

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão trata, basicamente, da descrição do sistema Mo-SnO<sub>2</sub>. Inicialmente, apresenta-se o SnO<sub>2</sub>, suas propriedades e aplicações; logo a seguir, as propriedades do molibdênio e seus óxidos; na seqüência, uma visão geral dos catalisadores à base de molibdênio, suas propriedades e performance catalíticas. Procurou-se também mostrar o efeito da adição de água e de lantanídios a esses catalisadores, assim como um breve estudo sobre acidez e basicidade nesses sistemas.

### 2.1. Propriedades e características do óxido de estanho

O óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) é obtido da cassiterita, o único minério de interesse comercial do estanho. O principal objetivo da mineração da cassiterita ainda é a extração do metal e a utilização do mesmo em ligas metálicas como o bronze (Cu / Sn) e a solda (Pb / Sn) e na fabricação da folha-de-flandres. Os principais fornecedores mundiais de SnO<sub>2</sub> são a China (25 %), a Indonésia (17 %) e o Brasil (15 %) [6].

O SnO<sub>2</sub> é usado na vitrificação de utensílios cerâmicos, sendo freqüentemente misturado com outros óxidos metálicos para utilização como pigmento nos mesmos, como por exemplo, SnO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (amarelo), SnO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (cinza-azulado) e SnO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rosa) [7]. O SnCl<sub>4</sub> e o (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> são utilizados para a preparação de filmes delgados de SnO<sub>2</sub> (< 0,1 µm) sobre superfícies de vidro. Com isso o vidro se torna mais tenaz, permitindo a fabricação de frascos com paredes mais finas, além de vidros resistentes ao risco (úteis na fabricação de lentes). Películas um pouco mais espessas são depositadas sobre vidros planos para reduzir as perdas de calor. O filme de SnO<sub>2</sub> permite a passagem de luz visível, mas reflete a radiação infravermelha, isolando termicamente o interior das casas em países frios. Um filme de SnO<sub>2</sub> é aplicado também nas janelas de aviões. Ele conduz eletricidade, e pode ser usado como resistor para aquecer essas janelas e impedir a deposição de gelo sobre o vidro [6, 7].

O  $\text{SnO}_2$  é empregado há muito tempo como componente de sensores, já que é um semicondutor do *tipo n* (devido a seus defeitos cristalinos) cuja condutividade é sensível à atmosfera circundante. Ele reage com moléculas orgânicas, como por exemplo o  $\text{CH}_4$ , produzindo aumento da condutividade superficial. A natureza dessa reação não é bem conhecida, mas provavelmente envolve desprotonação da molécula de metano pelos íons  $\text{O}^{2-}$  da rede. Interações semelhantes ocorrem com etanol e acetaldeído em sua superfície [2]. Por isso, muitos dos detetores de explosivos, de produtos tóxicos e de vapor d'água contêm  $\text{SnO}_2$ .

O papel do  $\text{SnO}_2$  em catálise heterogênea é ainda incipiente. O registro mais antigo que se conhece, e também o mais estudado, é sua participação no sistema catalítico que envolve óxido de vanádio para a oxidação de compostos aromáticos tais como benzeno, tolueno, xilenos e naftaleno e, também, na síntese de ácidos orgânicos e anidridos [7, 8]. Mais recentemente, registrou-se sua participação no catalisador de oxidação seletiva  $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{O}_z$ , para amoxidação de propileno a acroleína, ácido acrílico e acrilonitrila [9]. A adição de molibdênio ao  $\text{SnO}_2$  resulta em misturas com alta atividade e seletividade. Esses sistemas serão descritos mais adiante. Finalmente, como ocorre na utilização do  $\text{SnO}_2$  em sensores, a catálise heterogênea também é favorecida pela capacidade desta substância em apresentar defeitos cristalinos.

O  $\text{SnO}_2$  adota a estrutura do rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), com coordenação 6:3, conforme pode ser observado nas Figuras 1 e 2 [2, 10]:

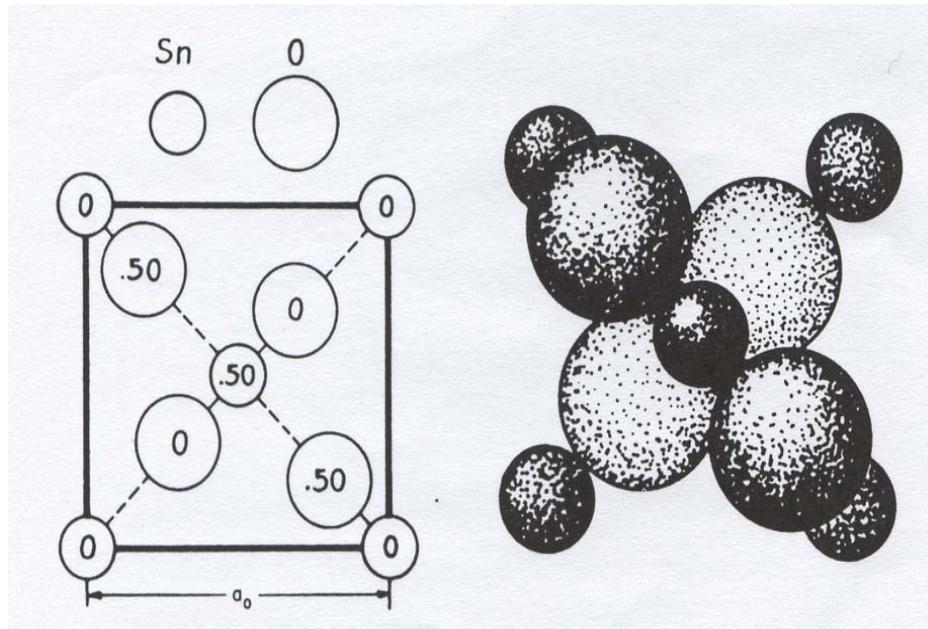


Fig. 1: Estrutura da célula cristalina unitária do  $\text{SnO}_2$ .

