

## 3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 3.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Foram sintetizados dois óxidos mistos de estanho e molibdênio por coprecipitação, com dois diferentes teores em massa de molibdênio elementar, quais sejam, 5,5 % e 14,5 %. Para cada uma das concentrações de molibdênio estudadas foram necessárias duas preparações de 6 g de catalisador.

As duas preparações correspondentes ao mesmo teor de molibdênio foram então misturadas e homogeneizadas. A homogeneização consistiu em uma trituração conjunta das duas amostras obtidas. Após isso, elas foram redivididas igualmente em duas partes, para que uma delas recebesse 1 % de sódio em massa, pela técnica de impregnação a seco. Portanto, ao final das preparações, ficou-se com duas porções de 5,5 % de Mo, uma das quais impregnada com sódio. Identicamente, obteve-se duas porções de 14,5 % em molibdênio, uma delas com sódio.

#### 3.1.1. Procedimento para a síntese dos catalisadores

Pesou-se 0,4409 g e 0,4413 g de heptamolibdato de amônio [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O – Grupo Química] para a primeira e segunda etapas de preparação do catalisador 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub>, respectivamente. Dissolveu-se o heptamolibdato de amônio pesado em 70 mL de água destilada com o auxílio de um aparelho de ultra-som, devido a certa dificuldade de dissolução do sal. A seguir, dissolveu-se aproximadamente 4,5 mL de cloreto estânico [SnCl<sub>4</sub> – Aldrich] em 40 mL de água e elevou-se o volume a 80 mL. Com o objetivo de alcalinizar o meio, permitindo a decomposição do íon heptamolibdato [12, 13], gotejou-se solução aquosa de hidróxido de amônio P.A. (15,1 M, Vetec) na solução de heptamolibdato até estabilização do pH em 10,00 ± 0,01. O valor do pH foi obtido e controlado mediante o uso de um potenciômetro DMPH-2 da Divimed.

A coprecipitação de cátions molibdênio e de dióxido de estanho por hidrólise alcalina [6] ocorreu mediante gotejamento simultâneo da solução de cloreto estânico e da solução de hidróxido de amônio sobre a solução de heptamolibdato inicial, sob agitação contínua (com um agitador magnético) e manutenção de pH em  $10,00 \pm 0,05$ . Após adição de toda a solução de cloreto estânico, levou-se a suspensão leitosa resultante ao rota-vapor (IKA-WERK 240 rpm /60°– 70°/ 730 mmHg), a fim de retirar-se o excesso de água e amônia remanescentes.

A amostra ainda leitosa foi transferida do rota-vapor para uma placa de Petri, e passou 48 horas na estufa a 100° C, a fim de secar completamente. Após esse período, a amostra foi raspada da placa com uma espátula e triturada num gral de ágata, por ser menos poroso e assim evitar perdas. Introduziu-se a amostra triturada em mufla aerada, sendo então submetida ao seguinte tratamento térmico: aquecimento até 300° C, a uma taxa de 1° C/min; patamar a 300° C por 30 horas; aumento da temperatura até 500° C com a mesma taxa de aquecimento; e, novo patamar nessa temperatura também por 30 horas.

O mesmo procedimento foi seguido para a outra preparação com a mesma concentração de Mo, triturando-se a mistura das porções resultantes num gral de ágata. Após esta etapa, o pó obtido foi dividido em duas frações de 3,0338 g cada. A massa total do catalisador foi de 6,0676 g.

A síntese do catalisador 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub> envolveu as mesmas etapas da síntese do catalisador com teor 5,5 %, sendo porém as massas de heptamolibdato de amônio iniciais de 1,3215 g e 1,3201 g. Para esta nova preparação, as frações finais obtidas após mistura e homogeneização tiveram massa de 4,0872 g cada. A massa total do catalisador foi de 8,0744 g.

### **3.1.2. Impregnação dos catalisadores com sódio**

Para a impregnação com sódio de metade da massa total de cada catalisador produzido, usou-se a técnica de impregnação a seco, sendo o sal utilizado o NaNO<sub>3</sub>. Considerando as massas obtidas para os catalisadores

de 5,5 % e 14,5 % em molibdênio, as massas do sal utilizadas foram de 0,1202 g e 0,1529 g, respectivamente. O volume de solução usado (1 mL) foi estipulado com base no volume de poros determinado anteriormente. Após a impregnação, cada amostra foi colocada por cerca de 2 horas na estufa a 80° C, e calcinada por 3 horas em mufla a 500° C, com uma taxa de aquecimento de 10° C/min, a fim de decompor o nitrato. Com isso, conseguiu-se um teor de sódio em torno de 1 % para cada amostra.

### **3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES**

Os catalisadores obtidos foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

#### **3.2.1. Análise química**

Tendo em vista a determinação quantitativa da real composição dos catalisadores sintetizados, os mesmos foram submetidos à análise química para determinação de molibdênio e estanho por gravimetria e de sódio por ensaio de chama. As amostras analisadas foram as impregnadas com sódio, com menor teor de molibdênio (5,5 %) e maior teor (14,5 %), o que permitiu depois o cálculo dos teores nas amostras não-impregnadas.

