

## 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 4.1. ANÁLISE QUÍMICA

Os resultados da análise química são apresentados na Tabela 1:

**Tab.1: Composição em massa (%) de Mo e Na para os catalisadores impregnados sintetizados.**

Catalisador	%Mo teórico	%Mo obtido	%Sn teórico	% Sn obtido	%Na teórico	%Na obtido
Menor teor de Mo	6,00	5,46	7,42	6,75	1,000	1,009
Maior teor de Mo	18,00	14,53	22,27	17,98	1,000	0,979

Para as amostras não-impregnadas com sódio, os teores de molibdênio calculados foram 5,53 % e 14,72 % respectivamente. Desta forma, escolheu-se a seguinte denominação para as amostras sintetizadas: 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub> para a de menor teor em molibdênio e 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub> para a de maior teor. Para as amostras contendo sódio acrescentou-se o símbolo Na.

Como pode-se inferir da Tabela 1, no caso da amostra de baixo teor de molibdênio, o valor obtido está situado na faixa de erro de 10 %, aceitável para a análise gravimétrica realizada. No caso da amostra mais concentrada, ocorre, porém, uma defasagem mais significativa, situando-se aproximadamente em 20 %. Tal defasagem só pode ser explicada por perdas durante o preparo da amostra.

### 4.2. ÁREA ESPECÍFICA E DISTRIBUIÇÃO DE VOLUME DE POROS

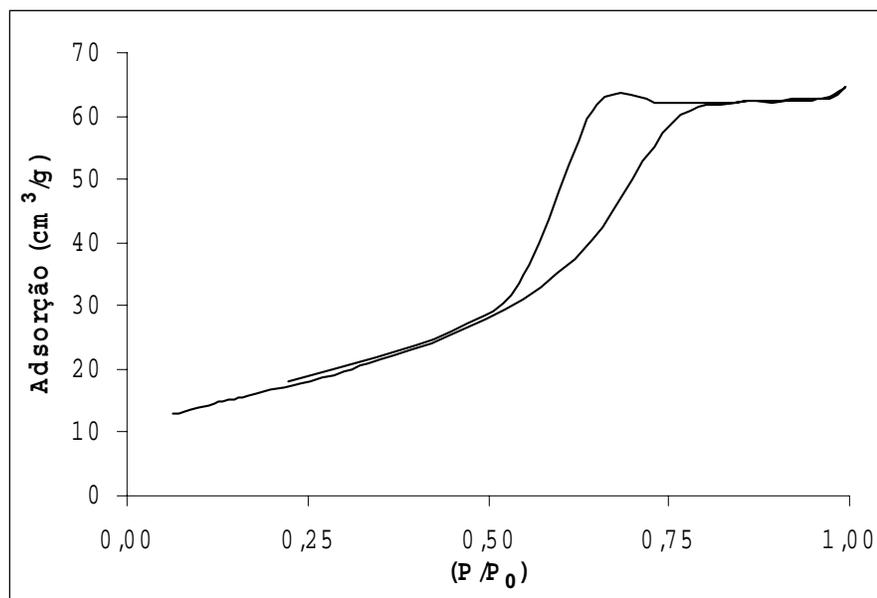
Os valores relativos à área específica dos catalisadores preparados, obtida pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), encontram-se na Tabela 2:

**Tab. 2: Área específica (S) dos catalisadores sintetizados.**

<b>Amostra</b>	<b>S (m<sup>2</sup>/g)</b>
SnO <sub>2</sub>	60,7
5,5%Mo-SnO <sub>2</sub>	113,5
5,5%Mo-SnO <sub>2</sub> -Na	101,3
14,5%Mo-SnO <sub>2</sub>	181,5
14,5%Mo-SnO <sub>2</sub> -Na	116,9

Verifica-se, pela Tabela 2, e tomando por referência o SnO<sub>2</sub>, que as amostras com molibdênio apresentaram maior área específica. Observa-se, além disso, que quanto maior o teor de molibdênio, maior a área específica das amostras. Os dois catalisadores experimentaram, porém, uma queda na área específica com a impregnação por sódio. Tal decréscimo foi de 10,78 % no caso do catalisador 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub>-Na e de 35,58 % no caso do catalisador 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub>-Na.

Nas Figuras 5 a 9 são apresentadas as isotermas de fisissorção dos catalisadores preparados:



**Fig. 5: Isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> em SnO<sub>2</sub> puro.**

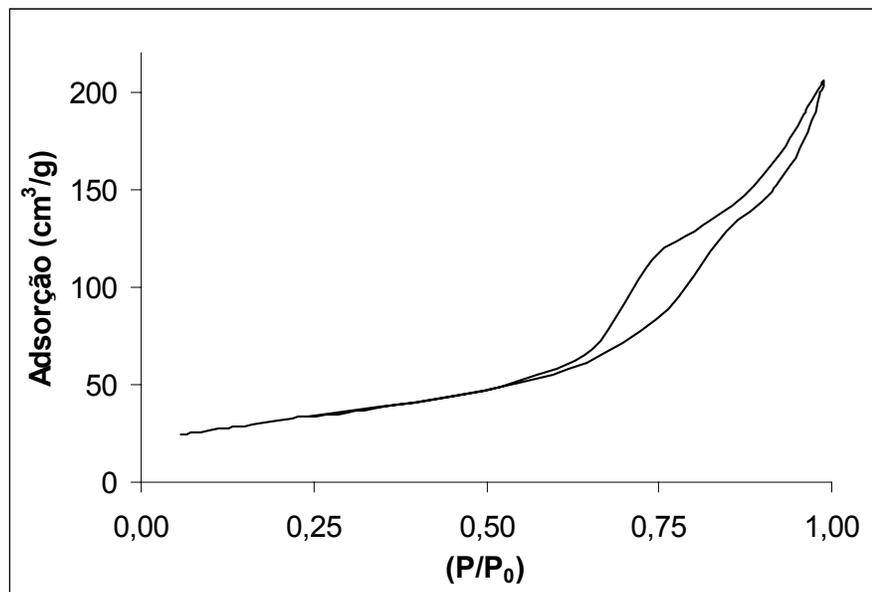


Fig. 6: Isotherma de adsorção de  $N_2$  no catalisador 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub>.

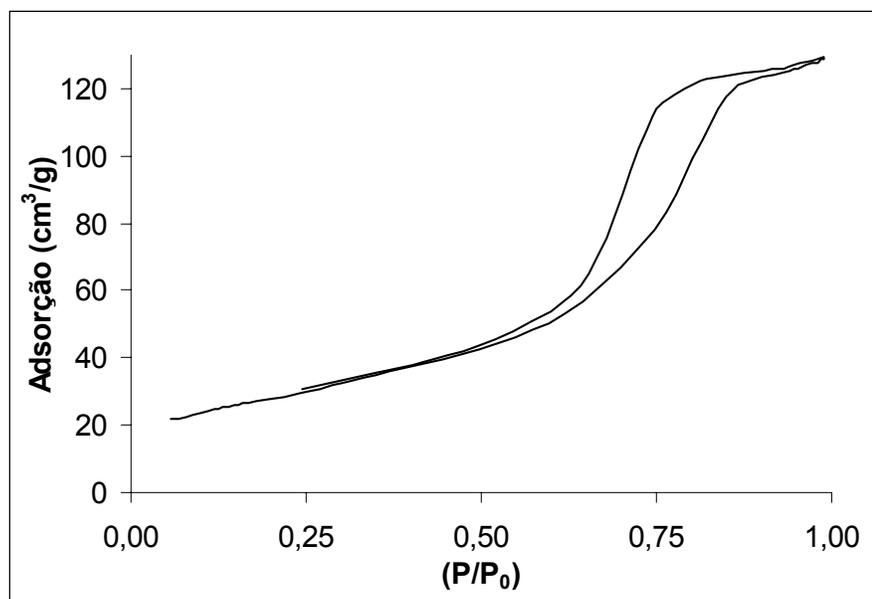


Fig. 7: Isotherma de adsorção de  $N_2$  no catalisador 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub>-Na.