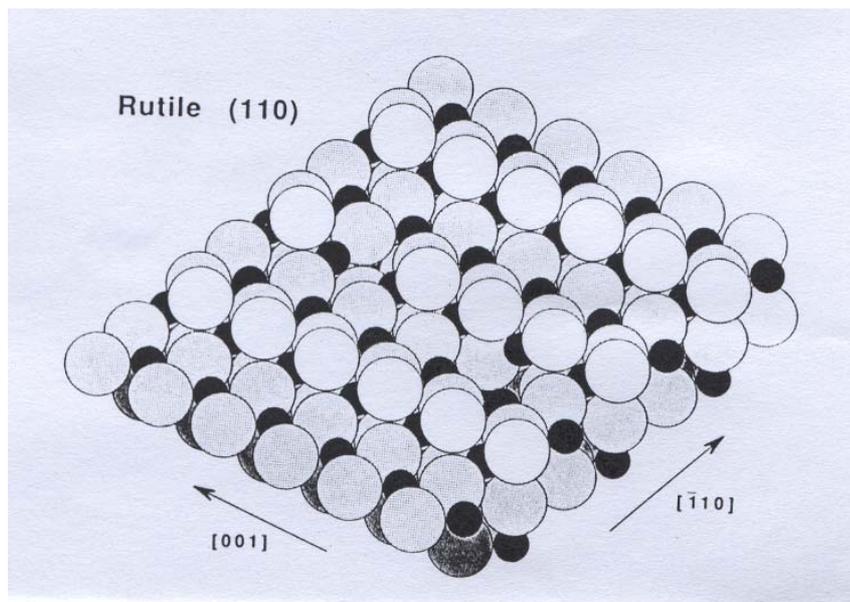


Fig. 2: Estrutura do rutilo ( $\text{TiO}_2$ ).

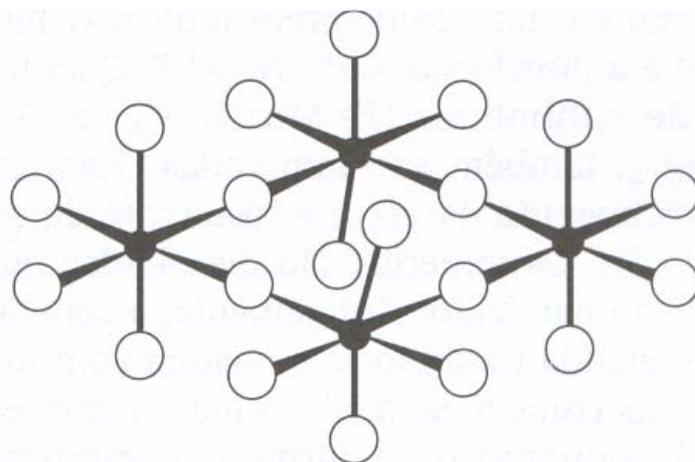
Embora o  $\text{SnO}_2$  possua a mesma estrutura do rutilo, as diferenças na estrutura eletrônica do titânio em relação ao estanho conduzem a ligações mais fracas deste último com os íons óxido. Isto torna-se patente nos diferentes arranjos superficiais que podem existir no  $\text{SnO}_2$ . Na superfície de  $\text{TiO}_2$ , as ligações entre os íons  $\text{O}^{2-}$  são fortes. A remoção de qualquer um deles resulta em drásticas mudanças na estrutura eletrônica da

superfície do rutilo. No caso do  $\text{SnO}_2$ , porém, os íons  $\text{O}^{2-}$  podem ser facilmente removidos e substituídos, dependendo do tratamento térmico dado à superfície. Como pode ser visto no modelo apresentado na Figura 2, em uma amostra de  $\text{SnO}_2$ , aproximadamente metade de todos os cátions  $\text{Sn}^{+4}$  está pentacoordenada com os íons  $\text{O}^{2-}$  do plano, enquanto a outra metade está hexacoordenada com os íons  $\text{O}^{2-}$  ligados em ponte. Todos esses íons  $\text{O}^{2-}$  ligados em ponte e mesmo alguns do plano são removíveis [2].

O  $\text{SnO}_2$  é anfótero, dissolvendo-se em álcalis para formar estanato, contendo o íon complexo  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ . A adição de um ácido causa a precipitação de óxido de estanho hidratado – ácido  $\alpha$ -estânico. Ele se dissolve facilmente em ácido mais concentrado, mas pode envelhecer em definitivo para uma forma não-reativa e insolúvel chamada ácido  $\beta$ -estânico. Essa perda de reatividade é atribuída ao crescimento das partículas coloidais [11]. Não há evidências da existência da espécie  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , sendo melhor representada por  $\text{SnO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ , onde  $n$  assume valores próximos de 2. Essa substância ocorre na forma de um gel após secagem a  $110^\circ\text{C}$ . Uma desidratação acima de  $600^\circ\text{C}$  gera o  $\text{SnO}_2$  cristalino [7]. O  $\text{SnO}_2$  é insolúvel em ácidos, exceto na presença de um agente complexante como  $\text{F}^-$  ou  $\text{Cl}^-$  [6]. Nesse caso, pode-se formar, por exemplo, o íon complexo  $\text{SnCl}_6^{2-}$ .

## 2.2. Propriedades do molibdênio e seus óxidos

O estado de oxidação mais estável do molibdênio é o + 6. Existem alguns compostos de molibdênio + 5 estáveis, como por exemplo  $\text{MoF}_5$ , de estrutura tetrâmera [Fig. 3], e  $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ , solúvel em benzeno e solventes orgânicos na forma de  $\text{MoCl}_5$ . Comparando o molibdênio aos outros elementos de seu grupo na Classificação Periódica, o  $\text{Mo}^{+6}$  não é oxidante, ao passo que  $\text{Mo}^{+3}$  é fortemente redutor. O  $\text{MoO}_2$  é preparado por redução do  $\text{MoO}_3$  com hidrogênio. Esse óxido tem cor castanho-violeta e é solúvel em ácidos não-oxidantes, mas se dissolve em  $\text{HNO}_3$ , restituindo o  $\text{MoO}_3$ . O  $\text{MoO}_2$  também tem estrutura análoga ao do rutilo [Fig. 2] [6].



**Fig. 3: Estrutura tetramérica do MoF<sub>5</sub>.**

O MoO<sub>3</sub> é um óxido ácido. É insolúvel em água e é branco, devido ao Mo possuir configuração d<sup>0</sup> (não possuir elétrons responsáveis por transições eletrônicas que resultam em cor). Torna-se amarelo quando aquecido, devido à formação de defeitos na rede cristalina. Ele não é atacado por ácidos, à exceção do HF, mas se dissolve em NaOH, formando o íon tetraédrico discreto MoO<sub>4</sub><sup>-2</sup>. Esse íon pode ser encontrado tanto em solução como em sólidos. O MoO<sub>3</sub> não apresenta propriedades oxidantes e o MoO<sub>4</sub><sup>-2</sup> é um agente oxidante muito fraco [6]. O óxido de molibdênio é o principal componente de catalisadores de oxidação alílica e de álcoois e é componente secundário em outros catalisadores de oxidação, como aqueles usados em desidrogenação de alcenos. Embora em muitos desses catalisadores, o MoO<sub>3</sub> seja usado em complexas misturas catalíticas, em outros, é usado puro [6].

Quando soluções de molibdatos são acidificadas, ocorrem reações de condensação e a formação de uma extensa série de polimolibdatos. Abaixo de pH = 1, ocorre a precipitação do óxido hidratado MoO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O, que é amarelo. Os poliânions contêm unidades octaédricas [MoO<sub>6</sub>], que se ligam umas às outras de várias maneiras. Se todos forem iguais, chamar-se-ão isopoliânions [12].

