



Isaque Cardoso da Silva

**Propriedades de Catalisadores de Mo-SnO_2 e o
Efeito da Adição de Sódio**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Química da PUC-Rio como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Silvana Braun
Co-orientadora: Dr^a. Lucia G. Appel

Rio de Janeiro
Agosto de 2004



Isaque Cardoso da Silva

**Propriedades de Catalisadores de Mo-SnO₂ e o Efeito da
Adição de Sódio**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Química da PUC-Rio como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Química.

Dra. Silvana Braun

Orientadora

Departamento de Química – PUC-Rio

Dra. Lucia Gorenstin Appel

Co-Orientadora

Instituto Nacional de Tecnologia

Dra. Lúcia Regina Raddi de Araújo

Instituto de Química – UERJ

Dra. Maria Conceição Greca

LACAT – INT

Dr. Alexandre Carlos Camacho Rodrigues

Coppe – UFRJ

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 31 de agosto de 2004.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Isaque Cardoso da Silva

Graduou-se em Química na Faculdade de Humanidades Pedro II em 1988.

Ficha catalográfica

Silva, Isaque Cardoso da

Propriedades de catalisadores de Mo-SnO₂ e o efeito da adição de sódio / Isaque Cardoso da Silva ; orientadora: Silvana Braun ; co-orientadora: Lucia G. Appel. – Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Química, 2004.

89 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

Inclui referências bibliográficas

1. Química – Teses. 2. Espécies de molibdênio. 3. Dióxido de estanho. 4. Sódio. 5. Sólidos ácidos. 6. Caracterização. I. Braun, Silvana. II. Appel, Lucia G. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Para Zeferina, com amor.

Agradecimentos

A minha orientadora, Dra. Silvana Braun, pela oportunidade.

A minha co-orientadora, Dra. Lúcia Gorenstin Appel, pela paciência, dedicação, humildade e por saber ouvir.

À PUC-Rio, pelo auxílio concedido, sem o qual este trabalho não poderia ser realizado.

Ao meu amigo-irmão Jorge Siqueira da Cruz, pelo estímulo, pelo companheirismo e pelas caronas.

A Maria de Fátima da Silva Almeida, Secretária Executiva do Departamento de Química da PUC, cuja eficiência e cuidado são insuperáveis, por tudo que fez por nós.

À Eng^a Química Daniela Rueda Ogando, pelo apoio logístico total, pela amizade e pelas longas conversas sobre a vida.

A Ângela Maria Lavogade Esteves, do LACAT, que tanta paciência, amizade e profissionalismo demonstrou nos momentos mais difíceis.

A meus filhos, Victor, Leonardo e Marina, que, mesmo sem compreender minhas ausências, não perderam a alegria comigo.

À minha irmã Keila, que tantas vezes deixou-me usar seu computador em horas impróprias.

Aos membros da Comissão examinadora.

RESUMO

Silva, Isaque Cardoso da. **Propriedades de Catalisadores de Mo-SnO₂ e o Efeito da Adição de Sódio**. Rio de Janeiro, 2004. 89p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Catalisadores Mo-SnO₂ foram obtidos a partir da precipitação, em solução aquosa, do SnO₂.xH₂O na presença de (NH₄)₂Mo₇O₂₄ em dois teores de Mo: 5,5 e 14,5 % em massa, os quais foram, posteriormente, impregnados com 1 % em massa de cátion sódio. Os sólidos obtidos foram caracterizados por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível, difração de raios-X, adsorção de nitrogênio, redução à temperatura programada, e espectroscopia de absorção na região do infravermelho de metanol e de piridina adsorvidos. Verificou-se que a presença de sódio resulta na diminuição da área específica, na eliminação dos microporos e dos poros de diâmetro elevado, sendo os últimos referentes aos polimolibdatos. Verificou-se, também, que a presença de sódio propicia o consumo das espécies dispersas de molibdênio, resultando na sua aglomeração, com formação de polimolibdatos. Com relação à acidez dos sólidos, verificou-se que a ação do Na é função da concentração superficial de Mo. No caso de baixa concentração de Mo, observou-se que o sódio promove a eliminação dos sítios de Brønsted e a formação de sítios fracos de Lewis; já para a concentração elevada, observou-se, além da formação de sítios fracos de Lewis, um aumento da concentração dos sítios de Brønsted. Assim, o Na altera de forma significativa a textura, a acidez e as espécies de Mo presentes nos catalisadores Mo-SnO₂.

