2} .

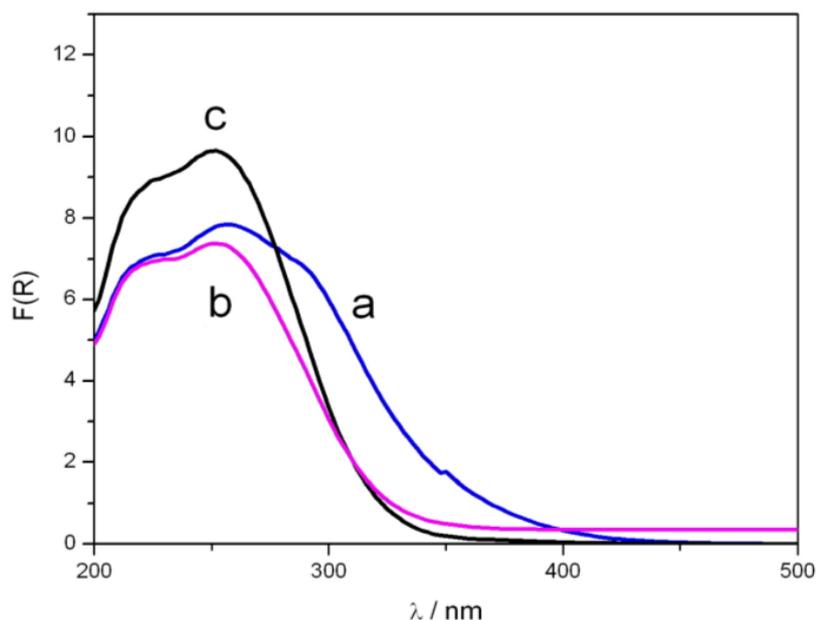


Figura 14 - Espectros de DRS das amostras Sn(0)-A-1 (a), Sn(IV)-B-96h (b) e ME-2 (c).

Sabe-se que a separação de energia entre estados fundamental e excitado pode ser calculada, de maneira aproximada, como a diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO. Nesta etapa, procurando-se obter informações referentes às propriedades condutoras das amostras de SnO_2 , preparadas pelos

diferentes métodos, os dados de seus espectros, obtidos pela técnica de espectroscopia de reflectância difusa, foram utilizados para a determinação da diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO (E_g) das espécies envolvidas utilizando-se o método de Karvaly.

A Figura 43 apresenta graficamente a determinação da diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO, ou, simplesmente E_g , que está diretamente relacionada com as propriedades condutoras das amostras analisadas e que é parâmetro importante na avaliação da utilização do SnO_2 como sensor de gases. Observa-se que a amostra Sn(IV)-B-96h, com valor de E_g em torno de 3,8 eV distingue-se das outras duas, com valores da ordem de 2,2 eV. A diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO encontrada para as amostras está bem próxima da faixa de valores encontrados na literatura quando o SnO_2 é utilizado como sensor de gases, que vai de 2,3 a 3,8 eV (Sergent et al. 2002; Duffy, 1990; Jarzebski e Marton, 1976; Summitt et al. 1964; e Zhang e Gao, 2003).

Considerando-se que E_g é a energia necessária para a transição da banda de valência para a banda de condução, quanto menor for E_g , mais fácil será promover um elétron de uma banda para a outra e, com isso, aumentar a condução desse material. Esse raciocínio também é pertinente mesmo para semi-condutores, como o óxido de estanho. Nesse sentido, pode-se fazer uma comparação entre os valores de E_g encontrados e os valores de condutividade elétrica, para as amostras Sn(0)-A-1, Sn(IV)-B-96h e ME-2, que são mostrados na Tabela 7. Verifica-se portanto, que os valores encontrados para as condutividades elétricas das amostras em questão estão de acordo com os resultados obtidos para E_g .

Tabela 1 - Valores de condutividade elétrica

Amostra	E_g (eV)	Condutividade ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
Sn(0)-A-1	2,1	0,39
Sn(IV)-B-96h	3,8	0,18
Sn(IV)-ME-2	2,2	0,33

Possivelmente, tanto a obtenção de valores de E_g abaixo dos encontrados na literatura quanto a condutividade elétrica mais baixa encontrada para a amostra Sn(IV)-B-96h estão associadas à formação de vacâncias de oxigênio durante o aumento de temperatura no processo de calcinação das amostras, já

que vacâncias desse tipo estão diretamente relacionadas à capacidade de formação de defeitos na estrutura cristalina dos óxidos (Henrich e Cox, 1994)

Conclui-se, portanto, que a amostra preparada pelo método de microemulsão, no qual se depositavam as maiores expectativas de obtenção de partículas em escala nanométrica, com distribuição de tamanho mais homogênea, e propriedades diferenciadas, é semelhante às obtidas por outros métodos.

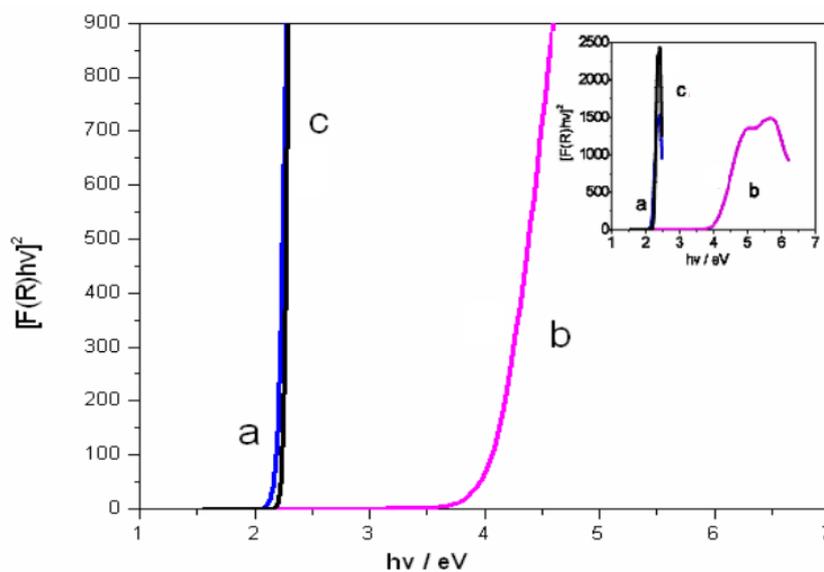


Figura 15 - Posições dos limites de absorção de energia determinados pela construção das curvas $[F(R) \times hv]^2$ vs $h\nu$ para as amostras Sn(0)-A-1 (a), Sn(IV)-B-96h (b) e ME-2 (c).

5.4. Verificação do efeito dos métodos de preparação de catalisadores em suportes comerciais de SiO_2 , e de TiO_2

5.4.1. Sílica OX 50

Quando a amostra original de Sílica OX 50 foi submetida ao método de impregnação seca foi observado, após a etapa de gotejamento da água destilada, um aumento significativo de densidade. Após a etapa de secagem, a coloração branca, original da amostra, foi mantida. Entretanto, quando a amostra original foi submetida ao método de microemulsão, após a etapa de secagem, notou-se uma maior aglomeração das partículas e uma mudança na coloração,

passando de branco para um tom marrom. Sugere-se que essa alteração seja devida à utilização de compostos orgânicos e posterior secagem, durante o preparo da amostra.

A Figura 44 mostra os difratogramas das amostras A, AI e AM. Para essas amostras observa-se um padrão de difração característico de compostos muito pouco cristalinos, com modulação de intensidade muito fraca e difusa. De fato, segundo as informações do fabricante essas características já eram esperadas para a amostra de sílica A. Entretanto, como há semelhança dos difratogramas dessa amostra com os das amostras AI e AM, pode-se dizer que os métodos de preparação não influenciaram na cristalinidade da Sílica OX 50 original.