Os isopoliácidos de molibdênio ainda não são inteiramente compreendidos. Seu estudo é complexo, porque o grau de hidratação e de

protonação das espécies em solução não são conhecidos. O fato de poder ser cristalizado a partir de uma solução não implica, necessariamente, que tal íon tenha a mesma estrutura ou mesmo que esteja presente em solução. O primeiro passo no processo de formação de um isopolimolibdato, à medida que o pH diminui, deve ser o aumento do número de coordenação do molibdênio, de 4 para 6, mediante adição de moléculas de água. O íon molibdato simples ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) existe em  $\text{pH} > 6$ . Se o pH reduzir-se a 6 ou menos ainda, passa a existir o heptamolibdato ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-6}$ ), também chamado paramolibdato. Se o pH diminuir até a faixa de 1,5 – 2,9, forma-se o octamolibdato ( $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{-4}$ ), e em  $\text{pH} < 1$  forma-se o íon molibdenil ( $\text{MoO}_2^+$ ) e o óxido  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A estrutura dos íons heptamolibdato e octamolibdato foram confirmadas por estudos de cristalografia de raios-X de seus sais [6, 13]. Na Figura 4, são mostrados alguns isopolimolibdatos.

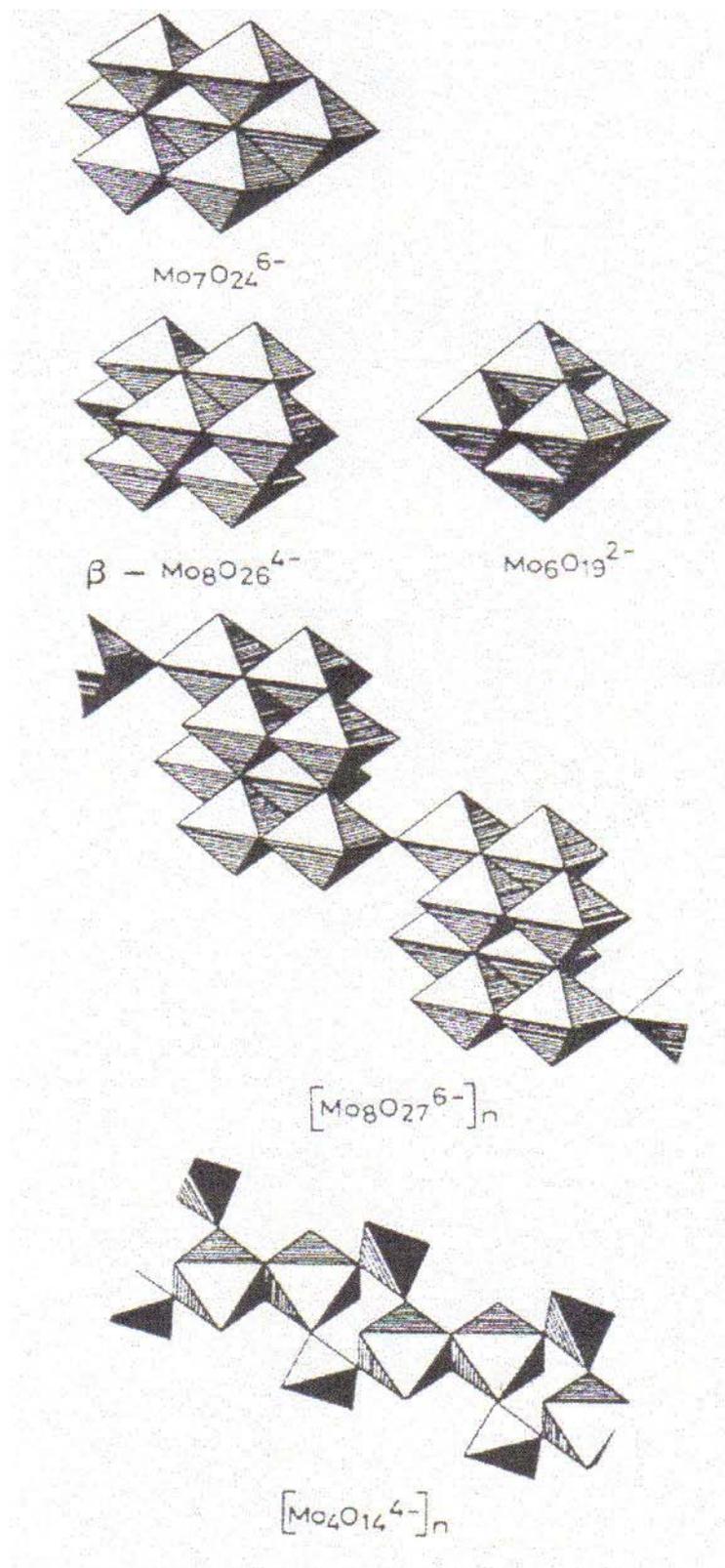


Fig. 4: Alguns polimolibdatos. (K.-H. Tytko e O. Glemser, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1976, 19, 239.)

### 2.3. Catalisadores à base de molibdênio e suas propriedades

Os catalisadores de molibdênio suportados em SnO<sub>2</sub> (Mo-SnO<sub>2</sub>) podem ser preparados por impregnação de um sal de molibdênio sobre óxido de estanho ou um hidrato de SnO<sub>2</sub> (ácido estânico – H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>) [3]. Outra possibilidade é a coprecipitação de sais de estanho e molibdênio. O processo de coprecipitação permite duas variantes. No primeiro caso, adiciona-se amônia a uma solução de heptamolibdato de amônio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>] e cloreto estânico (SnCl<sub>4</sub>). Durante a precipitação do SnO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O observa-se um aumento gradativo do pH da suspensão formada. O segundo procedimento, usado na preparação dos catalisadores deste trabalho, envolve a adição lenta e simultânea de soluções isoladas de SnCl<sub>4</sub> e NH<sub>4</sub>OH à solução de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>, cujo pH é mantido em 10 durante a adição [14].

As pesquisas com a preparação de catalisadores de Mo-SnO<sub>2</sub> por impregnação e por coprecipitação indicaram a existência de três estruturas possíveis, com sítios diferentes na superfície: molibdatos tetraédricos, originados preferencialmente em catalisadores obtidos por coprecipitação e baixas concentrações de molibdênio; polimolibdatos, obtidos a partir de impregnações (e mesmo coprecipitações), com maiores teores de molibdênio; e MoO<sub>3</sub>, obtido por impregnações com altas concentrações de molibdênio [3]. Algumas publicações [8, 14, 15] mostraram também que o método e as condições de preparação do sistema Mo-SnO<sub>2</sub> têm um papel relevante na definição das espécies de molibdênio, na morfologia do catalisador e, conseqüentemente, no seu comportamento catalítico. Foi observado que sistemas preparados pela precipitação do SnO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O na presença da solução de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> são muito mais ativos, por formarem preferencialmente as espécies tetraédricas. Aqueles obtidos por impregnação de precursores de Mo sobre SnO<sub>2</sub> ou sobre SnO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O, e que formam polimolibdatos, são menos ativos. A literatura referente a catalisadores de molibdênio suportados cita ainda a presença de MoO<sub>3</sub> e até de espécies diméricas associadas à sílica, quando esta é utilizada como suporte [1].