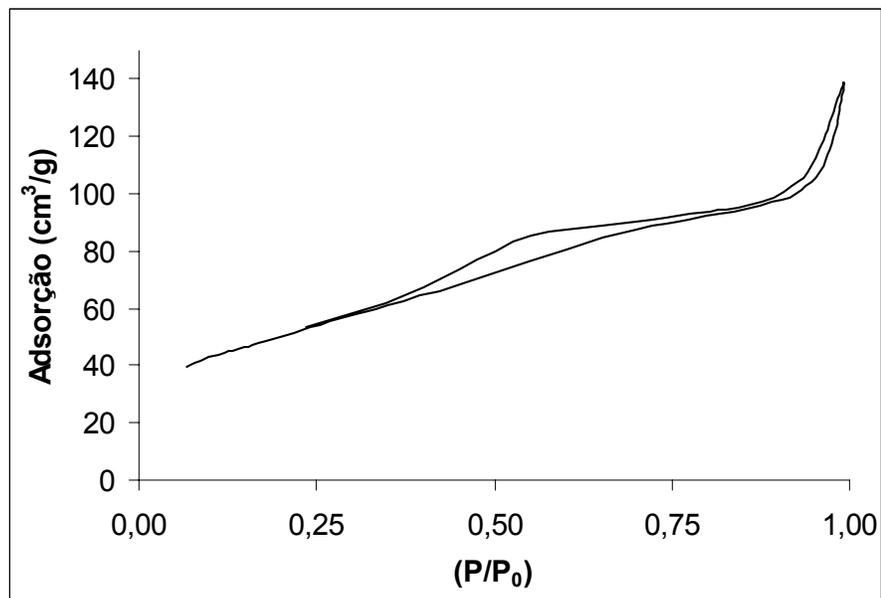


Fig. 8: Isotherma de adsorção de  $N_2$  no catalisador 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub>.

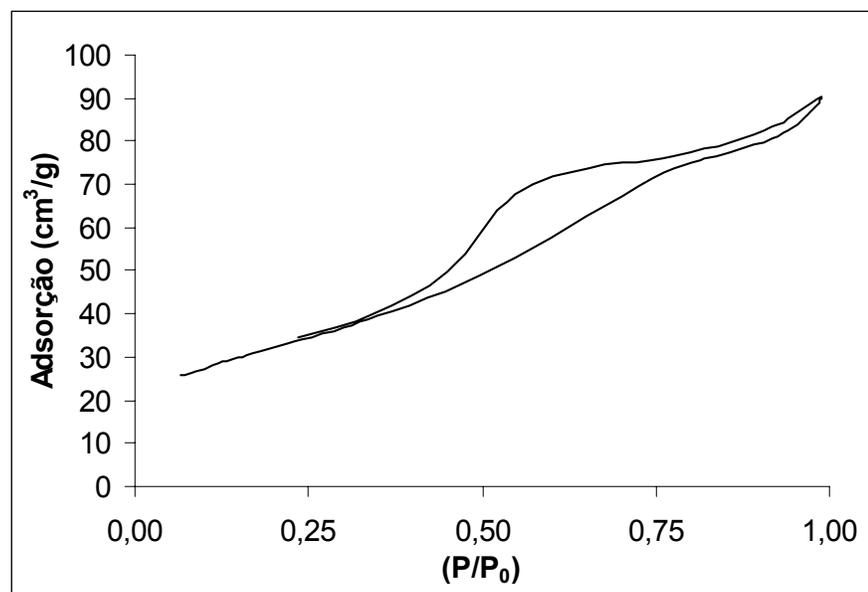


Fig. 9: Isotherma de adsorção de  $N_2$  no catalisador 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub>-Na.

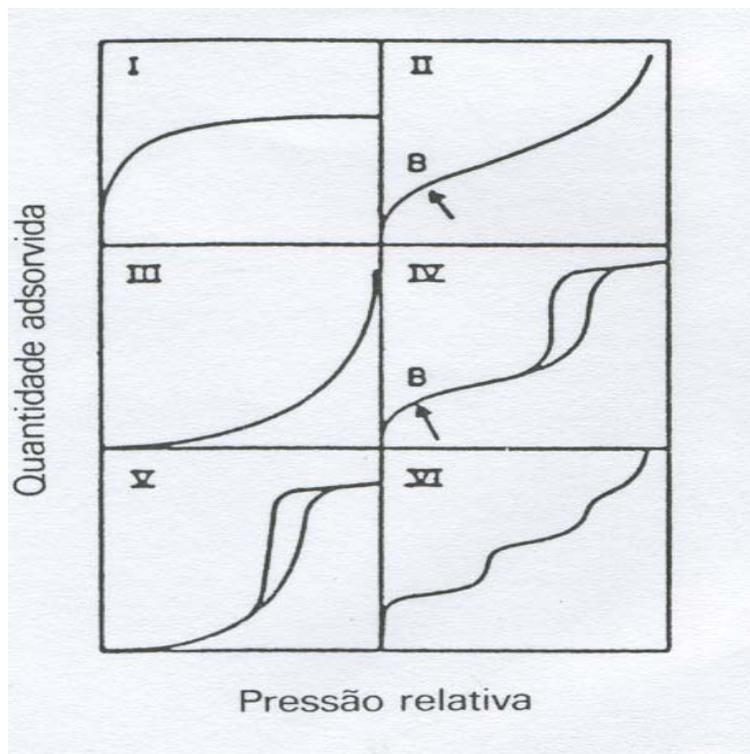
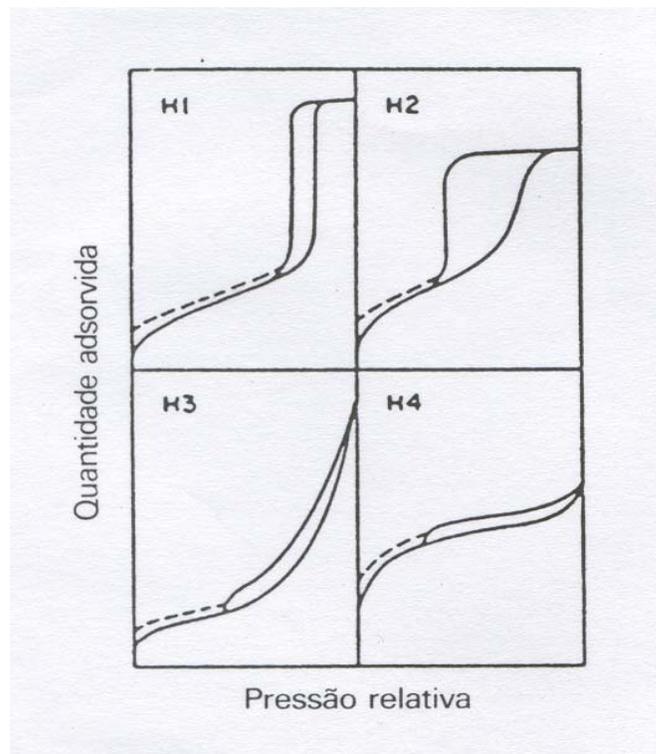


Fig. 10: Modelos de isotermas de adsorção de  $N_2$ .

Conforme mostrado na Fig. 10, as isotermas de adsorção dividem-se em seis tipos básicos [31]. As isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando a pressão relativa tende a 1. Esta isoterma representa também a adsorção química, caso em que o valor limite corresponde à formação de uma monocamada molecular adsorvida. No caso das isotermas II e III, a quantidade adsorvida tende para valores elevados quando a pressão relativa tende a 1. Correspondem à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas e ocorrem em sólidos não-porosos ou macroporosos. As isotermas dos tipos IV e V correspondem respectivamente às isotermas II e III quando o sólido apresenta mesoporos (diâmetro médio de 20 a 500 Å), nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende a um valor máximo finito e corresponde ao enchimento completo dos capilares. A isoterma do tipo VI (em degraus) ocorre em

superfícies uniformes não-porosas e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau equivale à capacidade de cada monocamada [31].