Palavras-chave

espécies de molibdênio, dióxido de estanho, sódio, sólidos ácidos, caracterização

ABSTRACT

Silva, Isaque Cardoso da. **Properties of Mo-SnO₂ Catalysts and the Effect of Sodium Addition.** Rio de Janeiro, 2004. 89p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Mo-SnO₂ catalysts were prepared by SnO₂.xH₂O precipitation with ammonium heptamolybdate solution. Two Mo amounts were used: 5,5 and 14,5 % (wt); Afterwards, these samples were impregnated with 1 % Na (wt). These solids were characterized by nitrogen adsorption, UV-visible diffuse reflectance spectroscopy, temperature programmed reduction, X-ray diffraction, infrared spectroscopy of adsorbed pyridine and methanol. It was observed that the Na addition decreases the surface area of the Mo-SnO₂ solids, caused by elimination of the micropores and the large pores of polymolybdates. It was also verified that Na promotes the agglomeration of Mo species, i.e. the amount of Mo dispersed species decreases and the polymolybdate one increases. Sodium also changes the solid acid properties: for the low Mo amount it was observed that Na promoted the formation of weak Lewis acid sites and the elimination of Brönsted sites; on the other hand for the high Mo amount, both Brönsted and weak Lewis acid sites content increased when Na was added. These results showed that sodium changed the texture, the Mo species and the acid properties of Mo-SnO₂ catalysts.

Key-words

molybdenum species, tin dioxide, sodium, acidic solids, characterization

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1.	Propriedades e Características do Óxido de stanho	14
2.2.	Propriedades do Molibdênio e Seus Óxidos	17
2.3.	Catalisadores à Base de Molibdênio e Suas Propriedades	21
2.4.	Performance de Catalisadores de Molibdênio Suportados	22
2.5.	Efeito da Adição de Água aos Catalisadores Mo-SnO ₂	28
2.6.	Efeito da Adição de Lantanídios aos Catalisadores Mo-SnO ₂	29
2.7.	Acidez e Basicidade em Catalisadores Mo-SnO ₂	30
2.8.	Objetivo	35
3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	
3.1.	Preparação dos Catalisadores	37
3.1.1.	Procedimento para a síntese dos catalisadores	37
3.1.2.	Impregnação dos catalisadores com sódio	38
3.2.	Caracterização dos Catalisadores	39
3.2.1.	Análise química	39
3.2.2.	Adsorção de N ₂ para medidas de área específica pelo método BET e distribuição do volume de poros pelo método BJH	40
3.2.3.	Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível	40
3.2.4.	Difração de raios-X	40
3.2.5.	Espectroscopia na região do infravermelho	41
3.2.6.	Redução com temperatura programada	42
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
4.1.	Análise Química	43
4.2.	Área específica e Distribuição de Volume de Poros	43
4.3.	Difração de Raios-X	53
4.4.	Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Visível	56
4.5.	Redução com Temperatura Programada	60
4.6.	Espectroscopia na Região do Infravermelho	62
4.6.1.	Análise estrutural	62
4.6.2.	Termodesorção de piridina	64
4.6.3.	Termodesorção de metanol	69
5	DISCUSSÃO	77
6	CONCLUSÃO	81
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