Nos catalisadores de Mo-SnO<sub>2</sub> obtidos por coprecipitação, o modelo proposto é o de partículas formadas pela aglomeração de cristais de SnO<sub>2</sub> agregados por polimolibdatos. Através de difração de raios-X, os materiais produzidos por impregnação demonstraram maior cristalinidade, enquanto que aqueles produzidos por coprecipitação evidenciaram estrutura quase vítrea. Os resultados de Gonçalves *et al.* [3] e Herrman *et al.* [15] também indicaram que a espécie tetraédrica isolada e dispersa é a mais abundante até uma concentração nominal de molibdênio de cerca de 10 % em massa. Essa espécie está ancorada na superfície do SnO<sub>2</sub> como consequência da reação do sal precursor de molibdênio com as hidroxilas básicas superficiais provenientes do ácido estânico. Essa idéia é coerente com resultados anunciados por Okamoto e Imanaka [16], que demonstraram a existência de tais espécies em Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como consequência da reação do sal precursor de molibdênio com as hidroxilas superficiais básicas da alumina.

Foi verificado que os polimolibdatos inibem a sinterização de cristais de SnO<sub>2</sub> durante a calcinação, no método de coprecipitação, resultando em sistemas com altas áreas específicas. As espécies poliméricas presentes nesses preparados encontram-se relativamente encobertas pelas partículas de SnO<sub>2</sub>. Já em concentrações elevadas de molibdênio, os polimolibdatos seriam maioria até na superfície, ocasionando diminuição de atividade catalítica [15, 17].

## **2.4. Performance de catalisadores de molibdênio suportados**

A produção de ácido acético (ácido etanóico – CH<sub>3</sub>COOH) a partir de etanol é um processo industrial conhecido há muitos anos. O ácido acético é utilizado pela indústria como matéria-prima para a produção de acetato de polivinila (PVA), aceto-ésteres, acetanilida, acetato de celulose, assim como o ácido cloroacético, importante intermediário em

sínteses orgânicas [1, 18], sendo também empregado como solvente. O processo clássico envolve a desidrogenação do etanol a acetaldeído ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ), em fase gasosa, sobre catalisadores de cobre. Depois segue-se a oxidação do aldeído a ácido acético, catalisada por complexos de manganês, em fase líquida [17]. É um processo caro, pois utiliza dois reatores, um de desidrogenação e outro de oxidação, e também catalisadores de desidrogenação, que desativam após algum tempo de uso. Além disso, ainda é preciso evitar-se os problemas ambientais de despejo, geralmente provocados por sistemas homogêneos. Atualmente o ácido acético é produzido a partir do gás natural, via carbonilação do metanol, ainda utilizando catálise homogênea e sistemas de alta pressão. Porém, a síntese a partir do etanol continua a ser bastante atraente, devido ao fato de utilizar matéria-prima renovável. Medeiros *et al.* [17] apontaram a viabilidade técnica da obtenção de ácido acético a partir de etanol num único estágio, usando catalisadores de paládio suportados em alumina ( $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ ).

Outro processo também antigo é a síntese de formaldeído (metanal – $\text{HCHO}$ ). Desde a sua descoberta, na segunda metade do século 19, como um produto da oxidação do metanol, o formaldeído tem sido alvo de crescente interesse da indústria química. Além de sua aplicação em solução aquosa, como conservante de peças anatômicas e de organismos em geral (formol ou formalina), devido à sua ação desinfetante, o formaldeído é usado como substância auxiliar na indústria de têxteis, peles, couro, papel e madeira, e, sobretudo, na produção de resinas fenólicas, uréia e etc. A síntese direta de formaldeído a partir de metano pela oxidação com  $\text{O}_2$  conduz a um baixíssimo rendimento, por conta da subsequente decomposição ou mesmo combustão da molécula. Muitos estudos conduziram a rendimentos abaixo de 5 %, enquanto outros mais recentes relataram rendimentos em torno de 18 % [19]. Somente 8 % da produção mundial de formaldeído ocorre assim. Os outros 92 % partem da desidrogenação oxidativa do metanol (obtido, por sua vez, a partir do gás de síntese) [19]. O metanol passa por um catalisador de desidrogenação e por um de oxidação. A prata, por exemplo, nas formas pura e suportada (com alumina de baixa área ou com alumino-silicatos), é normalmente

empregada para a desidrogenação [20]; já o molibdato de ferro tem sido usado para o processo de oxidação [4].

A síntese de formaldeído a partir de metóxi-metano (ou dimetil-éter, DME) aparece como uma alternativa relativamente recente, embora extremamente promissora, do ponto de vista reacional e principalmente econômico. O DME é produzido atualmente na indústria em escala reduzida, visando seu uso como propelente de aerossóis, utilizados nas indústrias de fármacos e cosmética. Recentemente, porém, a produção de DME a partir do gás natural, visando seu uso como combustível, vem sendo considerada em diversos países, notadamente Japão, China, Índia e Brasil. Isso resultaria em um aumento sensível de sua escala de produção e conseqüente baixa de seus valores de comercialização, viabilizando uma gama de aplicações para essa substância como insumo da indústria petroquímica, por exemplo, a geração de formaldeído.

Tanto para a síntese de ácido acético a partir de etanol, como para a síntese de formaldeído a partir de metanol e/ou DME, estudos demonstraram a vantagem da utilização de catalisadores de Mo-SnO<sub>2</sub> em relação aos tradicionais citados anteriormente. Comparando-se catalisadores de molibdênio preparados com diversos suportes (entre eles TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>), verificou-se que Mo-SnO<sub>2</sub> foi o que mais se destacou, apresentando grande atividade na desidrogenação oxidativa do álcool. De fato, catalisadores de Mo-SnO<sub>2</sub> têm apresentado grande eficiência na oxidação de álcoois a aldeídos, hidrocarbonetos insaturados, ésteres e ácidos. Em testes catalíticos realizados com etanol, o Mo-SnO<sub>2</sub> apresentou uma seletividade a acetaldeído da ordem de 75 %, trabalhando a 150° C. Outros compostos também foram detectados, como acetato de metila e etila, etóxi-etano, etileno, acroleína, furano e formiato de etila [4]. A obtenção desses subprodutos é atribuída à natureza ácido-básica do catalisador.