Os catalisadores das Figs. 5-9 apresentam o aspecto geral do modelo V, que é uma variante do modelo III com histerese. A histerese é a não-simultaneidade ou atraso do fenômeno de dessorção em relação à adsorção física e está sempre associada à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Há quatro tipos de histerese, conforme pode ser visto na Figura 11 [31]:



**Fig. 11: Modelos de histerese em isothermas.**

A histerese do tipo 1, caracterizada por dois ramos da isoterma quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores da ordenada, representa materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente. Disso resulta uma distribuição estreita dos tamanhos de poros. A histerese do tipo 2, em que só o ramo de dessorção é praticamente vertical, corresponde a uma distribuição definida de tamanhos e formas de poros. Geralmente associa-se este tipo de

histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com um gargalo estreito e corpo largo (poros em forma de tinteiro). A histerese do tipo 3 caracteriza-se por dois ramos da isoterma assintóticos em relação à vertical  $p/p_0 = 1$  e está associada a agregados não-rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda. A histerese do tipo 4 apresenta os dois ramos da isoterma quase horizontais e paralelos durante uma extensa gama de valores da abscissa. Este tipo também está associado a poros estreitos em fenda e sua forma semelhante à isoterma do tipo I é sugestiva de microporosidade [31, 32].

A isoterma referente ao  $\text{SnO}_2$ , conforme pode ser observado na Figura 5, corresponde à histerese do tipo 2, caracterizada por poros definidos, possivelmente em forma de tinteiro. O catalisador  $5,5\%\text{Mo-SnO}_2$ , que é visto na Figura 6, apresenta histerese do tipo 2 mesclada com a do tipo 3, possivelmente devido à presença do molibdênio, que interferiu em alguma medida na textura do catalisador  $5,5\%\text{Mo-SnO}_2$  em comparação ao  $\text{SnO}_2$ , tornando-a mais irregular. O catalisador  $5,5\%\text{Mo-SnO}_2\text{-Na}$ , mostrado na Figura 7, demonstra histerese do tipo 2. Os poros agora encontram-se possivelmente obstruídos pelos cátions sódio trazidos pela impregnação, gerando poros definidos na forma de tinteiro.

Os catalisadores com 14,5 % de molibdênio (Figuras 8 e 9) repetiram a tendência das amostras de menor teor. A amostra  $14,5\%\text{Mo-SnO}_2$  apresentou uma histerese de composição dos tipos 2 e 3, com maior contribuição de 3, devido à maior presença do molibdênio [31, 32]. Nesse caso, a obstrução trazida pela impregnação com sódio provavelmente não foi tão efetiva como na amostra com 5,5 %. Sendo assim, a amostra  $14,5\%\text{Mo-SnO}_2\text{-Na}$  não apresentou um completo retorno à histerese do tipo 2. Podemos perceber isso comparando as Figuras 7 e 9.

A Tabela 3, apresentada a seguir, registra os valores de volume de poros, obtidos para os catalisadores preparados, pela dessorção cumulativa de  $\text{N}_2$  pelo método BJH, para poros com diâmetros entre 17 e 3.000 Å. A citada tabela também mostra o diâmetro médio de poros para cada amostra:

Tab. 3: Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) e diâmetro médio ( $\text{Å}$ ) de poros para os catalisadores sintetizados.

Catalisador	Volume de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diâmetro médio de poros ( $\text{Å}$ )
$\text{SnO}_2$	0,103	43,73
5,5%Mo- $\text{SnO}_2$	0,322	87,67
5,5%Mo- $\text{SnO}_2$ -Na	0,204	60,97
14,5%Mo- $\text{SnO}_2$	0,195	55,56
14,5%Mo- $\text{SnO}_2$ -Na	0,151	45,60

A Tabela 3 corrobora, através dos valores para diâmetro médio de poros, a estrutura mesoporosa das amostras. Observa-se também crescimento cumulativo dos volumes, com atenuações causadas pela impregnação por sódio.

As curvas de distribuição de volume de poros, na forma  $dV/d\log(D)$  versus o diâmetro médio de poros, obtidas para as dessorções cumulativas de  $\text{N}_2$  pelos catalisadores estudados, são mostradas na Figura 12:

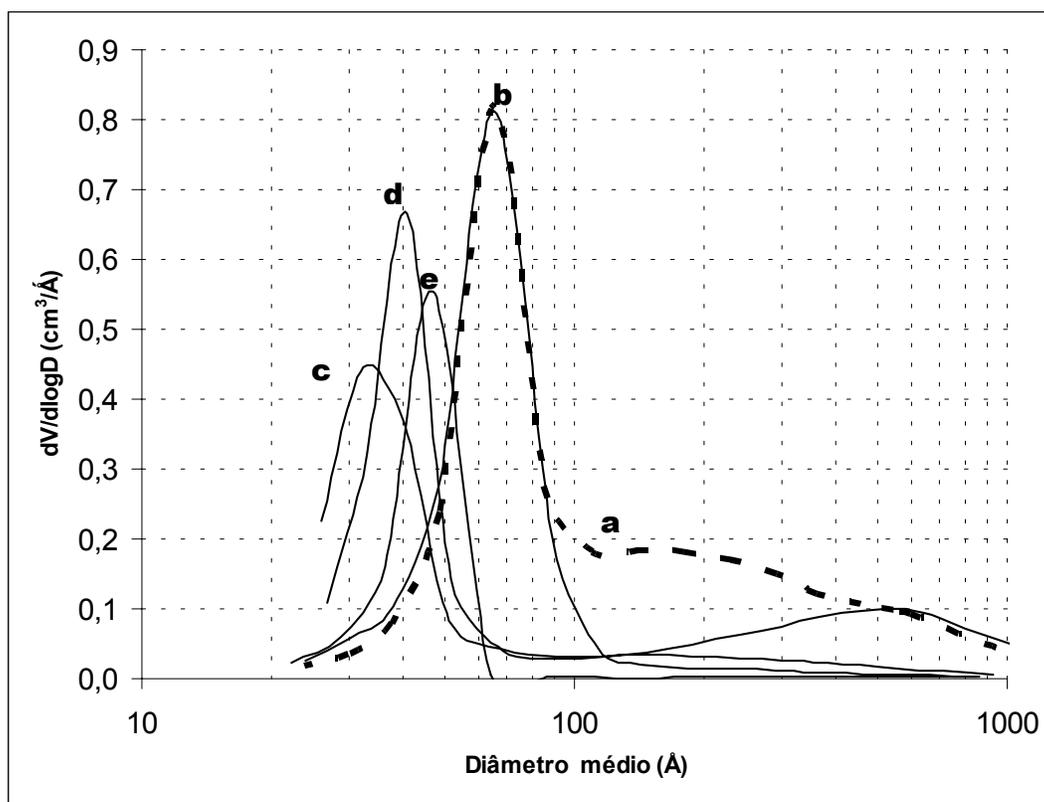


Fig. 12: Distribuição do volume de poros: a) 5,5%Mo- $\text{SnO}_2$ ; b) 5,5%Mo- $\text{SnO}_2$ -Na; c) 14,5%Mo- $\text{SnO}_2$ ; d) 14,5%Mo- $\text{SnO}_2$ -Na; e)  $\text{SnO}_2$ .

Pode-se constatar, pelo exame da Figura 12, que todas as amostras apresentaram a grande maioria de seus poros situados na faixa entre 20 e 100 Å, confirmando a estrutura mesoporosa demonstrada pelas respectivas isotermas. O SnO<sub>2</sub> (curva e) apresentou o valor mais freqüente de diâmetro de poros, referente ao máximo de sua distribuição (moda), muito próximo do valor médio (46,90 Å, na curva, contra 43,73 Å, valor médio dado na Tabela 3), sugerindo uma homogeneidade de tamanho de poros nessa amostra.

A amostra 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub> (curva a da Fig. 12) apresentou o valor mais freqüente de sua distribuição em 65,3 Å para seus poros. Esse aumento do diâmetro dos poros em geral, em relação à amostra de SnO<sub>2</sub>, deveu-se à introdução de molibdênio. Porém, esse valor (65,3 Å) distanciou-se bastante do diâmetro médio da amostra, dado pela Tabela 3, que foi de 87,67 Å. Isto se explica pela quantidade de poros que apresentaram diâmetros de até 140 Å, conforme prolongamento lateral da curva (Figura 12). Portanto, a distribuição de poros para 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub> apresentou tendência bimodal. Este fato é consistente com a histerese apresentada por essa amostra na Figura 6, em que foi observada uma combinação dos tipos 2 e 3.