Lista de Figuras

Fig. 1: Estrutura da célula cristalina unitária do SnO_2	16
Fig. 2: Estrutura do rutilo (TiO_2)	16
Fig. 3: Estrutura do MoF_5	18
Fig. 4: Alguns polimolibdatos. (K.-H. Tytko e O. Glemser, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1976, 19, 239.)	20
Fig. 5: Isoterma de adsorção de N_2 em SnO_2 puro	44
Fig. 6: Isoterma de adsorção de N_2 no catalisador 5,5%Mo- SnO_2	45
Fig. 7: Isoterma de adsorção de N_2 no catalisador 5,5%Mo- SnO_2 -Na	45
Fig. 8: Isoterma de adsorção de N_2 no catalisador 14,5%Mo- SnO_2	46
Fig. 9: Isoterma de adsorção de N_2 no catalisador 14,5%Mo- SnO_2 -Na	46
Fig. 10: Modelos de isotermas de adsorção de N_2	47
Fig. 11: Modelos de histerese em isotermas	48
Fig. 12: Distribuição do volume de poros	50
Fig. 13: Diagrama de sobreposição dos difratogramas	53
Fig. 14: Relação entre tamanhos de cristal e área específica BET para as amostras preparadas	55
Fig. 15: Espectro de Reflectância Difusa na região UV-visível de 5,5%Mo- SnO_2	56
Fig. 16: Espectro de Reflectância Difusa na região UV-visível de 5,5%Mo- SnO_2 -Na	57
Fig. 17: Espectro de Reflectância Difusa na região UV-visível de 14,5%Mo- SnO_2	57
Fig. 18: Espectro de Reflectância Difusa na região UV-visível de 14,5%Mo- SnO_2 -Na	58
Fig. 19: Perfis de Redução com Temperatura Programada (TPR) para as amostras preparadas	60
Fig. 20: Espectros de transmissão na região do infravermelho Para: MoO_3 ; SnO_2 ; 5,5%Mo- SnO_2 -Na; 5,5%Mo- SnO_2 ; 14,5%Mo- SnO_2 e 14,5%Mo- SnO_2 -Na, suportados em pastilhas de KBr e em concentração de 1% em massa	62
Fig. 21: Espectros de absorbância na região do infravermelho para dessorção de piridina pela amostra 5,5%Mo- SnO_2 a 25°, 150° e 250° C	64
Fig. 22: Espectros de absorbância na região do infravermelho para dessorção de piridina pela amostra 14,5%Mo- SnO_2 a 25°, 150° e 250° C	66

Fig. 23: Espectros de absorbância na região do infravermelho para dessorção de piridina pela amostra 5,5%Mo-SnO ₂ -Na a 25°, 150° e 250° C	67
Fig. 24: Espectros de absorbância na região do infravermelho para dessorção de piridina pela amostra 14,5%Mo-SnO ₂ -Na a 25°, 150° e 250° C	68
Fig. 25: Espectros de absorbância na região do infravermelho para dessorção de CH ₃ OH por 5,5%Mo-SnO ₂ a 25°C, 150°C e 250°C	70
Fig. 26: Espectros de absorbância na região do infravermelho para dessorção de CH ₃ OH por 5,5%Mo-SnO ₂ -Na a 25°C, 150°C e 250°C	72
Fig. 27: Espectros de absorbância na região do infravermelho para dessorção de CH ₃ OH por 14,5%Mo-SnO ₂ a 25°C, 150°C e 250°C	74
Fig. 28: Espectros de absorbância na região do infravermelho para dessorção de CH ₃ OH por 14,5%Mo-SnO ₂ -Na a 25°C e 150° C	75

Lista de Tabelas

Tab.1: Composição em massa (%) de Mo e Na para os catalisadores impregnados sintetizados	43
Tab 2: Área específica (S) dos catalisadores sintetizados	44
Tab. 3: Volume (cm ³ /g) e diâmetro médio (Å) de poros para os catalisadores sintetizados	50
Tab. 4: Diâmetro dos cristais de SnO ₂ dos catalisadores sintetizados	54
Tab. 5: Consumo de H ₂ (μmol/g) das amostras	61
Tab. 6: Valores de áreas relativas à integração das curvas referentes às bandas características de sítios de Lewis e Brönsted	65