Espécies MoO<sub>x</sub> dispersas em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> catalisam a reação de conversão do DME a formaldeído com alta seletividade (80-98 %) em baixas temperaturas (227-327 °C). A reação parece ocorrer via um ciclo redox, envolvendo radicais metóxi intermediários e a habilidade da ligação Mo=O em deslocar densidades eletrônicas em estados transientes de ruptura da ligação C-H, com subseqüente transferência do hidrogênio [4].

Estudos preliminares [19] indicaram o  $\text{MoO}_x$  e o  $\text{VO}_x$  como as espécies mais ativas para a transformação do DME em formaldeído. Em trabalho posterior, Liu *et al.* [21], trabalhando com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  como suportes para  $\text{MoO}_x$ , mostraram que a seletividade da reação de conversão do DME a formaldeído a 180-280° C cresce com o aumento da densidade superficial do  $\text{MoO}_x$ , não importando o suporte utilizado. Esse aumento de densidade leva à oligomerização das espécies dispersas de  $\text{MoO}_x$  e produz monocamadas bidimensionais. Com valores de densidade superficial entre 6-7  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ , começa a haver formação de *clusters* de  $\text{MoO}_3$ , tornando os  $\text{MoO}_x$  antes ativos, agora inacessíveis. Após a aglomeração, a taxa cai a um valor limite que dependerá do suporte utilizado. O  $\text{SnO}_2$  apresentou o melhor desempenho como suporte, seguido pela alumina. Sendo assim, deduz-se a forte influência do tipo de ligação efetuada pelos polimolibdatos com os suportes em geral e com o  $\text{SnO}_2$  em particular.

A estrutura de espécies  $\text{MoO}_x$  dispersas sobre zircônia, por exemplo, depende fortemente da densidade superficial de molibdênio e da temperatura do tratamento térmico prévio, mas não da composição do sal precursor ou do pH da solução de impregnação. Polimolibdatos bidimensionais podem ser formados em amostras nas quais a densidade superficial de molibdênio seja um pouco menor que 5  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ . A monocamada de polimolibdatos é prevista para densidades superficiais de 5  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  e, acima disto, o tipo de  $\text{MoO}_x$  formado dependerá fortemente da temperatura de calcinação do catalisador [22]. Temperaturas abaixo de 500° C levam à formação de  $\text{MoO}_3$  a partir de  $\text{MoO}_x$ . Temperaturas acima de 500° C levam à formação de  $\text{ZrMo}_2\text{O}_8$ , por reação entre  $\text{MoO}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ .

Dados espectroscópicos e catalíticos mostraram que o  $\text{MoO}_x$  e o  $\text{ZrMo}_2\text{O}_8$  são ativos na desidrogenação oxidativa do propano [22]. Fracas ligações  $\text{Mo}=\text{O}$  levam a altas atividades catalíticas, porque facilitam a etapa determinante de ruptura da ligação  $\text{C}-\text{H}$ , que precisa de oxigênios da rede. A formação de ligações  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Zr}$  é indesejável porque, uma vez expostas à superfície, não permitem a rápida dessorção do produto de oxidação (pois o intermediário liga-se ao Mo ou ao Zr mais efetivamente). Sendo assim, o

intermediário acaba por se reoxidar com o oxigênio ligado em ponte na rede, conduzindo à formação de  $\text{CO}_x$  a partir do propano.

O DME reage para produzir formaldeído entre 227-327° C em  $\text{MoO}_x\text{-ZrO}_2$  em uma ampla faixa de densidades superficiais de molibdênio (0,5-5,1  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ ) e espécies (monômeros, oligômeros,  $\text{MoO}_3$  e mesmo  $\text{ZrMo}_2\text{O}_8$ ). As taxas de reação assinaladas por Liu e Iglesia [19] crescem com o aumento das densidades superficiais da espécie  $\text{MoO}_x$ , inclusive com a formação dos *clusters* de  $\text{MoO}_3$ . A taxa de reação de DME diminui após a densidade superficial em molibdênio atingir 6,4 átomos/ $\text{nm}^2$ , permanecendo num valor constante em densidades acima de 10 átomos/ $\text{nm}^2$ .

A performance catalítica desses materiais não tem sido apenas correlacionada ao método de preparação ou à concentração de molibdênio superficial. A interação entre o  $\text{MoO}_3$  superficial e o suporte pode ser encarada como uma reação ácido-base. Na ausência de água, a sílica é neutra, enquanto alumina e titânia, por exemplo, são anfóteras. Em condições secas, a ordem de basicidade superficial é:  $\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2$ . O  $\text{MoO}_3$  apresenta baixa acidez e sua interação com os suportes deverá aumentar com a crescente basicidade dos mesmos [23].

Quanto à estrutura da espécie  $\text{MoO}_x$  nos diversos suportes, existem algumas diferenças, derivadas da própria interação da espécie com os mesmos.  $\text{MoO}_x$  disperso em alumina ou titânia tem a mesma estrutura de ligação com o suporte. Na ausência de água, ele consiste de espécies monoméricas  $\text{O}=\text{MoO}_4$  com uma só ligação dupla  $\text{Mo}=\text{O}$  e 4 ligações  $\text{Mo}-\text{O}$  com a superfície, sendo uma possível ligação  $\text{Mo}\cdots\cdots\text{O}$  oposta à dupla ligação. Se for introduzido vapor d'água, formam-se espécies dioxo, com duas ligações  $\text{Mo}=\text{O}$  e duas ligações  $\text{Mo}-\text{O}$  à superfície [23]. Conforme já mencionado, e segundo um estudo prévio [21] com uma série de amostras  $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ , a interação entre essas duas substâncias mostrou ser fraca. Em baixos teores de molibdênio, a espécie superficial predominante é  $\text{MoO}_4$ , com duas ligações duplas  $\text{Mo}=\text{O}$  e duas ligações  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Si}$ . Quando a interação é fraca, como no caso da sílica, somente duas ligações à unidade molibdato são formadas e passa a existir uma estrutura dioxo; quando a interação é forte, como no caso de alumina e titânia, que são

suportes mais básicos, uma estrutura monoxo é formada e mais quatro ligações Mo—O à superfície tomam lugar.

Moro-oka [9] relacionou a atividade de oxidação seletiva às propriedades ácidas do catalisador. Também Niwa e Igarashi [24] afirmaram que a acidez desempenha um importante papel e, da mesma forma, sugeriram a existência de sítios ácidos de Brønsted na superfície do catalisador de Mo-SnO<sub>2</sub>. Daturi e Appel [25] mostraram também que, para baixas concentrações de molibdênio (em torno de 10 %), a acidez do sistema Mo-SnO<sub>2</sub> está relacionada às propriedades ácidas do SnO<sub>2</sub>. De fato, esses autores observaram que o catalisador contendo espécies de molibdênio isoladas, com coordenação tetragonal, apresentavam exclusivamente sítios ácidos de Lewis relativos ao SnO<sub>2</sub>. A questão da acidez será discutida em detalhes mais adiante.