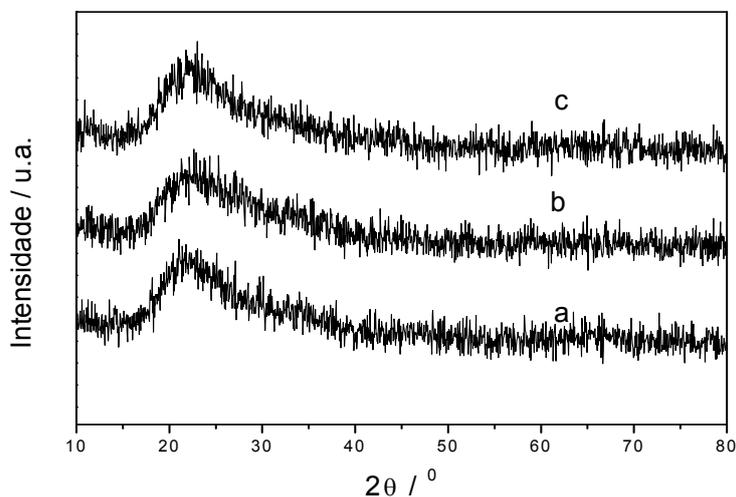


Figura 16 - Difratogramas das amostras A (a), AI (b) e AM (c)

A Figura 45 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D) \times (D)$, em que D é o diâmetro médio de poro, para as amostras A, AI e AM. Observa-se que a curva referente à amostra A não é característica de materiais porosos, pois não tem picos definidos na região de diâmetro de poros analisada, conforme era esperado. Nota-se também que a curva referente à amostra AI é bimodal e o diâmetro de poros associado ao pico mais intenso está na faixa de 150 a 700 Å, sendo, portanto, o material considerado meso e macroporoso, conforme a classificação de Greag e Sing (1982). Observa-se ainda um pico de menor intensidade, com macroporos na faixa de 700 a 900 Å. Já a curva referente à amostra AM, assim como a amostra A, não é característica de materiais porosos.

A Tabela 8 apresenta os valores referentes à densidade aparente e área específica dessas amostras. Nota-se que a amostra AI sofreu um aumento significativo da densidade aparente quando comparada à amostra A, o que está de acordo com a diminuição de espaços vazios de grandes diâmetros e a formação de meso e macroporos, observada em sua curva de distribuição de volume de poros. Já a amostra AM apresentou um aumento menos significativo de densidade aparente, o que parece não ser devido à formação de poros, mas sim à diminuição dos espaços vazios. Não se observou alteração na ordem de grandeza dos valores de área específica no caso da amostra AI. Para a amostra AM, observou-se uma diminuição de cerca de 39 %, o que em primeira análise, não seria esperado, haja vista a diminuição de espaços vazios nas amostras preparadas nos dois casos.

Com base nesses resultados, pode-se dizer que, o método de impregnação seca influencia muito mais significativamente que o método de microemulsão as propriedades texturais da Sílica OX 50, levando a formação de meso e macroporos.

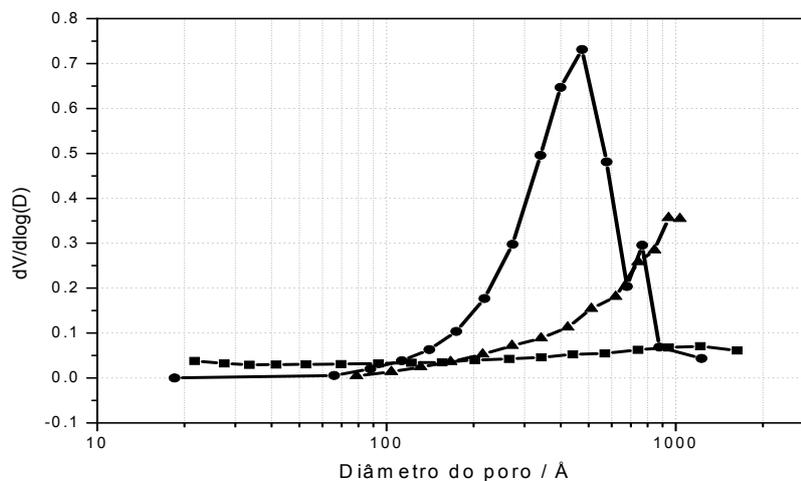


Figura 17 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras A (■), AI (●) e AM (▲)

Tabela 2 - Densidade aparente e área específica para as amostras A, AI e AM.

Amostra	Densidade aparente / g mL^{-1}	Área específica / m^2g^{-1}
A	0,14	38
AI	0,68	41
AM	0,31	23

Verificação do Comportamento Térmico nas amostras de Sílica OX 50

A Figura 46 mostra os difratogramas das amostras A e AT. Para essas amostras observa-se o mesmo padrão de difração característico de compostos muito pouco cristalinos. Com base na comparação desses dois difratogramas, observa-se que o tratamento térmico não influenciou a cristalinidade dessa sílica.

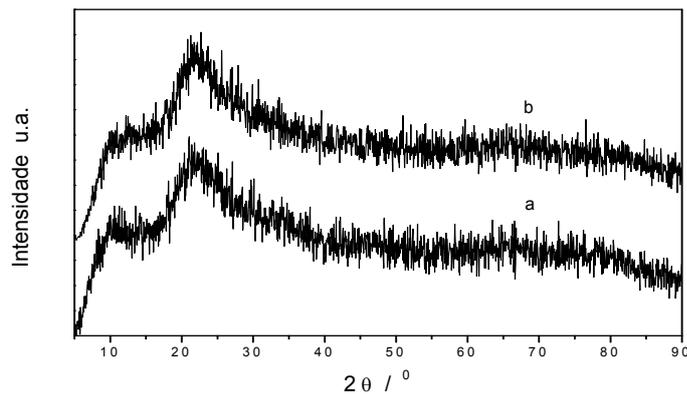


Figura 18 - Difratogramas das amostras A (a) e AT (b)

A Figura 47 mostra os difratogramas das amostras AI e AIT. A Figura 48 mostra os difratogramas das amostras da AM e AMT. Observa-se em ambas as figuras o mesmo padrão de difração característico de compostos muito pouco cristalinos observados em difratogramas anteriores e também se percebe que os tratamentos térmicos não influenciaram a cristalinidade dessa sílica preparada por ambos os métodos.

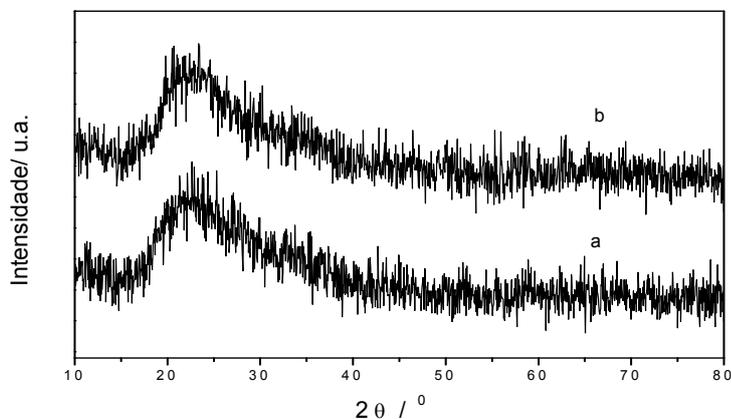


Figura 19 - Difratogramas das amostras AI (a) e AIT (b)

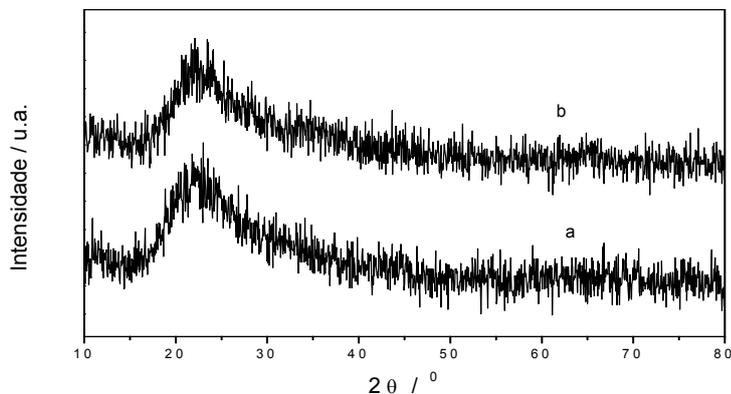


Figura 20 - Difratomogramas das amostras AM (a) e AMT (b)

A Figura 49 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio dos poros (D), obtidas para as amostras A e AT. Pode ser observado que as curvas para essas amostras não possuem picos bem definidos e por isso não podem ser classificadas como porosas. A Tabela 9 apresenta a densidade aparente e área específica dessas amostras. Os resultados obtidos mostram que as densidades aparentes e as áreas específicas não são afetadas significativamente com os tratamentos térmicos.