Com a impregnação por sódio (curva b da Fig. 12), a contribuição dos poros de maior diâmetro desaparece, dando lugar a uma curva simétrica, monomodal, em que mais de 90 % dos poros encontram-se numa restrita faixa de 30 – 113 Å. Isto se reflete numa maior aproximação entre o valor mais freqüente na curva (65,7 Å) e o valor médio de diâmetro da população (60,97 Å). Esse “retorno” também já havia sido observado na histerese dessa amostra, por conta de sua impregnação (Figuras 6 e 7), e confirmou a participação do sódio na obstrução ou, mais provavelmente, na diminuição do volume de poros.

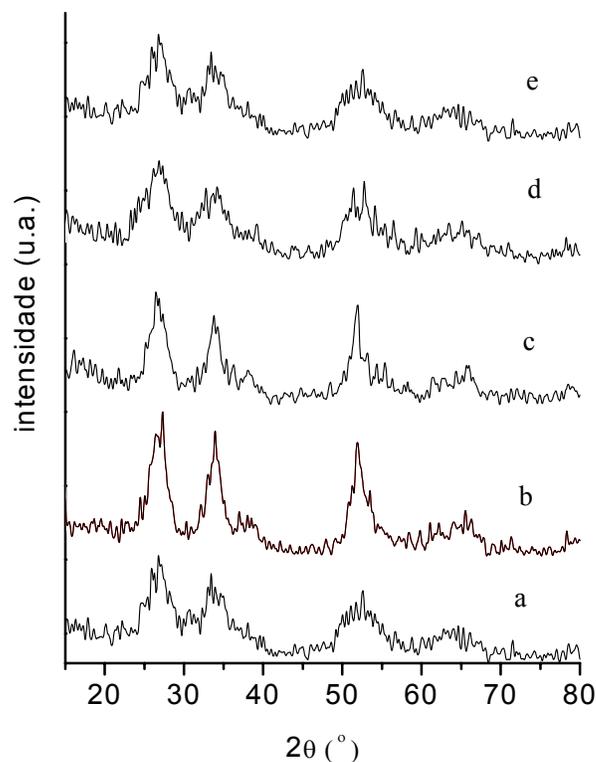
A amostra 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub> (curva c, Fig. 12), por ter uma concentração maior de molibdênio que as anteriores, apresentou uma dicotomia em sua distribuição de poros. A maioria de seus poros teve diâmetros na faixa de 26-50 Å e uma população de poros apresentou diâmetros superiores a 450 Å. Isso fez com que o diâmetro médio de poros da população (Tabela 3) fosse de 55,56 Å, enquanto o valor máximo da maioria não passou de 32,6 Å.

Portanto, essa amostra apresenta-se semi-microporosa e também macroporosa (diâmetros superiores a 500 Å). Essa formação de semi-microporos foi responsável pelo grande aumento da área específica desse catalisador (Tabela 2), em relação às amostras de menor teor de molibdênio e também ao próprio SnO<sub>2</sub>. Como veremos mais adiante, a formação de semi-microporos pode ser atribuída à agregação de molibdatos aos mesoporos preexistentes, só possível com o aumento do teor de molibdênio na amostra.

A impregnação com sódio fez praticamente desaparecer a população de macroporos e aumentou o conjunto de poros vizinhos ao diâmetro médio (41,1 Å, valor na curva, 45,6 Å, valor na Tabela 3). Esse deslocamento da curva  $d$  para a região de mesoporos foi causado não só pela obstrução dos macroporos, como também dos semi-microporos, pelo sódio. Por conta da eliminação dos semi-microporos, a área específica BET despencou de 181,5 m<sup>2</sup>/g, na amostra 14,5% não-impregnada, para 116,9 m<sup>2</sup>/g na amostra impregnada com sódio (Tabela 2).

Portanto, pode-se afirmar que o sódio alterou a textura do sistema Mo-SnO<sub>2</sub>.

### 4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X



**Fig. 13: Diagrama de sobreposição dos difratogramas:**  
**a)  $\text{SnO}_2$ ; b) 5,5%Mo- $\text{SnO}_2$ ; c) 5,5%Mo- $\text{SnO}_2$ -Na;**  
**d) 14,5%Mo- $\text{SnO}_2$ ; e) 14,5%Mo- $\text{SnO}_2$ -Na.**

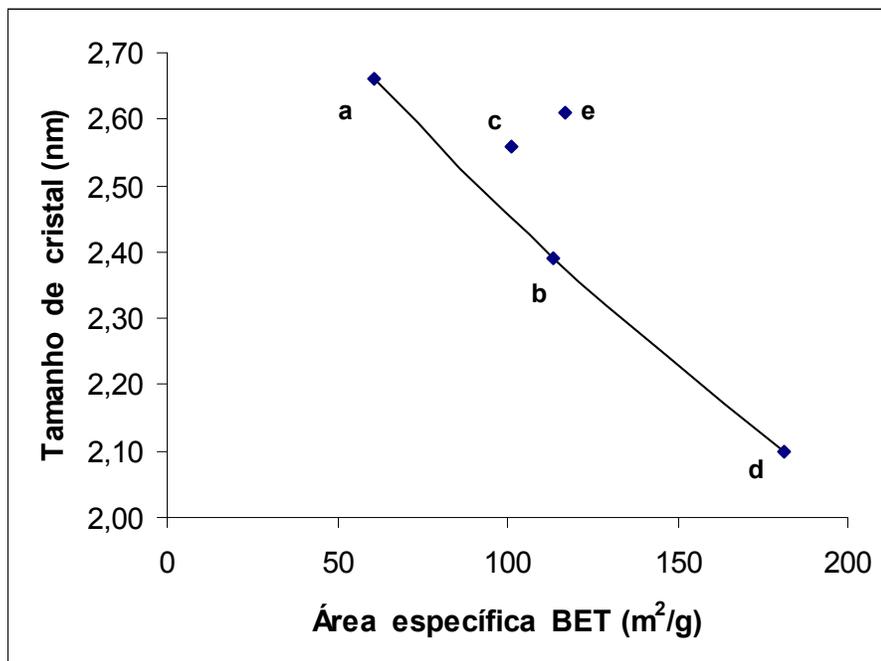
Os difratogramas obtidos a partir das amostras preparadas revelaram grande semelhança estrutural, conforme ficou evidenciado pela posição das principais reflexões basais na Figura 13. O fato dos difratogramas terem apresentado apenas as reflexões relativas ao  $\text{SnO}_2$  (fase cassiterita) indica que o molibdênio formou espécies muito pequenas. Uma estimativa do diâmetro dos cristais baseou-se na relação de Debye-Scherrer, utilizando a reflexão a  $27,2^\circ$ , a mais intensa em cada amostra. Os valores obtidos encontram-se relacionados na Tabela 4:

**Tab. 4: Diâmetro dos cristais de SnO<sub>2</sub> dos catalisadores sintetizados.**

Amostra	Diâmetro (nm)
SnO <sub>2</sub>	2,6
5,5 %Mo-SnO <sub>2</sub>	2,4
5,5 %Mo-SnO <sub>2</sub> -Na	2,5
14,5 %Mo-SnO <sub>2</sub>	2,1
14,5 %Mo-SnO <sub>2</sub> -Na	2,6

Tomando-se por base o SnO<sub>2</sub>, cujo valor obtido está próximo da faixa 2,8-3,5 nm, citada na literatura [26], verificou-se uma diminuição no tamanho dos cristais, correspondendo a uma perda de cristalinidade, com a introdução de molibdênio, quer com teor de 5,5 %, quer com 14,5 %. A maior diminuição correspondeu ao maior teor de molibdênio. A impregnação com sódio causou um aumento do tamanho dos cristais (4,16 % no caso da amostra de menor teor de molibdênio e 23,8 % no caso da amostra de maior teor). Esse resultado é muito interessante, pois sugere um crescimento do cristal de SnO<sub>2</sub> após a impregnação com sódio. O fato é que o cristal de SnO<sub>2</sub> já havia se formado quando da preparação do sistema Mo-SnO<sub>2</sub>. Assim, a impregnação com sódio (o procedimento) parece ter propiciado um rearranjo desses cristais.