Inicialmente, as amostras foram dissolvidas por fusão com  $\text{Na}_2\text{O}_2$  e  $\text{NaOH}$ . A massa fundida foi dissolvida com água e depois com  $\text{HCl}$ . O estanho foi separado do molibdênio por coprecipitação de  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , de acordo com o seguinte procedimento: adição de  $\text{FeCl}_3$ , precipitação com excesso de amônia, filtração e lavagem do precipitado. O molibdênio passou no filtrado como  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . O precipitado contendo o estanho foi dissolvido com  $\text{HCl}$  e água e o estanho precipitado como  $\text{SnS}$ , mediante corrente de  $\text{H}_2\text{S}$  através da solução. O precipitado de  $\text{SnS}$  foi filtrado, calcinado a  $\text{SnO}_2$  e quantificado.

No filtrado obtido quando da separação do estanho, o molibdênio foi precipitado sob a forma de  $\text{PbMoO}_4$ , calcinado a  $\text{MoO}_3$  e

pesado. O sódio foi extraído de outra porção da amostra inicial por adição de  $\text{HNO}_3$  e quantificado pela técnica de emissão de chama.

### **3.2.2. Adsorção de $\text{N}_2$ para medidas de área específica pelo método BET e distribuição do volume de poros pelo método BJH**

Para as medidas de área superficial pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e do volume de poros pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), foi usado um aparelho ASAP 2010 V5.02 da Micromeritics. As amostras foram previamente secas previamente a uma pressão de  $10^{-6}$  torr (vácuo) e 573 K.

### **3.2.3. Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível (DRS)**

As análises de espectroscopia na região do UV-visível foram realizadas utilizando espectroscopia de reflectância difusa (Diffuse Reflectance Spectroscopy – DRS), mediante um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 500, equipado com acessório de reflectância difusa da Harrick, de geometria Praying Mantis. As amostras analisadas não foram pré-tratadas. A faixa de comprimento de onda utilizada foi de 174 a 800 nm. O sulfato de bário foi utilizado como referência e os espectros tiveram a contribuição do óxido de estanho subtraída. O objetivo dessa análise foi identificar as espécies de molibdênio formadas. Para tal, foi utilizada a função de Kubelka-Munk (F(R))

### **3.2.4. Difração de raios-X (XRD)**

Para a análise de difração de raios-X utilizou-se um difratômetro Phillips, modelo X'Pert PRO, com goniômetro PW 3050/60 ( $\theta/\theta$ ), operando com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  (40 kV, 30 mA) e filtro de Ni. A faixa angular

variou de 5° a 80°, com incrementos de 0,05°/s. As amostras foram analisadas em porta-amostra, sem esfregação, para que se evitasse qualquer orientação espacial nas mesmas. Essa técnica foi usada a fim de prover o trabalho de informações sobre mudanças ocorridas na rede cristalina do catalisador com a introdução do molibdênio e talvez do sódio. A técnica serviu também para o cálculo do tamanho médio dos cristais envolvidos, através do emprego da fórmula de Debye-Scherrer [3].

### 3.2.5. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As análises na região do infravermelho foram efetuadas num espectrofotômetro Magna 560 da Nicolet e empregaram duas moléculas-sonda: piridina e metanol. A escolha da piridina deveu-se ao fato de constituir-se numa sonda básica extremamente eficiente, capaz de identificar sítios ácidos de Brønsted e de Lewis na superfície do catalisador. Já o metanol foi utilizado para indicar os cátions presentes na superfície do catalisador, bem como verificar a ocorrência de reações redox [19]. Foram executadas também análises estruturais na região de 600 – 1000  $\text{cm}^{-1}$  com KBr.

Todas as pastilhas de catalisadores foram auto-suportadas, à exceção das usadas na análise estrutural, em que empregou-se uma mistura de KBr e 1 % do catalisador. As amostras auto-suportadas foram submetidas a um pré-tratamento, que consistiu no aquecimento a 500° C por 30 min, seguido de fluxo de ar sintético por 30 min, e exposição a alto vácuo, também por 30 min. As massas de catalisador usadas na confecção das respectivas pastilhas auto-suportadas foram: 32,0 mg para 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub>, 54,2 mg para 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub>-Na, 56,4 mg para 14,5%-Mo-SnO<sub>2</sub> e 51,0 mg para 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub>-Na.

Após o pré-tratamento, o catalisador foi exposto por 30 min à molécula-sonda escolhida, seguindo-se colocação em alto vácuo por 5 min, a fim de remover o excesso de moléculas-sonda apenas fisissorvidas. Foram avaliadas, para cada catalisador, a adsorção a 25° C e as dessorções a 25°

150°, 250° C e 350° C das duas moléculas-sondas escolhidas, por meio de espectros na região de 600 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ . As pastilhas suportadas com KBr não receberam pré-tratamento e sua observação direta seguiu-se à sua preparação.

### **3.2.6. Redução com Temperatura Programada (TPR)**

As medidas de TPR (Temperature-Programmed Reduction) tiveram como principal finalidade descrever o comportamento das amostras sintetizadas durante o processo de redução. Essa técnica consiste em submeter o catalisador a um aumento linear de temperatura na presença de uma mistura redutora. A variação da concentração de  $\text{H}_2$  na mistura gasosa proveniente do reator foi acompanhada através de um espectrômetro de massas quadrupolar Omnistar QMS-200 da Balzers Instruments. Foi utilizada uma vazão de 20 mL/min de uma mistura de 4,97 % (em mol/L) de  $\text{H}_2$  em He (White Martins). As massas usadas foram de 300,2 mg para o catalisador 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub>; 300,0 mg para 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub>-Na; 300,5 mg para 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub> e 300,3 mg para 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub>-Na. A taxa de aquecimento foi de 10° C/min e a temperatura final 850° C. Antes da análise, as amostras foram submetidas a uma secagem a 150° C por 30 min, sob fluxo de 50 mL/min de He puro.