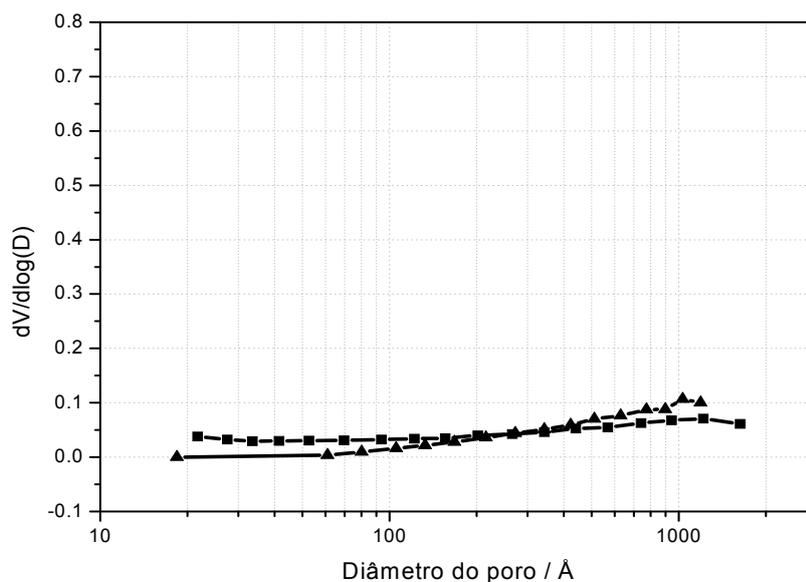


Figura 21 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D)$ x D relativas as amostras A (■) e AT (▲)

Tabela 3 - Densidade aparente e área específica para as amostras A e AT.

Amostra	Densidade Aparente / g mL ⁻¹	Área específica / m ² g ⁻¹
A	0,14	38
AT	0,15	28

A Figura 50 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio dos poros (D), obtidas para as amostras AI e AIT. As curvas se apresentam bastante semelhantes, indicando que o tratamento térmico não afetou significativamente a amostra AI. A Tabela 10 apresenta as densidades aparentes e áreas específicas das amostras AI e AIT. Pelos resultados encontrados, percebe-se que as densidades aparentes tendem a aumentar com o tratamento térmico, porém mudanças referentes às áreas específicas são sutis, o que sustenta a similaridade das curvas $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio dos poros (D).

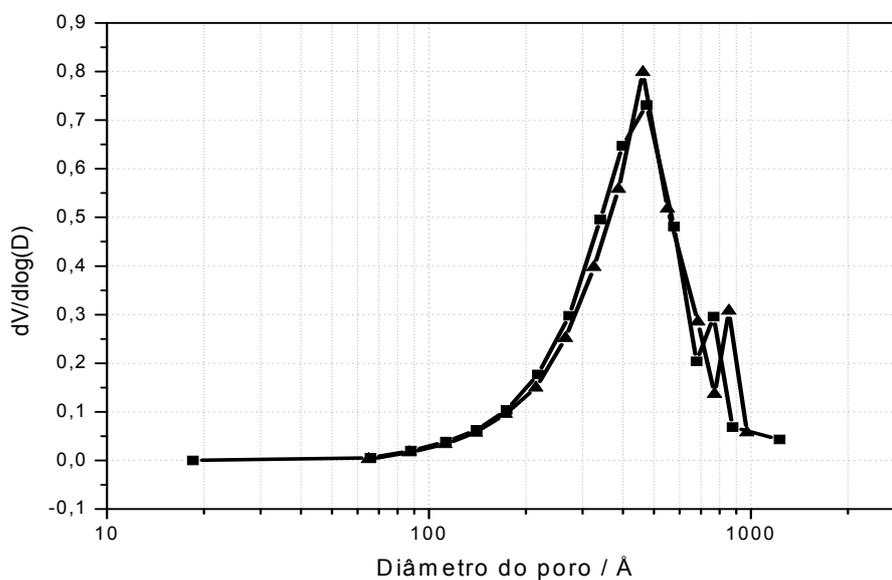


Figura 22 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D)$ x D relativas as amostras AI (■) e AIT (▲)

Tabela 4 - Densidade aparente e área específica para as amostras AI e AIT.

Amostra	Densidade Aparente / g mL ⁻¹	Área específica / m ² g ⁻¹
AI	0,68	41
AIT	0,76	35

A Figura 51 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio dos poros (D), obtidas para as amostras AM e AMT. Também por esse método, as curvas se apresentam bastante semelhantes, indicando que o tratamento térmico não afetou significativamente a amostra AM. A Tabela 11 apresenta as densidades aparentes e áreas específicas das amostras AM e AMT. Pelos resultados encontrados, percebe-se que as densidades aparentes, nesse caso, também tendem a aumentar com o tratamento térmico, porém mudanças referentes as áreas específicas são muito sutis, da mesma forma que para a amostra submetida ao método de impregnação seca, sendo condizente com a similaridade das curvas $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio dos poros (D).

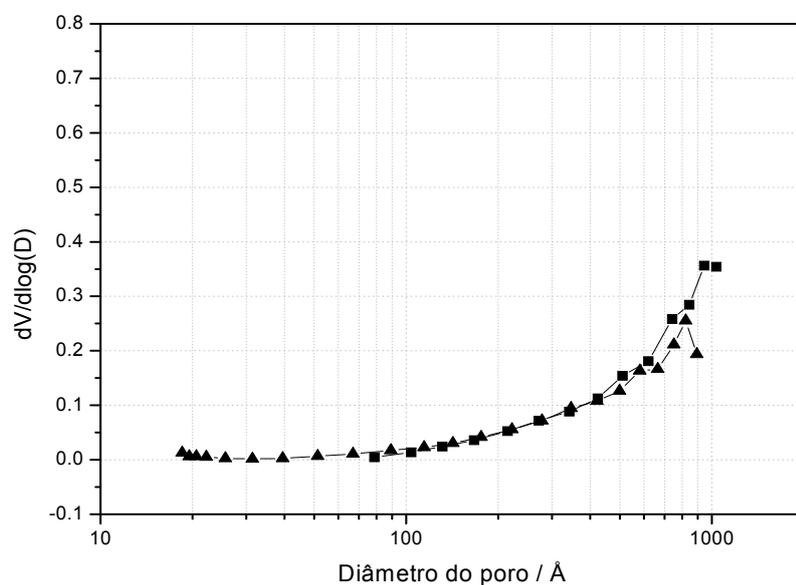


Figura 23 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D)$ x D relativas as amostras da AM (■) e AMT (▲)

Tabela 5 - Densidade aparente e área específica para as amostras AM e AMT.

Amostra	Densidade Aparente / g mL ⁻¹	Área específica / m ² g ⁻¹
AM	0,31	23
AMT	0,42	28

5.4.2. Sílica Aerosil 200

Durante a etapa de gotejamento, no processo de impregnação seca, a amostra de Sílica Aerosil 200 original mudou de aparência, passando de leve e semelhante ao algodão para uma aparência de pó de giz. Verificou-se também um aumento da densidade e a manutenção da cor branca original. Mais uma vez, após a etapa de secagem, no método de microemulsão, notou-se que essa mesma sílica, mudou de coloração, passando da cor branca para um tom marrom.

A Figura 52 mostra os difratogramas das amostras B, BI e BM. Assim como para as amostras de sílica anteriores, para essas amostras observa-se um padrão de difração característico de compostos muito pouco cristalinos, com modulação de intensidade muito fraca e difusa. Ao se observar a semelhança entre difratogramas, pode-se dizer que os métodos de preparação não influenciaram a cristalinidade dessa sílica.