Niwa *et al.* [24], estudando a oxidação do metanol, obtiveram a seguinte seqüência de atividade para os diversos catalisadores de molibdênio suportados: Mo-SnO<sub>2</sub> > Mo-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Mo-ZrO<sub>2</sub> > Mo-TiO<sub>2</sub> > Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mais recentemente, Liu *et al.* [4, 19, 21] mostraram que o sistema Mo-SnO<sub>2</sub> é extremamente ativo na oxidação do DME, embora seja menos seletivo para formaldeído do que o sistema Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Estudos relativos aos sistemas Sb-SnO<sub>2</sub> na reação de oxidação seletiva do propeno mostraram que o antimônio pode se dissolver com facilidade na estrutura do SnO<sub>2</sub>, devido aos raios de Sn e Sb serem similares. Volta *et al.* [15] propuseram que a fase ativa desse sistema seriam cristais de Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> suportados na solução sólida Sn(Sb)O<sub>2</sub>. Okamoto *et al.* [16], ao estudarem a desidrogenação oxidativa do sec-butanol para sistemas com baixíssimas concentrações de molibdênio (< 0,5%), associaram a atividade catalítica apresentada a uma possível dissolução de cátions Mo<sup>+6</sup> na rede de SnO<sub>2</sub>, mesmo gerando um desbalanceamento de cargas. Também Montgolfier *et al.* [3] propuseram a dissolução de cátions molibdênio (Mo<sup>+5</sup>) como possibilidade concreta, baseando-se em medidas de ressonância paramagnética de elétrons (EPR).

Por outro lado, Zhang *et al.* e Hangchun e Wachs [1, 4], estudando a desidrogenação oxidativa do álcool, utilizando molibdênio suportado em diferentes óxidos, defenderam que a atividade do catalisador

depende, acima de tudo, do grau de redutibilidade do suporte, interpretado como estados eletrônicos disponíveis no complexo intermediário formado na superfície. Esta idéia é compartilhada por Gonçalves *et al.* [3]. Nesse contexto, a espécie tetraédrica é, segundo trabalhos anteriores, até dez vezes mais ativa na oxidação de etanol, por exemplo, que os polimolibdatos [15]. Ela é a mais ativa porque é a que mantém uma maior interação com o suporte. Vale destacar que os autores sugerem que apenas os átomos de oxigênio ligados ao molibdênio (Mo=O) dos catalisadores Mo-SnO<sub>2</sub> estão envolvidos na etapa mais importante e limitante do processo, qual seja, a retirada do hidrogênio dos radicais alcóxi adsorvidos.

A desidrogenação oxidativa de álcoois ocorre através de um intermediário alcóxi, que é transformado em aldeído. A ligação Mo=O é responsável pela adsorção do alcóxi [23]. Sítios moderadamente ácidos ou básicos participam na reação, primeiro na adsorção de etanol e depois na abstração do próton. É possível identificar dois tipos de radicais alcóxi: um está ancorado nos sítios molibdenil, pela ruptura parcial de ligações Mo=O e o outro substituindo hidroxilas que estavam coordenadas ao estanho [25]. No primeiro sítio ocorrerá a oxidação do etanol e no último formar-se-ão subprodutos da oxidação.

## 2.5. Efeito da adição de água aos catalisadores Mo-SnO<sub>2</sub>

Allakhverdova *et al.* [3] demonstraram a possibilidade da obtenção de ácido acético, numa única etapa e com alto rendimento, usando catalisadores Mo-SnO<sub>2</sub> em presença de vapor d'água. O papel da água na oxidação do etanol a ácido acético nesses catalisadores também foi estudado por Medeiros *et al.* [17] mediante teste catalítico e espectroscopia

no infravermelho das espécies adsorvidas. Foi observado um comportamento típico de reação em série, envolvendo oxidação de etanol a acetaldeído e depois a ácido acético e  $\text{CO}_2$ . A adição de água à corrente de alimentação do teste catalítico diminuiu a taxa de oxidação e aumentou significativamente a seletividade a ácido acético, contribuindo fortemente também para a diminuição do número de subprodutos. As análises de infravermelho mostraram que a água promoveu a dessorção de etanol e dos carboxilatos, presentes como espécies em ponte e monodentadas. Os efeitos causados pela água estão ligados à competição desta substância com o etanol pelos mesmos sítios de adsorção. Segundo Holstein *et al.* [14], a água interfere desfavoravelmente na oxidação do metanol a formaldeído sobre catalisadores de Fe-Mo,  $[\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3]$ , pois compete com o metanol pelos mesmos sítios, adsorvendo-se dissociativamente ao catalisador. Morooka *et al.* [9], estudando a oxidação de propeno pelo oxigênio molecular em presença de catalisadores de Mo-SnO<sub>2</sub>, mostrou que a água altera a seletividade à acetona da reação.

## 2.6. Efeito da adição de lantanídeos aos catalisadores Mo-SnO<sub>2</sub>

Alguns trabalhos [8, 14, 26] sugerem que a adição de lantanídeos, particularmente o cério, a catalisadores Mo-SnO<sub>2</sub> pode aumentar o rendimento em ácido acético nas reações de oxidação do etanol. Gonçalves *et al.* [26], em trabalho realizado com catalisadores de Mo-SnO<sub>2</sub> impregnados com cério, afirmaram que as propriedades texturais do catalisador se modificam, já que o metal interfere na precipitação do óxido de estanho, independente de sua concentração. O mecanismo de promoção realizado pelo cério, ou qualquer outra terra-rara, não está, ainda, completamente elucidado, mas supõe-se que esteja relacionado ao aumento da formação de espécies isoladas de molibdênio e/ou ao aumento da basicidade do próprio catalisador. Em trabalho realizado por Medeiros e Appel [8], no qual se introduziu o cério no processo de coprecipitação, (Ce-Mo-SnO<sub>2</sub>), mostrou-se que uma pequena diferença de procedimento de

preparação, ou seja, a manutenção de um mesmo valor de pH ou não, pode torná-lo um veneno no primeiro caso, ou um promotor catalítico no segundo.

## 2.7. Acidez e basicidade em catalisadores Mo-SnO<sub>2</sub>

De acordo com o conceito de eletronegatividade criado por Sanderson, os óxidos de metais com altos graus de oxidação caracterizam-se por apresentarem uma forte ligação covalente M–O. Segundo esse enfoque, uma vez ligados, dois átomos tendem a equalizar suas eletronegatividades até um valor intermediário, independente de suas tendências quando separados. Portanto, esses óxidos deveriam mostrar pouca ou nenhuma basicidade [27]. Entretanto, os cátions tendem a se associar mais uma vez aos íons óxido, dando origem a duplas ligações metal-oxigênio (como em vanadil, wolframil, molibdenil), cuja coordenação torna-se bastante versátil. Assim, a despeito das ligações covalentes metal-oxigênio, uma forte acidez de Lewis pode aparecer. Atraídas pela acidez de Lewis, hidroxilas eventuais podem ligar-se covalentemente aos metais da rede e a sua carga ser deslocalizada em função dessa plasticidade de coordenação, liberando o cátion hidrogênio, e gerando desde mediana até forte acidez de Brønsted. Além disso, podem preexistir hidroxilas superficiais básicas no sólido em questão [28].