Também pode ser feita uma correlação entre a área superficial BET e o diâmetro dos cristais expostos na Tabela 4. Se o diâmetro dos cristais de SnO<sub>2</sub> diminuiu, com a introdução de molibdênio, deveria se esperar que a área específica aumentasse: isso realmente ocorreu, nos dois teores de molibdênio. Portanto, a diminuição da área específica ocorreu, para os dois teores de molibdênio, justamente com a impregnação por sódio, quando os resultados dos diâmetros de cristais voltaram a aumentar. Isto pode ser esquematizado através de um gráfico que une as Tabelas 2 e 4 e que se encontra na Figura 14:



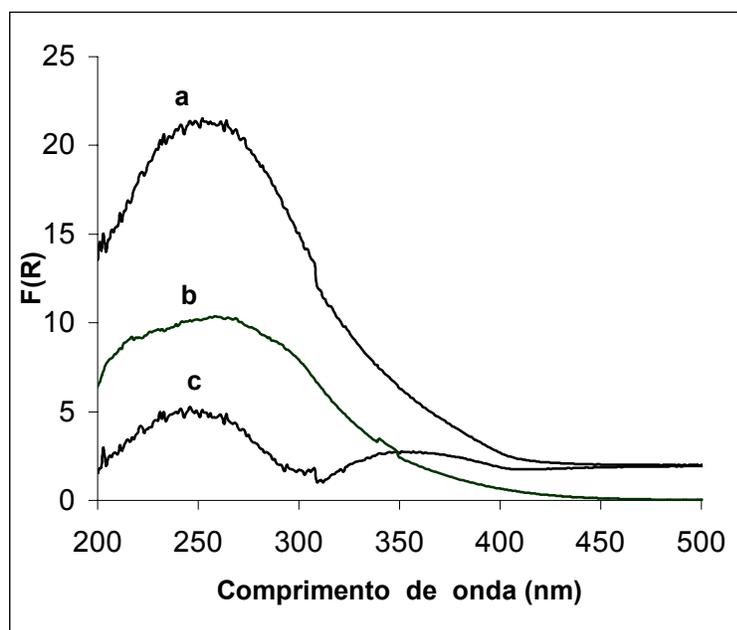
**Fig. 14:** Relação entre tamanhos de cristal e área específica BET para as amostras preparadas: (a) SnO<sub>2</sub>; (b) 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub>; (c) 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub>-Na; (d) 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub>; (e) 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub>-Na.

Como pode ser visto na Figura 14, a tendência normal, com a inclusão e posterior aumento da concentração de molibdênio nas amostras (seqüência a-b-d) fez com que diminuísse o tamanho dos cristais e aumentasse a área específica BET. Porém, a impregnação com sódio fez retroceder essa tendência, exibindo maiores diâmetros e menores áreas específicas. Ainda não está claro de que forma o cátion sódio faz aumentar o diâmetro dos cristais de SnO<sub>2</sub>.

#### 4.4. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV- VISÍVEL

A espectroscopia de reflectância difusa (DRS) é ideal para faixas de comprimento de onda onde o material em estudo apresenta grande espalhamento, ao invés de absorção ou transmissão [33]. Esta técnica, quando empregada na região do UV-visível, é amplamente utilizada na identificação de compostos de molibdênio, tanto mássicos quanto superficiais. A intensidade das bandas no espectro de UV é regida pela teoria de Schuster-Kubelka-Munk e depende fortemente de fatores estruturais, como a interação entre o íon molibdênio e o suporte e/ou a dispersão das espécies de molibdênio [33, 34].

As curvas representativas das reflectâncias verificadas para os catalisadores em estudo, dentro da faixa de 190 – 800 nm, são apresentadas nas Fig. 15-18. As contribuições relativas ao  $\text{SnO}_2$  foram subtraídas em cada caso.



**Fig. 15:** Espectro de Reflectância Difusa na região UV-visível de 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub>. O espectro (a) pertence à amostra, (b) ao SnO<sub>2</sub> e (c) corresponde à curva obtida pela subtração da contribuição de (b) em (a).

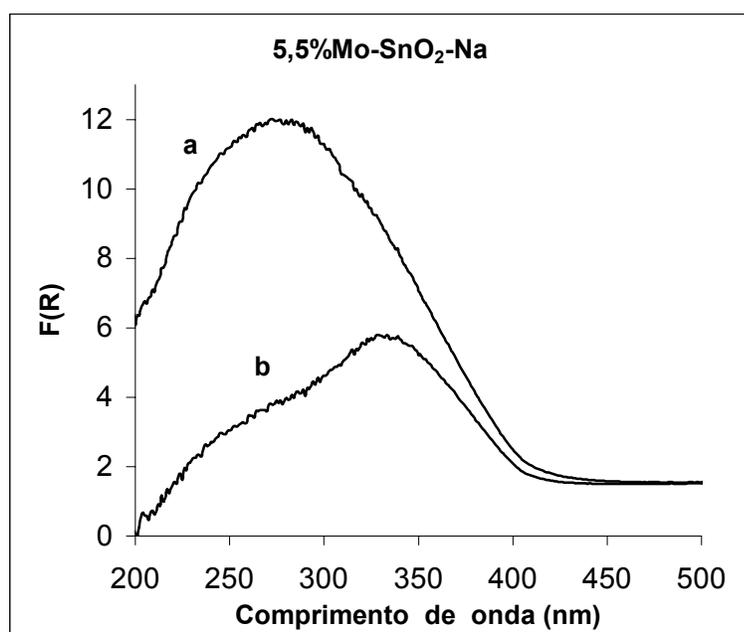


Fig.16: Espectro de Reflectância Difusa na região UV-visível de 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub>-Na. A curva (b) corresponde ao espectro (a) sem a contribuição do SnO<sub>2</sub>.

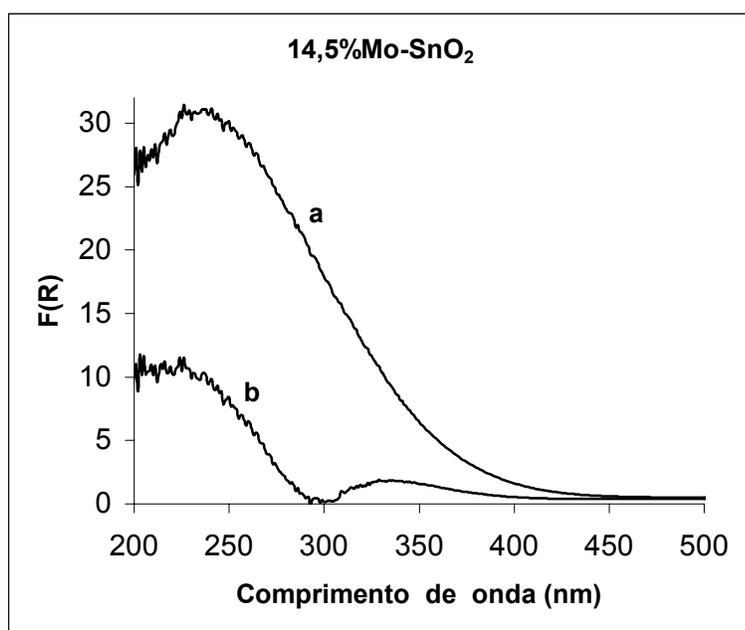


Fig. 17: Espectro de Reflectância Difusa na região UV-visível de 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub>. A curva (b) corresponde ao espectro (a) sem a contribuição do SnO<sub>2</sub>.