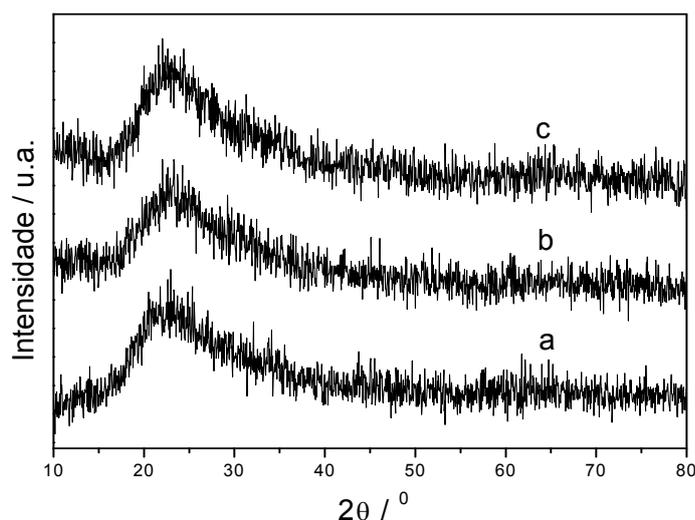


Figura 24 - Difratogramas das amostras de B (a), BI (b) e BM (c)

A Figura 53 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D) \times (D)$, para as amostras B, BI e BM. Da mesma forma que a Sílica OX 50, a curva referente à amostra B mostra que esse material não é poroso, o que também já era esperado. Entretanto, a curva correspondente à amostra BI é mesoporosa, apresentando diâmetros de poros na faixa de 25 a 420 Å, com textura homogênea. A curva referente à amostra BM também não é característica de materiais porosos, assim como a Sílica Aerosil 200. A Tabela 12 apresenta os valores referentes à densidade aparente e área específica das amostras B, BI e BM. Nota-se que, de um modo geral, o comportamento da Sílica OX 50 é bem parecido com o da Sílica Aerosil 200. A amostra submetida ao método de impregnação, nos dois casos, foi a que sofreu um aumento mais significativo da densidade aparente e da área específica, o que é condizente com a formação de mesoporos. Mais uma vez, a área específica da amostra submetida ao método de microemulsão diminuiu de forma inesperada. Com base nesses resultados pode-se dizer que, também no caso da sílica Aerosil 200, o método de impregnação seca influenciou de maneira mais significativa as propriedades texturais do suporte.

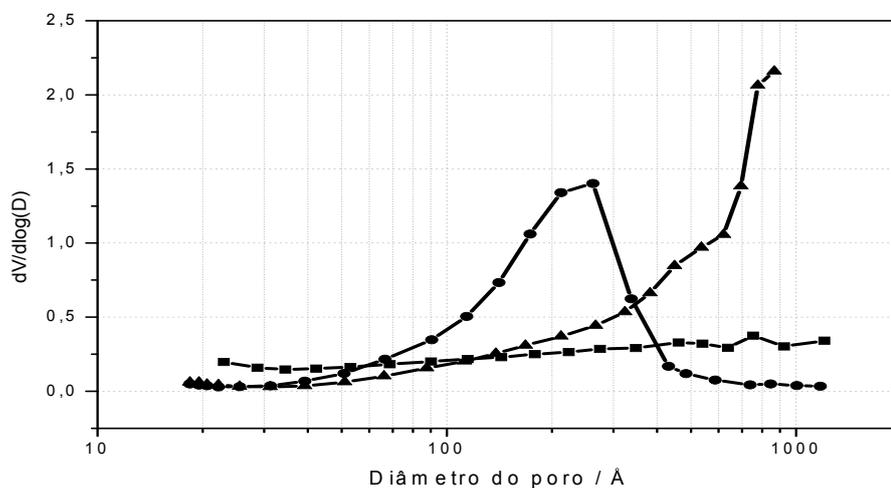


Figura 25 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras B (■), BI (●) e BM (▲)

Tabela 6 - Densidade aparente e área específica para as amostras B, BI e BM

Amostra	Densidade aparente / g mL ⁻¹	Área específica / m ² g ⁻¹
B	0,06	167
BI	0,46	205
BM	0,22	147

Verificação do comportamento térmico das amostras de Sílica Aerosil 200

A Sílica Aerosil 200 teve um comportamento muito parecido com o da Sílica OX 50 quando submetida ao tratamento térmico. Seu volume foi reduzido após o tratamento e sua cor também passou a ser creme assim que era retirada do forno, em temperaturas ainda altas, porém voltou a ter a sua coloração original, branca, depois que atingiu a temperatura ambiente.

A Figura 54 mostra os difratogramas das amostras B e BT. Observa-se o mesmo padrão de difração característico de compostos muito pouco cristalinos nesses difratogramas como nos difratogramas anteriores. Devido à semelhança das curvas, pode-se inferir que o tratamento térmico não influenciou a cristalinidade dessa sílica.

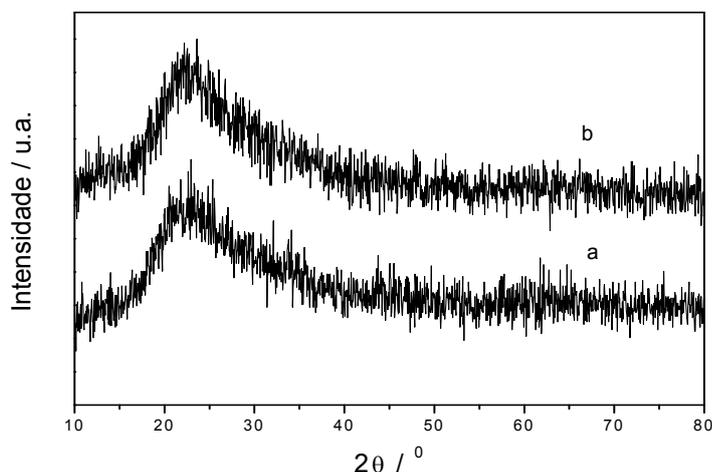


Figura 26 - Difratogramas das amostras B (a) e BT (b)

A Figura 55 mostra os difratogramas das amostras BI e BIT. A Figura 56 mostra os difratogramas das amostras BM e BMT. Todos os difratogramas

apresentam o mesmo padrão de difração característico de compostos muito pouco cristalinos e mostram também que os tratamentos térmicos não influenciaram a cristalinidade dessa sílica preparada por ambos os métodos.

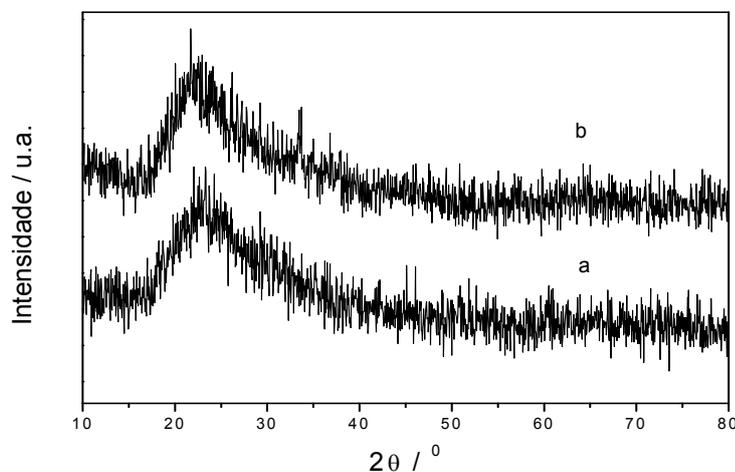


Figura 27 - Difratogramas das amostras BI (a) e BIT (b)

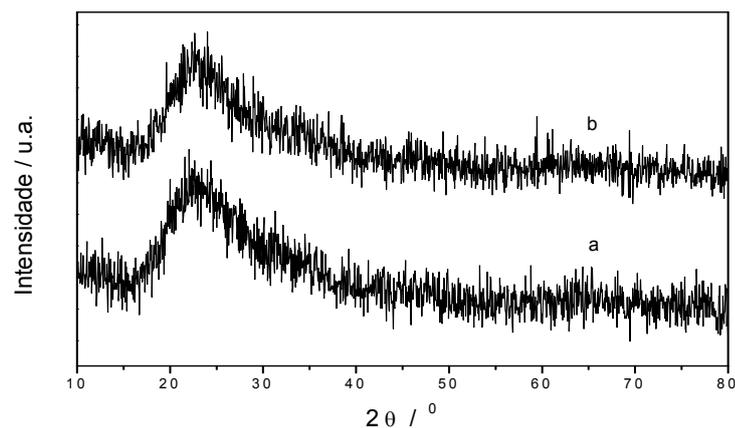


Figura 28 - Difratogramas das amostras BM (a) e BMT (b)

A Figura 57 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio dos poros (D), obtidas para as amostras B e BT. Observa-se que as curvas para essas amostras não possuem picos bem definidos e por isso não podem ser classificadas como porosas, assim como as amostras da Sílica OX 50 original e submetidas ao mesmo método. A Tabela 13 apresenta a densidade aparente e área específica das amostras B e BT. Percebe-se que as densidades aparentes e as áreas específicas não são afetadas significativamente com os tratamentos térmicos e, dessa forma, pode-se inferir que, também nesse caso, o tratamento térmico não afeta significativamente o suporte.