A extensa literatura sobre propriedades ácido-base de superfícies de óxidos policristalinos refere-se quase exclusivamente à acidez de Brønsted [2], ou seja, à disponibilidade de íons H<sup>+</sup> provenientes da água e de grupos hidroxila (OH<sup>-</sup>) já adsorvidos na superfície. A comparação entre o comportamento de diferentes óxidos pode ser feita baseada em critérios eletrostáticos e de modelos de ligação química. Não se deve esperar que essas correlações possam ser diretamente aplicáveis à acidez-basicidade de Lewis em superfícies, embora elas possam predizer qualitativamente resultados análogos.

Walling [29] descreveu a força ácida de Lewis de um catalisador como sua capacidade em converter um reagente básico em seu conjugado ácido, através da transferência de um par de elétrons do mesmo para o catalisador. Inversamente, a basicidade de Lewis de um catalisador seria sua capacidade de converter um reagente ácido em seu conjugado básico pela doação de um par eletrônico ao reagente.

A acidez de Lewis depende da existência de cátions metálicos expostos na superfície, tendo orbitais vazios e cargas positivas, que possam interagir com os orbitais cheios e/ou cargas negativas ou dipólos de moléculas doadoras. Nos casos onde tais superfícies quimissorvem moléculas básicas, deve-se suspeitar de algum distúrbio ou remoção de oxigênio superficial geradores de exposição do cátion.

Em superfícies onde os íons metálicos estão expostos, a força da acidez de Lewis dependerá de fatores como carga do íon, grau de insaturação coordenativa e a disponibilidade de orbitais vazios ou *bandgaps*. As estáveis superfícies de óxidos de metais alcalino-terrosos demonstram pouquíssima acidez de Lewis, devido à carga relativamente baixa e também a seu grande *bandgap*. Esta última razão significa que, apesar de encontrar-se orbitais vazios na superfície desses óxidos, eles são tão energéticos, que um doador não pode fixar pares eletrônicos nos mesmos. Uma acidez maior é esperada em materiais com cátions de maiores cargas, como  $\text{TiO}_2$ , e também com íons de metais de pós-transição, como  $\text{ZnO}$ , onde o *bandgap* é menor e a ligação com os orbitais vazios 4s ou 4p do zinco é possível.

O  $\text{SnO}_2$  parece ser um tanto peculiar sobre esses aspectos. Ele apresenta acidez de Lewis, apesar de isso não ser esperado. Como naturalmente apresenta estrutura cristalina semelhante ao rutilo [2], seu recobrimento de oxigênios superficiais é completo porque a estrutura superficial do rutilo não é plana, mas forma pregas, com íons  $\text{O}^{2-}$  em ponte, tornando os cátions um tanto inacessíveis. No caso do rutilo, a remoção de qualquer um desses oxigênios é difícil, podendo provocar desarranjos na rede, conforme já citado neste trabalho (Fig. 2). O  $\text{SnO}_2$  tem

seus oxigênios facilmente removíveis, devido ao tamanho do estanho ser vantajado em relação ao titânio. Outro problema surge então: quando ocorre a remoção do oxigênio, o cátion estanho exposto tem carga parcial  $+2$  ( $\text{Sn}^{+2}$ ), mas possui também um par de elétrons no orbital 5s, que poderia causar transtornos à recepção de um novo par. De fato, não só ocorre a interação com a água, por exemplo, como também aumenta a condutividade elétrica na superfície do óxido [13]. Uma tentativa de explicação para isso é que a água talvez promova a formação e deslocamento de espécies como  $\text{O}_2^-$ . Talvez também, ela desloque os elétrons para a banda de condução [2].

A basicidade de Lewis em superfícies de óxidos metálicos é relacionada à disponibilidade de um par de elétrons 2p associados com íons  $\text{O}^{2-}$ . Mais uma vez, a coordenação desempenha um papel importante. Entretanto, a carga do cátion metálico deverá, agora, ter uma influência inversa à esperada no comportamento ácido. Cátions com cargas pequenas e grandes raios levarão a fracas ligações com os íons  $\text{O}^{2-}$  e, portanto, eles serão mais básicos. Por isso a grande facilidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  pelos óxidos alcalinos e alcalino-terrosos e a maior dificuldade de adsorção dessa molécula pelos óxidos de metais de transição.

Esses argumentos mostram que, não somente o composto, mas também a superfície cristalina em consideração, são importantes no julgamento das propriedades ácido-básicas. Os defeitos cristalinos são freqüentemente cruciais, até mesmo em superfícies supostamente sem defeitos. Defeitos superficiais criam sítios onde os íons envolventes têm baixa coordenação, e, portanto, podem ser mais ativos como centros ácidos ou básicos. A água não é adsorvida apreciavelmente em  $\text{TiO}_2$  estequiométrico, porém quimissorve dissociativamente em  $\text{TiO}_2$  após pré-tratamento de redução, no qual são gerados defeitos em sua superfície [2].

Davydov [30] estudou o sistema  $\text{Mo-SnO}_2$  utilizando a adsorção de  $\text{NH}_3$  acompanhada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e identificou dois tipos de sítios ácidos de Lewis, sendo que um deles poderia ser associado ao  $\text{Sn}^{+4}$ , e o outro, ao  $\text{Mo}^{+6}$ . Esse autor também assinalou a existência de sítios ácidos de Brønsted, verificando que eles apresentavam maior força ácida à medida que a concentração de

molibdênio aumentava. Similarmente, Niwa e Igarashi [24], empregando a técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD de  $\text{NH}_3$ ), verificaram que o aumento da concentração de molibdênio nesses sistemas resulta no incremento de sítios ácidos de Brönsted.

Existem duas explicações possíveis para a geração de sítios ácidos na superfície de catalisadores de óxido de molibdênio suportados. Eles poderiam ser criados a partir da redução da ligação  $\text{Mo}^{+6}=\text{O}$  a  $\text{Mo}^{+5}-\text{OH}$ . Já existem trabalhos de Niwa et al. [24] correlacionando a existência e evolução numérica de cátions  $\text{Mo}^{+5}$  e a atividade catalítica em  $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$ . Outra proposta é a formação de *clusters* aniônicos de molibdênio superficiais. Neste caso, alguns prótons poderiam se formar para compensar a carga do ânion.