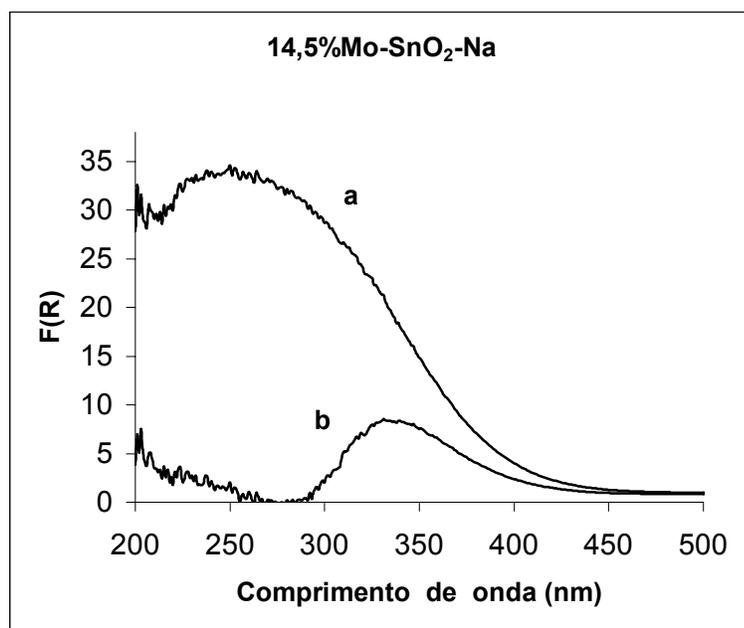


Fig. 18: Espectro de Reflectância Difusa na região UV-visível de 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub>-Na. A curva (b) corresponde ao espectro (a) sem a contribuição do SnO<sub>2</sub>.

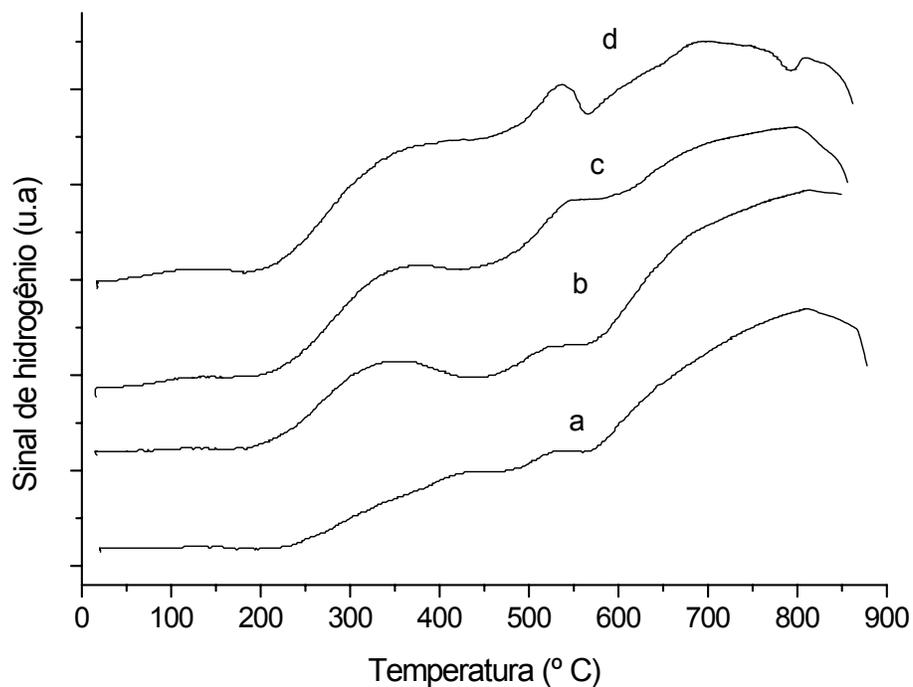
Conforme visto na Figura 15, o catalisador 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub> apresentou duas bandas: uma em torno de 240 nm e outra por volta de 360 nm. Esse fato sugere a presença de pelo menos duas espécies de molibdatos. Essas informações provêm de estudos anteriores realizados com o mesmo material. A banda em 240 nm pode ser associada à espécie tetraédrica isolada [26] e a outra a polimolibdatos ou mesmo a MoO<sub>3</sub>. Como a análise de difração de raios-X não acusou a presença de MoO<sub>3</sub> (seus cristais podem ser muito pequenos e indetectáveis), a banda em 360 nm possivelmente deva referir-se a a polimolibdato mássico.

Na amostra de mesmo teor impregnada com sódio, Figura 16, a reflectância total decresceu bastante, a banda em 360 nm aumentou de intensidade e largura, enquanto a banda referente à espécie dispersa diminuiu consideravelmente. Portanto, sugere-se que a impregnação com sódio fez aumentar a quantidade de espécies condensadas e diminuir a quantidade de espécies tetraédricas.

O espectro relativo à amostra 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub> encontra-se na Figura 17. Nele podemos observar o predomínio das espécies dispersas sobre as condensadas. Talvez este fato se deva à grande área superficial dessa amostra (181,5 m<sup>2</sup>/g) em relação à amostra 5,5 % (113,5 m<sup>2</sup>/g), que atenuaria a tendência à condensação causada pelo maior teor de molibdênio. Com a impregnação por sódio (Fig. 18), a banda correspondente às espécies dispersas (200-240 nm) diminui significativamente, em função da intensificação da banda das espécies condensadas. Esta apresenta um crescimento e uma definição maiores que os apresentados na amostra 5,5%, mostrando claramente que a maior concentração de molibdênio favoreceu a formação de espécies condensadas.

No caso específico do sistema Mo-SnO<sub>2</sub>, a análise de DRS não é trivial, tendo em vista o sinal do SnO<sub>2</sub>, que ocorre na mesma região que o do molibdênio, além do fato de trabalharmos com valores relativamente elevados de molibdênio, alterando a morfologia do SnO<sub>2</sub>, que não permite o uso do SnO<sub>2</sub> como referência direta. Portanto, no que se refere às espécies dispersas, tetraédricas, elas estiveram presentes de forma significativa nas duas concentrações de molibdênio estudadas. Além disso, respeitadas as proporções de molibdênio em cada amostra, o mesmo fenômeno ocorreu com a impregnação por sódio: a formação de espécies oligoméricas ou talvez, poliméricas, a expensas de radicais dispersos.

#### 4.5. REDUÇÃO COM TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)



**Fig. 19: Perfis de Redução com Temperatura Programada (TPR) para as amostras preparadas: (a) 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub>-Na; (b) 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub>; (c) 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub>-Na e (d) 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub>.**

A Figura 19 mostra os perfis de redução das amostras sintetizadas. Conforme pode-se observar, os gráficos são bastante semelhantes, sugerindo a presença das mesmas espécies nos sistemas em questão. Constatase também a existência de três regiões de redução em cada um dos perfis apresentados. Os picos de redução do SnO<sub>2</sub> ou do MoO<sub>3</sub> geralmente ficam acima de 700° C, enquanto amostras de Mo-SnO<sub>2</sub> apresentam reduções a partir de 200° C, devido às espécies dispersas de molibdênio sobre a matriz de SnO<sub>2</sub> [3].

Tendo em vista os dados da literatura, pode-se sugerir que a primeira região, compreendida entre 250-450° C, relaciona-se à redução de molibdênio superficial na forma de espécies dispersas; a segunda, que ocorre

na faixa de 530-600 ° C, está associada à redução de polimolibdatos superficiais; e a terceira, observada em torno de 750-800 ° C, está vinculada à redução do SnO<sub>2</sub> ou, possivelmente, polimolibdatos mássicos.

Pode-se observar que o segundo pico de redução do molibdênio é mais proeminente que o primeiro nas amostras de maior concentração de Mo. Isso é razoável, pois essas amostras devem apresentar uma maior quantidade de polimolibdatos. Por outro lado, verifica-se que a presença de sódio diminuiu a intensidade do pico de redução de molibdênio superficial na amostra 5,5 % enquanto atenuou o pico de redução de polimolibdatos na amostra 14,5 %. Este resultado, de certo modo, é coerente com a espectroscopia na região do UV, que sinaliza no sentido da diminuição das espécies dispersas.