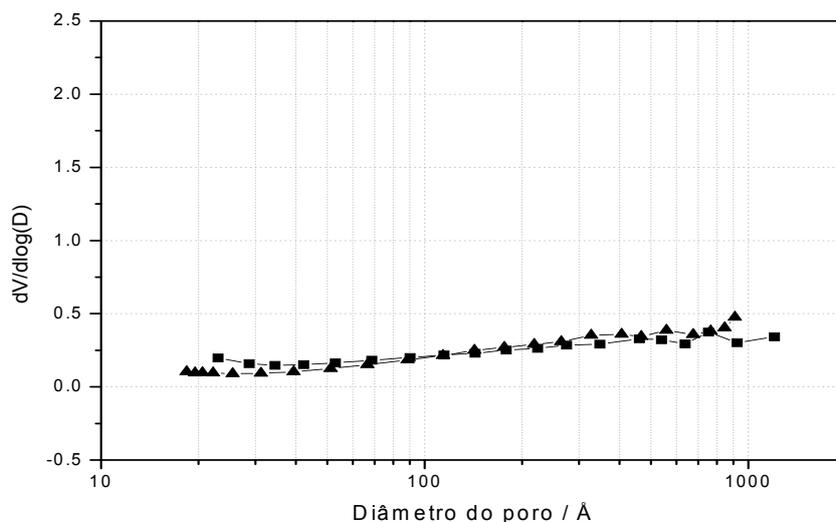


Figura 29 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras B (■) e BT (▲).

Tabela 7 - Densidade aparente e área específica para as amostras B e BT.

Amostra	Densidade Aparente / g mL^{-1}	Área específica / m^2g^{-1}
B	0,06	167
BT	0,05	170

As Figuras 58 e 59 apresentam as curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio dos poros (D), obtidas para as amostras BI e BIT e para as amostras BM e BMT. Analisando cada uma das figuras, observa-se que as curvas são bem parecidas e com isso pode-se dizer que o tratamento térmico não afeta significativamente essas amostras. As Tabelas 14 e 15 apresentam as densidades aparentes e áreas específicas das amostras BI, BIT, BM e BMT. Percebe-se que as densidades aparentes tendem a aumentar com o tratamento térmico, porém as áreas específicas tendem a diminuir, possivelmente devido à coalescência das partículas formadoras do suporte com o aumento da temperatura e consequente redução dos vazios e/ou meso e macroporos.

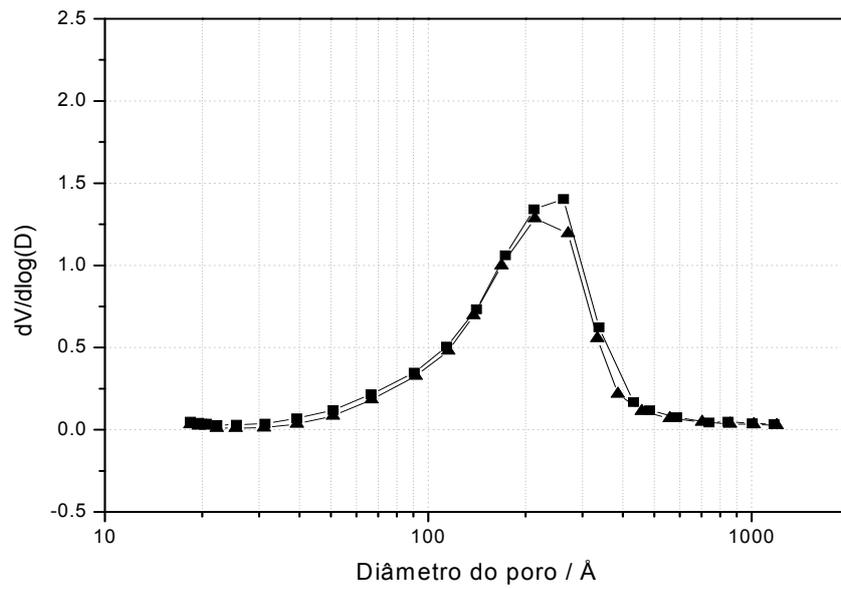


Figura 30 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras BI (■) e BIT (▲).

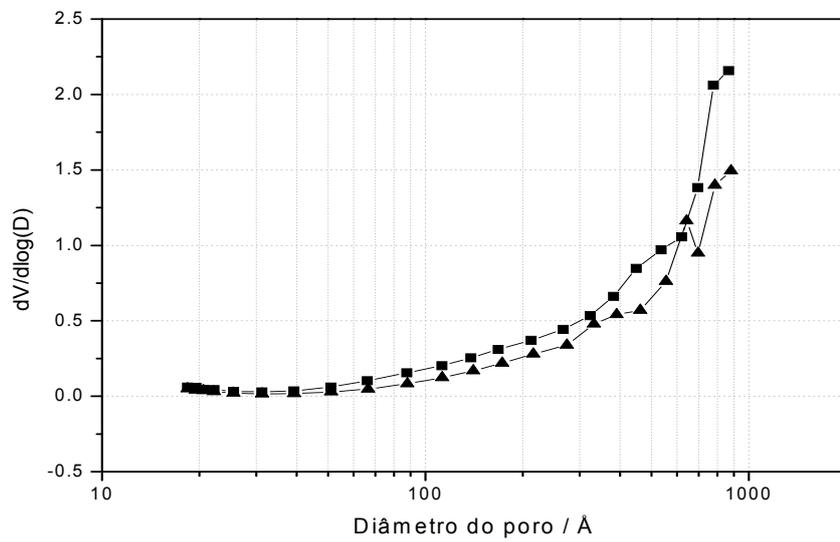


Figura 31 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras BM (■) e BMT (▲).

Tabela 8 - Densidade aparente e área específica para as amostras BI e BIT.

Amostra	Densidade aparente / g mL ⁻¹	Área específica / m ² g ⁻¹
BI	0,46	205
BIT	0,55	159

Tabela 9 - Densidade aparente e área específica para as amostras BM e BMT700.

Amostra	Densidade Aparente / g mL ⁻¹	Área específica / m ² g ⁻¹
BM	0,22	149
BMT700	0,25	112

Sendo assim, de uma forma geral, pode-se concluir que quando submetidas aos dois diferentes métodos de preparo de catalisadores, o comportamento das sílicas foi bastante semelhante. Os métodos utilizados não afetaram as propriedades estruturais estudadas, mesmo quando submetidas ao tratamento térmico. A impregnação alterou a textura das sílicas, que passaram a apresentar uma distribuição de volume de poros mais homogênea, com diminuição dos vazios entre as partículas, e consequente aumento da densidade aparente.

5.4.3. Dióxido de Titânio

Durante a etapa de gotejamento no método de impregnação seca foi observado que a amostra dióxido de titânio, que é originalmente branca, tornou-se levemente amarelada, mantendo essa coloração após a etapa de secagem. Além disso, algumas partículas se aglomeraram formando plaquetas e tornando a verificação do aumento de sua densidade bem visível. Após a etapa de secagem, a amostra que foi submetida ao método de microemulsão sofreu

alteração na sua cor e na sua textura, passando de um pó branco para um pó marrom, formado por pequenos aglomerados de partículas.

Nas Figuras 60 e 61 são mostradas as fichas cristalográficas do TiO_2 , onde podem ser observadas as intensidades relativas aos planos cristalinos correspondentes às fases anatásio e rutilo, respectivamente. Estas fichas foram utilizadas na identificação das fases cristalinas nas amostras de TiO_2 durante o estudo do efeito do tratamento térmico das amostras de TiO_2 . A Figura 62 mostra os difratogramas das amostras Ti, Til e TiM. Pode-se verificar, para essas três amostras, reflexões mais intensas em 2θ igual a 25,3, 37,8 e 48,1° que correspondem, respectivamente, aos planos da (1 0 1), (0 0 4) e (2 0 0) fase cristalina anatásio, e reflexões menos intensas em 2θ igual a 27,4, 36,1, e 54,3 que correspondem, respectivamente, aos planos (1 1 0), (1 0 1) e (2 1 1) da fase cristalina do rutilo. De fato, as intensidades relativas dessas fases deve-se a composição original da amostra de TiO_2 , 70 % da fase anatásio. Os resultados obtidos para os tamanhos dos cristalitos a partir da relação de Debye-Scherrer para essas amostras foram bastante próximos, 20, 22 e 22 nm para as amostras Ti, Til e TiM, respectivamente. Como os difratogramas são bastante semelhantes e os tamanhos dos cristalitos também são bem próximos, pode-se se concluir que os métodos de preparação não influenciaram na cristalinidade das amostras em questão.