A geração de sítios ácidos é fortemente relacionada à temperatura de calcinação do óxido de estanho, pois esta determina a quantidade de hidroxilas superficiais que o sólido terá. Assim, as hidroxilas formadas determinarão também a quantidade de sítios ácidos do catalisador impregnado. A reação de oxidação do metanol é uma maneira de averiguar essa relação, uma vez que o metanol é adsorvido fortemente sobre  $\text{SnO}_2$  e também sobre  $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$ , quando calcinados a altas temperaturas, formando-se como produto somente  $\text{CO}_2$ . Por outro lado, metanol é adsorvido fracamente pelos mesmos sólidos quando calcinados em temperaturas mais baixas, produzindo formaldeído como produto. Temperaturas abaixo de  $700^\circ\text{C}$  devem produzir maior quantidade de sítios de Brönsted, formados pelos radicais molibdenil ( $\text{Mo}=\text{O}$ ), importantes na formação de radicais metóxi, precursores do formaldeído [24].

Moro-oka [9] demonstrou que as propriedades ácidas exercem papel importante na oxidação catalítica de hidrocarbonetos. Durante a investigação da oxidação seletiva de alcenos de baixo peso molecular, foi evidenciado o envolvimento direto de sítios ácidos na principal rota de oxidação desses compostos sobre catalisadores óxidos de molibdênio suportados. Os alcenos são primeiro hidratados a álcoois sobre o sítio ácido e depois desidrogenados a cetonas, onde o oxigênio vem da própria água de hidratação. O trabalho de Moro-oka foi realizado com catalisadores de  $\text{MoO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$ . A reação utilizada para tal verificação foi a

oxidação seletiva do propeno e ocorreu na faixa de 130-270° C, com 80 % de conversão.

O mecanismo é válido também para  $\alpha$ -olefinas de maiores pesos moleculares, como 1-buteno ou 1-penteno, oxidando-se a 2-butanona e 2-pentanona, respectivamente. Vários sistemas catalíticos foram testados como suportes para  $\text{MoO}_3$ , incluindo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{CuO}$ . Porém, os que se destacaram na produção de cetonas foram  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{SnO}_2$ . Inclusive, a atividade catalítica diminuiu bastante com a utilização de  $\text{WO}_3$  e  $\text{U}_3\text{O}_8$  como suportes.

Seyama *et al.* [9] concluíram que a seletividade da oxidação de propeno sobre  $\text{SnO}_2$  é grandemente afetada pela acidez do catalisador e a adição de  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{P}_2\text{O}_5$  pode levar a reação a dois caminhos opostos. A adição de  $\text{Na}_2\text{O}$  leva à dimerização do propeno e posterior ciclização, resultando em benzeno. Pelo contrário, a adição de  $\text{P}_2\text{O}_5$  conduz à formação de acroleína. Isto sugere que a definição do rumo final da reação de oxidação depende do estado eletrônico do intermediário alílico, que na verdade reflete a acidez ou basicidade do próprio catalisador ou mistura catalítica. No caso da impregnação por  $\text{P}_2\text{O}_5$ , forma-se um intermediário  $\pi$ -alílico que demanda densidade eletrônica para o(s) metal(is) do catalisador, tornando-se mais catiônico e favorecendo o ataque nucleofílico da água. Essa reação produz acroleína, por formar-se um alil-alcóxido intermediário. No caso do catalisador impregnado com  $\text{Na}_2\text{O}$ , forma-se um intermediário  $\pi$ -alílico neutro a partir do propeno, produzindo 1,5-hexadieno, o qual é depois desidrogenado e ciclizado a benzeno.

Assim, embora estejam disponibilizadas muitas informações sobre as propriedades ácido-básicas do sistema  $\text{Mo-SnO}_2$ , as mesmas não se encontram correlacionadas com as diferentes espécies de molibdênio presentes. Da mesma forma, apesar da reconhecida influência dessas propriedades no comportamento catalítico do sistema  $\text{Mo-SnO}_2$ , também não se conhecem procedimentos que possibilitem atuar sobre as mesmas. A seletividade em acetaldeído, por exemplo, a partir de etanol, poderia aumentar bastante, se a acidez da superfície desse catalisador pudesse ser amenizada. A carbonila do acetaldeído se formaria mais facilmente se a ruptura do hidrogênio do álcool pudesse ser compensada com densidade

eletrônica vinda de uma superfície mais básica do catalisador. Nesse caso, a cisão heterolítica do grupamento O–H do álcool seria facilitada e o cátion  $H^+$  formado rapidamente se associaria com hidroxilas superficiais básicas. Sendo assim, o oxigênio carregado do etóxi formaria a carbonila, liberando mais um hidrogênio, antes ligado ao carbono. Como isso não ocorre rapidamente, abre possibilidades para subprodutos, em geral formados por associações de moléculas presentes no meio reacional e que também se ligam à superfície ácida, perdendo suas hidroxilas. Assim se explica a formação de acetato de metila, acetato de etila, etóxi-etano e formiato de etila durante a síntese do acetaldeído. Uma outra possibilidade, que também ocorre de fato, é a formação de insaturação na molécula, pela dificuldade da superfície em receber o próton, como é o caso dos subprodutos etileno e acroleína, citados no início do capítulo. Até mesmo um produto cíclico, como o furano, foi também detectado nessa síntese [4].

O problema da acidez também é importante na produção de formaldeído a partir de DME. Liu et al. [21] citam uma seletividade de 98 % para essa reação em  $MoO_x-Al_2O_3$ , de 88 % em  $MoO_x-SnO_2$  e de 81,8 % em  $MoO_x-ZrO_2$ , em igualdade de densidades superficiais para molibdênio (11,3-12,6 Mo/nm<sup>2</sup>). Ora, se as densidades superficiais em Mo são iguais, a maior ou menor seletividade em formaldeído pode ser atribuída à acidez do suporte. A alumina é o suporte mais básico dos citados, e o  $ZrO_2$ , é o mais ácido, pois o cátion zircônio conjuga dois fatores: raio pequeno e grande carga, polarizando mais a ligação com os oxigênios da rede e deixando-os menos disponíveis eletronicamente [2]. Sendo assim, nessa síntese, podem formar-se também formiato de metila, dimetóxi-metano e mesmo dióxido de carbono.

## 2.8. Objetivo

O objetivo deste trabalho é, portanto, com base nas informações preexistentes na literatura, estudar as propriedades físico-químicas relacionadas a catalisadores de molibdênio suportados em óxido de

estanho ( $\text{Mo-SnO}_2$ ), em diferentes concentrações em massa de molibdênio, e verificar a alteração dessas propriedades com a impregnação com sódio. Avaliar de que maneira esse cátion metálico alcalino interage com a superfície do catalisador e quais as modificações de natureza morfológica, de espécies e ácido-básicas são impostas por tal impregnação.