A quantificação do TPR em consumo de H<sub>2</sub> por catalisador foi feita pela integração da área sob a respectiva curva até 800° C, sendo apresentada na Tabela 5:

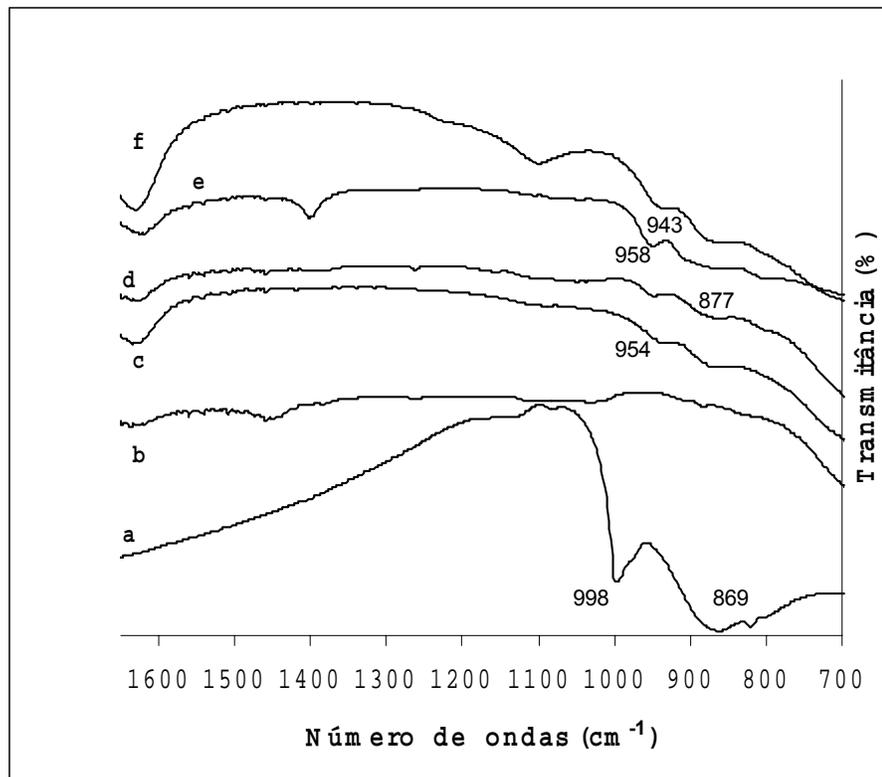
**Tab. 5: Consumo de H<sub>2</sub> (μmol/g) das amostras.**

Catalisador	Consumo de H <sub>2</sub> (μmol/g)
5,5%Mo-SnO <sub>2</sub>	1,01 x 10 <sup>-1</sup>
5,5%Mo-SnO <sub>2</sub> -Na	9,78 x 10 <sup>-2</sup>
14,5%Mo-SnO <sub>2</sub>	1,31 x 10 <sup>-1</sup>
14,5%Mo-SnO <sub>2</sub> -Na	1,30 x 10 <sup>-1</sup>

Pode-se constatar, da Tabela 5 acima, que o consumo de H<sub>2</sub> praticamente não se alterou das amostras não-impregnadas para as impregnadas em cada teor de molibdênio.

## 4.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)

### 4.6.1. Análise estrutural



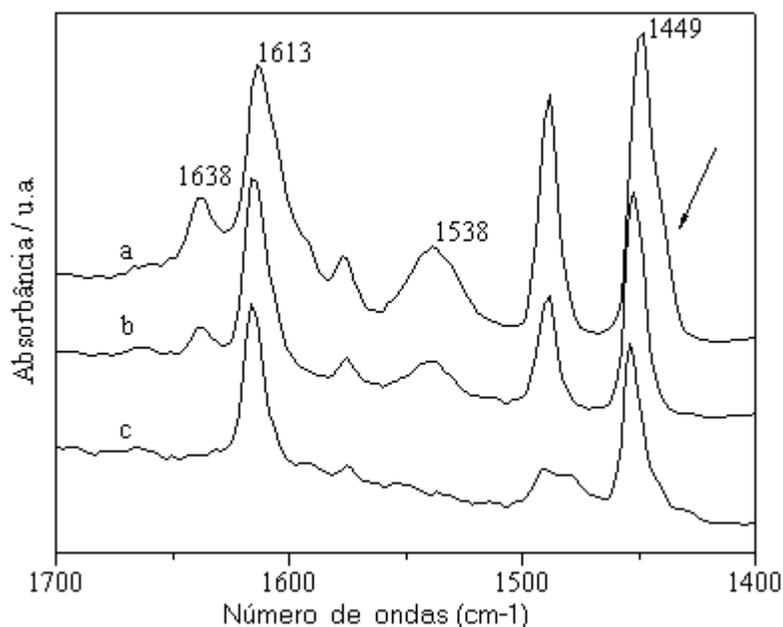
**Fig. 20:** Espectros de transmissão na região do infravermelho para (a)  $\text{MoO}_3$ ; (b)  $\text{SnO}_2$ ; (c)  $5,5\%\text{Mo-SnO}_2\text{-Na}$ ; (d)  $5,5\%\text{Mo-SnO}_2$ ; (e)  $14,5\%\text{Mo-SnO}_2$  e (f)  $14,5\%\text{Mo-SnO}_2\text{-Na}$ , suportados em pastilhas de KBr e em concentração de 1% em massa.

A Figura 20 dispõe os espectros das amostras estudadas e também de  $\text{MoO}_3$ , para comparação, na faixa de  $700\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  do infravermelho. Pode-se observar que a amostra de  $\text{MoO}_3$  apresentou uma banda intensa em  $990\text{-}998\text{ cm}^{-1}$ , característica de seu estado cristalino [25], e duas bandas discretas em  $1093$  e  $1137\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $998\text{ cm}^{-1}$  esteve ausente em todas as amostras preparadas, confirmando os resultados da difração de raios-X (Figura 13) e também com os de reflectância difusa na região do UV (Figuras 15 – 18). O espectro de  $\text{SnO}_2$  foi colocado também para comparação,

não apresentando qualquer banda dentro da faixa de estudo. Portanto, as bandas surgidas nas amostras ocorreram devido à presença de molibdênio.

Segundo Gonçalves *et al.* [3], a banda em  $943\text{-}958\text{ cm}^{-1}$ , encontrada em todos os catalisadores preparados, é atribuível a espécies molibdato dispersas sobre o  $\text{SnO}_2$ . De fato, essa banda, relacionada ao *stretching* de ligações molibdenil ( $\text{Mo}=\text{O}$ ), mostrou-se mais proeminente nas amostras com 14,5 % de molibdênio (espectros e e f da Fig. 20). Também, todas as amostras apresentaram uma banda discreta em torno de  $875\text{-}877\text{ cm}^{-1}$ , que pode estar relacionada a ligações  $\text{Mo-O-Mo}$ , próxima à encontrada no trabalho de Daturi e Appel ( $860\text{ cm}^{-1}$ ) [25], indicativa da presença de polimolibdatos. Segundo trabalho de Kasztelan *et al.* [23], essa banda pode estar relacionada também a ligações  $\text{Mo-O-Sn}$  e, nesse caso, tratar-se-ia de espécies tetraédricas dispersas. Ainda sobre a banda em  $875\text{ cm}^{-1}$  e sua origem, é interessante notar que ela está bem formada em  $\text{MoO}_3$ , embora com energia menor ( $869\text{ cm}^{-1}$ ), devido a ligações  $\text{Mo-O-Mo}$ .

#### 4.6.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho de piridina adsorvida



**Fig. 21: Espectros de absorbância na região do infravermelho para dessorção de piridina pela amostra 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub> a (a) 25°, (b) 150° e (c) 250° C.**

Pela Figura 21, observa-se que a amostra 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub> apresenta bandas em 1638 e 1538 cm<sup>-1</sup>, características de sítios de Brønsted, e bandas em 1613 e 1449 cm<sup>-1</sup>, relativas a sítios de Lewis. Observa-se também uma banda em 1488 cm<sup>-1</sup>, que é referente a ambos os tipos de sítios. Assim, como resultados obtidos anteriormente evidenciaram a não existência de sítios de Brønsted em SnO<sub>2</sub> [25], pode-se inferir que a formação desse tipo de sítio na amostra resultou da presença de molibdênio. Deve-se destacar ainda que os sítios de Brønsted presentes nessa amostra apresentam pequena força ácida, visto que as bandas a 1538 e 1638 cm<sup>-1</sup> praticamente desaparecem do espectro registrado após dessorção a 250° C.