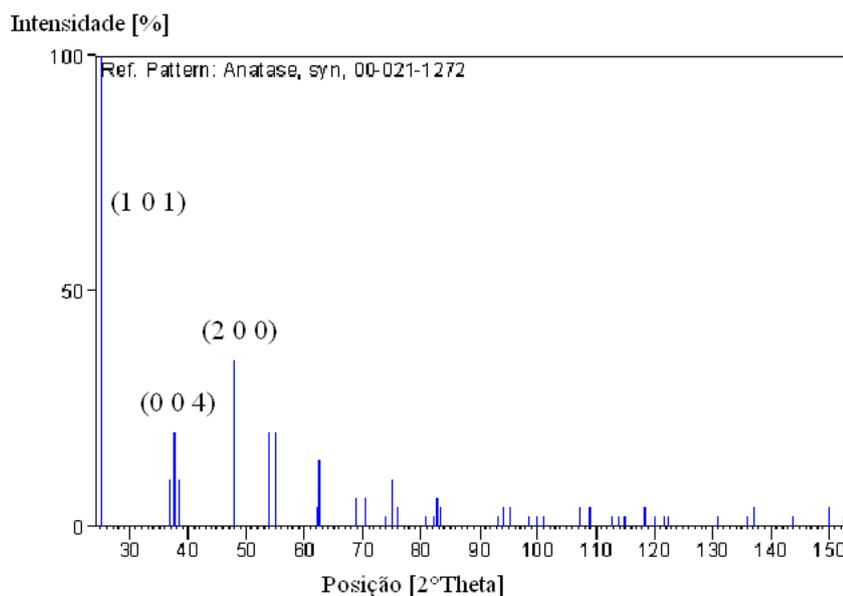


Figura 32 - Ficha cristalográfica do TiO_2 relativas aos planos cristalinos da fase anatásio

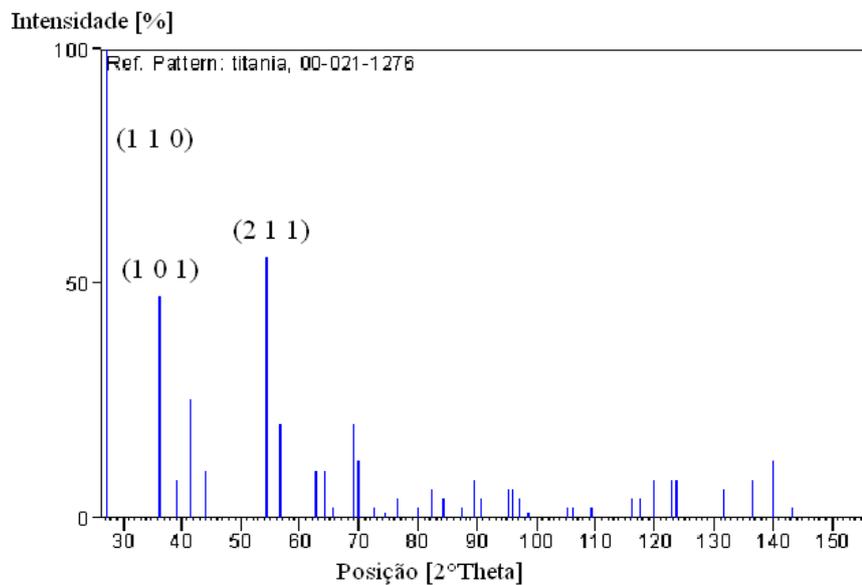


Figura 33 - Ficha cristalográfica do TiO_2 relativas aos planos cristalinos da fase rutilo.

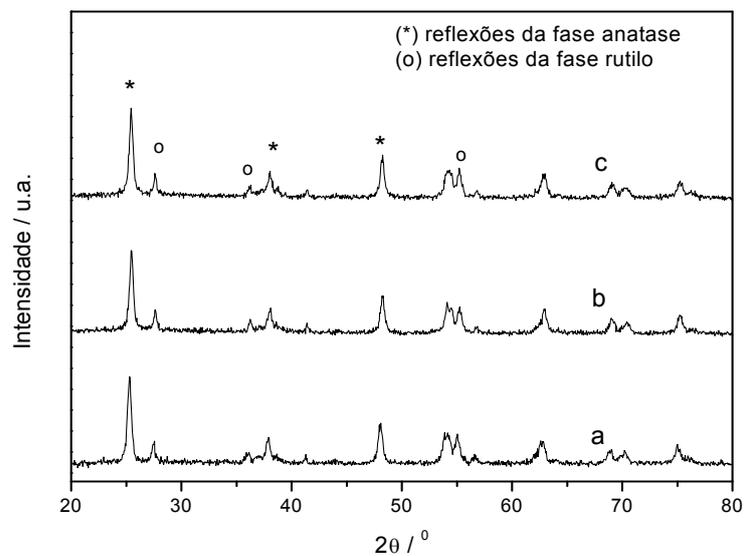


Figura 34 - Difractogramas das amostras Ti (a), TiI (b), e TiM(c)

A Figura 63 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio dos poros (D) obtidas para as amostras Ti, TiI e TiM. Enquanto que as amostras Ti e TiM não apresentaram curvas características de materiais porosos, a amostra TiI apresentou uma textura homogênea e poros concentrados na região de mesoporos, com diâmetros na faixa de 80 a 400. A Tabela 16 mostra a densidade aparente e a

área específica referentes às amostras Ti, Til e TiM. As amostras submetidas aos dois métodos de preparação de catalisadores apresentaram aumento da densidade aparente. Apesar de a densidade aparente da amostra Til ter aumentado significativamente, possivelmente devido à diminuição dos espaços vazios e à formação de mesoporos, observa-se uma diminuição de sua área específica, ao contrário do que vinha sendo observado nas amostras do presente trabalho até o momento. Possivelmente, essa aparente contradição se deve à quantidade de mesoporos formada ser muito inferior à quantidade de macroporos e vazios existentes antes da impregnação. Novamente, o método de impregnação apresenta uma maior influência nas propriedades texturais do suporte.

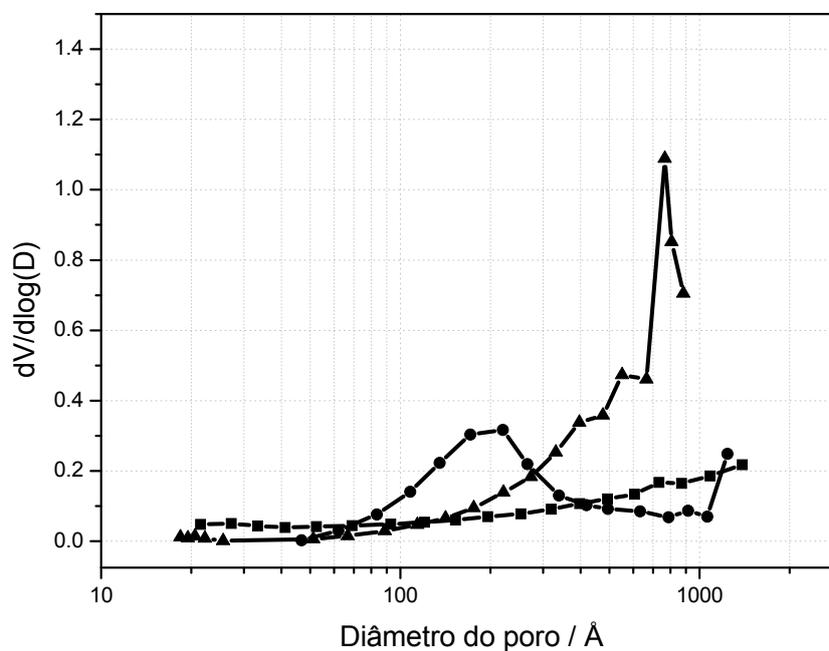


Figura 35 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras Ti (■), Til (●) e TiM (▲)

Tabela 10 - Densidade aparente e área específica para as amostras Ti, Til e TiM

Amostra	Densidade aparente / g mL^{-1}	Área específica / m^2g^{-1}
Ti	0,17	44
Til	1,13	27
TiM	0,62	38

5.4.4. Verificação do comportamento térmico das amostras de TiO_2

As fases rutilo e anatásio, presentes no óxido de titânio utilizado no presente trabalho se diferenciam em alguns aspectos. A fase rutilo é termodinamicamente estável, enquanto que o anatásio existe como fase metaestável em temperaturas abaixo de, aproximadamente, 800 °C. Ambas as fases têm células unitárias tetragonais, conforme mostrado na Figura 64. A anatase tem densidade teórica de 3850 Kg m^{-3} e o rutilo de 4260 Kg m^{-3} (Santos et al., 2009).

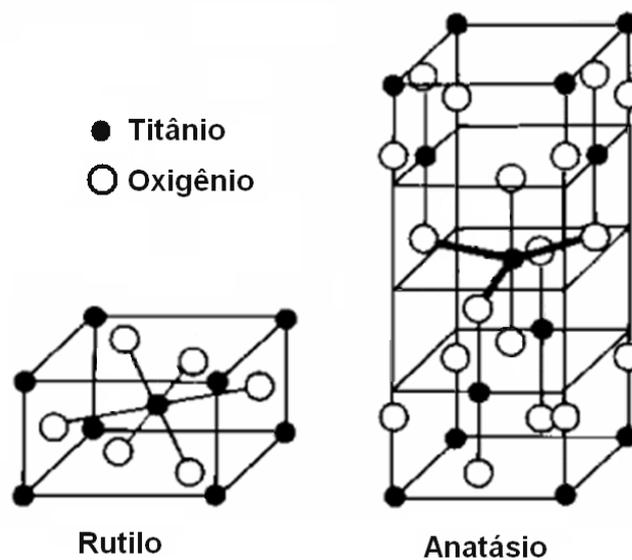


Figura 36 - Células unitárias das fases Rutilo e Anatásio. (Ziulli e Jardim., 1998)

A Figura 65 mostra os difratogramas das amostras Ti, Ti700 e Ti900. Observando-se atentamente, principalmente em regiões próximas a 2θ igual a 25 e 48 há indícios de que o difratograma da amostra Ti700 apresenta reflexões correspondentes tanto à fase cristalina anatásio quanto da fase cristalina rutilo assim como na amostra Ti, entretanto as reflexões correspondentes a anatásio são muito mais intensas na amostra original, enquanto que as reflexões correspondentes à fase cristalina rutilo são muito mais intensas na amostra tratada a 700 °C, significando que existe uma maior quantidade da fase cristalina anatásio na amostra Ti e uma maior quantidade da fase cristalina do rutilo na amostra Ti700, como era de se esperar. Essa alteração nas posições e intensidades relativas dos picos deve-se à mudança de fase cristalina, de anatásio para rutilo, em função do aumento da temperatura. O difratograma da

amostra Ti900 apresenta reflexões correspondentes apenas à fase rutilo, evidenciando a completa transformação e que a fase mais estável em temperaturas mais elevadas é rutilo. Os resultados obtidos para os tamanhos dos cristalitos a partir da relação de Debye-Scherrer para as amostras Ti, Ti700 e Ti900 foram, respectivamente, 20, 39 e 49 nm. Dessa forma, pode-se inferir que para a amostra original, ou seja, sem ter sido submetida a qualquer método de preparação, um aumento da temperatura propicia uma maior aglomeração das partículas e um conseqüente aumento dos tamanhos dos cristais, além da transformação de fase de anatásio para rutilo.

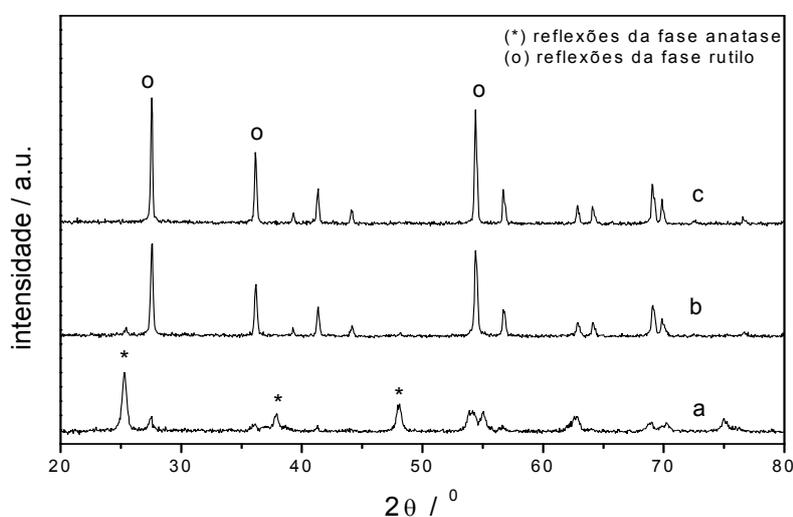


Figura 37 - Difratogramas das amostras Ti (a), Ti700 (b) e Ti900 (c)

A Figura 66 mostra os difratogramas das amostras Ti1, Ti1700 e Ti1900. É interessante observar que, nesse caso, já com tratamento térmico a 700 °C, não há indícios da presença da fase anatásio, como observado anteriormente para a amostra original. Observa-se que as reflexões correspondentes à fase rutilo são mais intensas para a amostra impregnada e tratada a 900 °C do que para a amostra impregnada e tratada a 700 °C, indicando que, embora aparentemente toda a fase anatásio já tenha se transformado nessa temperatura, a fase rutilo ainda pode se tornar mais cristalina. Os resultados obtidos para os tamanhos dos cristalitos, a partir da relação de Debye-Scherrer, para as amostras Ti1, Ti1700 e Ti1900 foram 22, 44, e 45 nm, respectivamente. Dessa forma pode-se verificar que um aumento na temperatura do tratamento térmico, nesse caso, também gerou um aumento da cristalinidade do material.

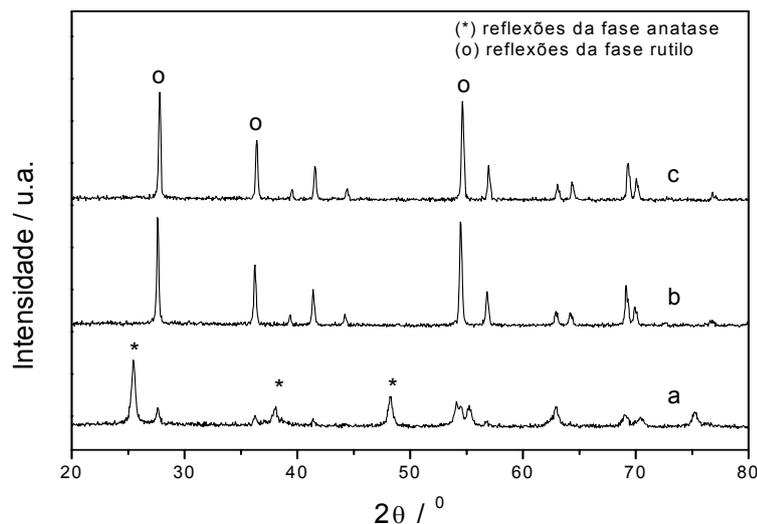


Figura 38 - Difratomogramas das amostras TiI (a), TiI700 (b), TiI900 (c).

Como para a amostra TiI700 observou-se que a mudança de fase já havia ocorrido, foi feita uma investigação na mesma temperatura, para a amostra submetida ao método de microemulsão. A Figura 67 mostra os difratogramas das amostras TiM e TiM700. Verifica-se que os difratogramas de ambas as amostras apresentam reflexões correspondentes tanto a fase cristalina anatásio quanto rutilo, porém as reflexões correspondentes a fase anatásio são muito mais intensas na amostra TiM. Observa-se, nesse caso que, mesmo com tratamento térmico a 700°C, a mudança de fase não ocorreu de forma completa e as reflexões correspondentes à fase anatásio estão ainda presentes e com intensidades significativas. Os resultados obtidos para os tamanhos dos cristalitos para as amostras TiM e TiM700 foram de 22 e 30 nm, respectivamente, semelhantes aos encontrados anteriormente e mais uma vez evidenciando o efeito do aumento da temperatura no aumento da cristalinidade do material.

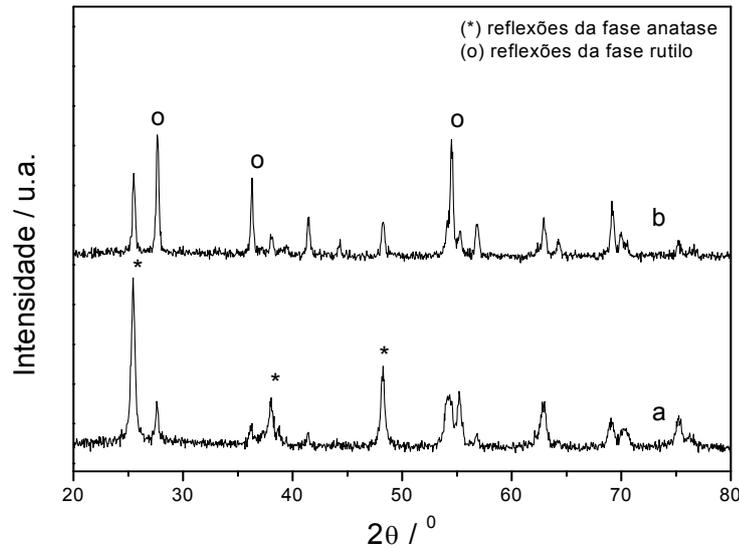


Figura 39 - Difratomogramas das amostras TiM (a) e TiM700 (b).

Ainda com o intuito de se estabelecer uma comparação entre as amostras de TiO_2 numa mesma temperatura e em função do método de preparação empregado, a Figura 68 mostra os difratogramas das amostras Ti700, TiI700 e TiM700, onde se observa que a amostra TiI700 só contém a fase rutilo o que não acontece com as outras amostras. Assim pode-se dizer que a temperatura tem uma influência maior na amostra impregnada e que a submissão ao método de impregnação seca, de certa forma, acelerou a mudança de fase. Já a amostra preparada por microemulsão é a que mais contém a fase anatásio. Quando se compara essa amostra ao suporte tratado termicamente percebe-se que a microemulsão retarda a mudança de fase

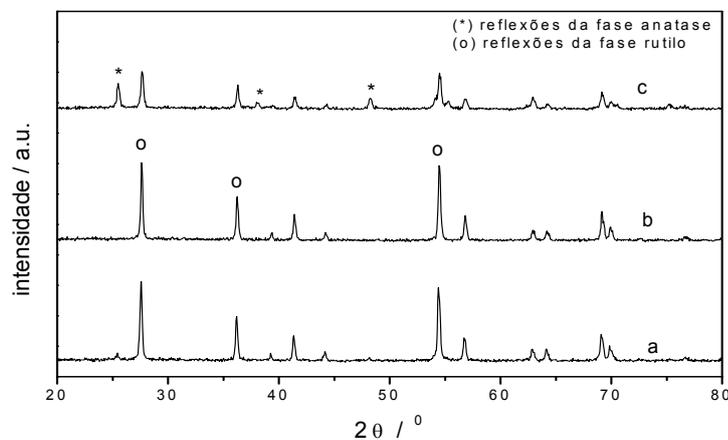


Figura 40 - Difratomogramas das amostras de Ti700 (a), TiI700 (b), e TiM700 (c)

Como foi verificada uma maior influência do método de preparação por impregnação seca no comportamento térmico das amostras, procurou-se traçar perfis de mudança de fase ao longo de diferentes temperaturas para as amostras original e submetida a esse método. As Figuras 69 e 70 mostram os perfis de mudança de fase das amostras de TiO_2 original e preparada por impregnação seca. Em ambos os casos, percebe-se os picos referentes à fase cristalina rutilo aumentam em função do aumento da temperatura, conforme era esperado. Entretanto, verifica-se que o método de impregnação faz com que a transformação de fase se complete em temperaturas mais baixas. No perfil da amostra submetida à impregnação seca observa-se que a $700\text{ }^\circ\text{C}$ houve uma mudança de fase completa o que não acontece para a amostra de TiO_2 original nessa mesma temperatura. Os resultados obtidos para os tamanhos dos cristalitos, a partir da relação de Debye-Scherrer, para as amostras foram 20, 22, 24, e 35 nm, respectivamente, para as amostras Ti, Ti1h500, Ti1h600 e Ti1h700. Foram obtidos tamanhos dos cristalitos ligeiramente maiores, de 22, 26, 41 e 45 nm, para as amostras Ti1, Ti1h500, Ti1h600, e Ti1h700, respectivamente, o que mais uma vez mostra o aumento gradativo da cristalinidade com o aumento da temperatura.

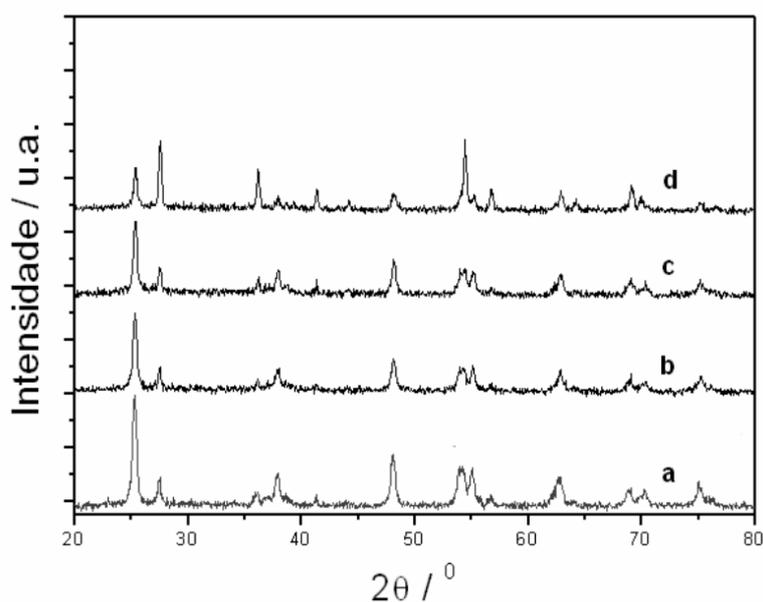


Figura 41 - Difratomogramas das amostras Ti (a), Ti1h500 (b), Ti1h600 (c) e Ti1h700 (d).

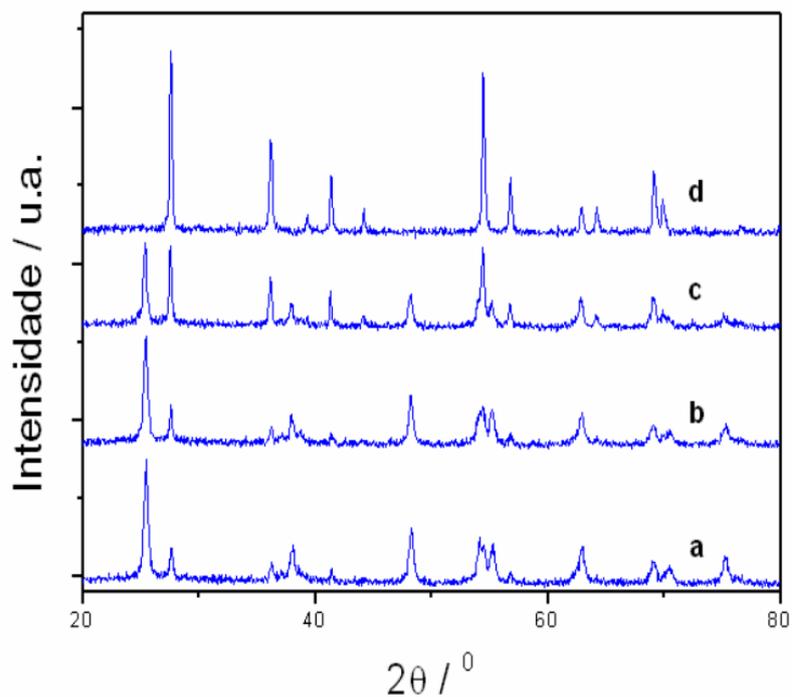


Figura 42 - Difratogramas das amostras Til (a), Til1h500 (b), Til1h600 (c), Til1h700 (d).

Assim, pode-se dizer que o método de impregnação seca facilita a transformação de fase de anatásio para rutilo, provavelmente, devido à diminuição dos espaços entre suas partículas. Além disso, verificou-se que o método de impregnação seca também alterou a textura do óxido de titânio, que passou a apresentar mesoporos, com distribuição homogênea, e um aumento significativo da densidade aparente. Por outro lado, o método de microemulsão, apesar de diminuir a densidade, retarda a transformação da fase cristalina anatásio para rutilo.