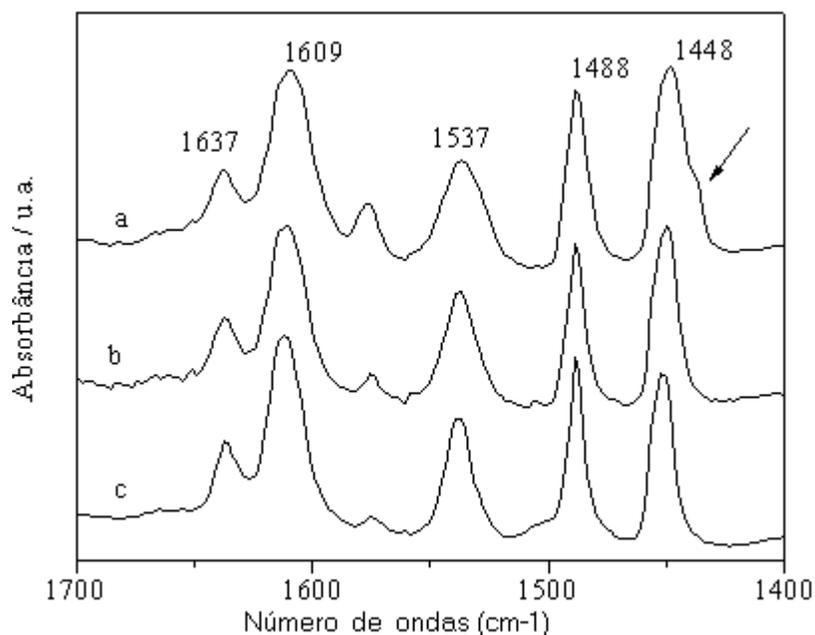
Com relação aos sítios ácidos de Lewis, vale destacar que as frequências relativas aos modos vibracionais do anel de piridina são afetadas pela sua interação com esses sítios presentes nas amostras preparadas [25, 28],

sendo que o mais sensível é o modo '8a', referente à vibração do anel. Esse modo vibracional corresponde, para a piridina fisissorvida, à banda localizada em  $1580\text{ cm}^{-1}$  [28], a qual se desloca para frequências mais elevadas com o aumento da força ácida. Para a piridina adsorvida sobre  $\text{SnO}_2$ , esse modo vibracional corresponde à banda em  $1615\text{ cm}^{-1}$  [25], que é valor muito próximo ao observado para a amostra  $5,5\%\text{Mo-SnO}_2$ . Dessa forma, esse resultado sugere que os sítios de Lewis presentes nessa amostra são semelhantes aos presentes em  $\text{SnO}_2$ , os quais, provavelmente, estão associados à superfície livre desse suporte. Vale destacar que as bandas em  $1613$  e  $1449\text{ cm}^{-1}$  se apresentam assimétricas no espectro registrado após dessorção a  $25^\circ\text{ C}$  (curva a), o que sugere a presença de outro tipo de sítio de Lewis nessa amostra. Esse outro tipo de sítio de Lewis deve ser de menor força ácida do que o supracitado, visto que a assimetria observada ocorre em região de menor número de ondas, e torna-se menos evidente à medida que a amostra é exposta a temperaturas mais elevadas. Os valores de área sob as curvas, apresentados na Tabela 6, corroboram estas observações.

**Tab. 6: Valores de áreas relativas à integração das curvas referentes às bandas características de sítios de Lewis e Brönsted. Os valores foram normalizados em termos de massa da pastilha preparada e área específica da amostra. No caso dos sítios de Lewis, foi calculada também a área sob a curva relativa à banda  $1441\text{ cm}^{-1}$**

Amostras	Sítios de Lewis ( $1449\text{ cm}^{-1}$ )			Sítios de Brönsted ( $1540\text{ cm}^{-1}$ )		
	$25^\circ\text{C}$	$150^\circ\text{C}$	$250^\circ\text{C}$	$25^\circ\text{C}$	$150^\circ\text{C}$	$250^\circ\text{C}$
$5,5\%\text{Mo-SnO}_2$	1,67	0,96	0,77	0,67	0,253	—
$5,5\%\text{Mo-SnO}_2\text{-Na}$	2,36	0,672	0,11	—	—	—
$14,5\%\text{Mo-SnO}_2$	0,438	0,31	0,28	0,32	0,296	0,26
$14,5\%\text{Mo-SnO}_2\text{-Na}$	2,18	0,566	0,4	1,01	0,78	0,36

e incorporada ao resultado de  $1449\text{ cm}^{-1}$ .



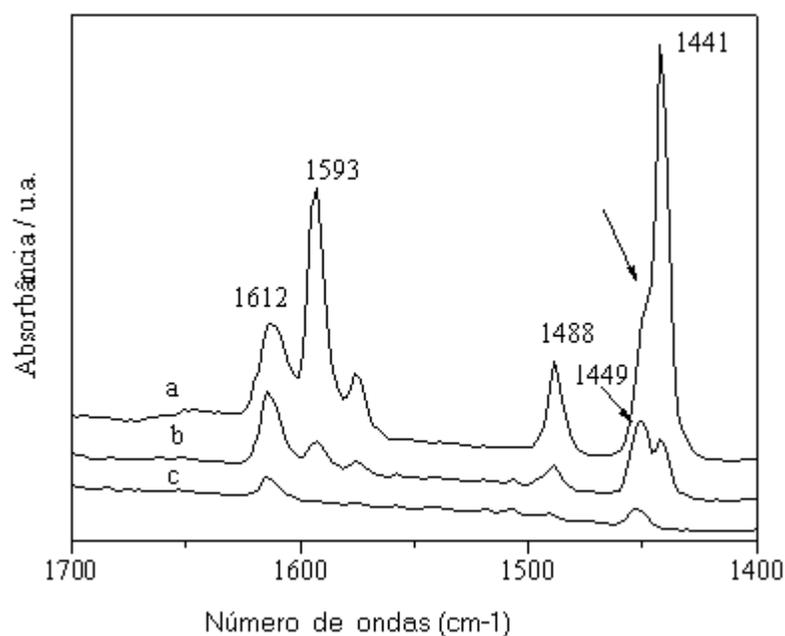
**Fig. 22: Espectros de absorvância na região do infravermelho para dessorção de piridina pela amostra 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub> a (a) 25°, (b) 150° e (c) 250° C.**

Na Figura 22 são apresentados os espectros da amostra 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub> após dessorção de piridina nas três temperaturas estudadas. Comparando-se os espectros a, b e c, verifica-se que são bastante semelhantes, apresentando bandas em 1637 e 1537 cm<sup>-1</sup>, características de sítios ácidos de Brønsted; em 1609 e 1448 cm<sup>-1</sup>, características de sítios de Lewis; e, ainda, a banda em 1488 cm<sup>-1</sup>, que pode ser associada a ambos os sítios. Os valores de área sob as curvas apresentados na Tabela 6 para os sítios de Brønsted indicam uma interação estável com a piridina do ponto de vista térmico, sinalizando no sentido de uma maior força ácida desses sítios em relação aos observados na amostra 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub>. Esse fato permite sugerir que os sítios de Brønsted presentes na amostra 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub> devem ter origem diferenciada daqueles presentes na amostra com menor teor de molibdênio.

Com relação aos sítios de Lewis, novamente é verificada uma certa assimetria na banda a 1448 cm<sup>-1</sup> relativa a esses sítios. A comparação da banda em 1609 cm<sup>-1</sup> nos espectros obtidos para as amostras 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub> e 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub> permite inferir que os sítios de Lewis presentes nesta última

são mais fracos que os presentes na amostra 5,5 %, uma vez que essa banda ocorre com menor número de ondas nos espectros da amostra 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub>. Comparando-se o espectro dessa amostra com o da dessorção de piridina por SnO<sub>2</sub> [25], é possível verificar que existe uma diferença na posição do máximo da banda relativa aos sítios de Lewis (6 cm<sup>-1</sup>); dessa forma, os sítios de Lewis da amostra 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub> não podem ser diretamente associados ao SnO<sub>2</sub>. Logo, pode-se sugerir que os sítios de Lewis presentes nesta amostra podem ter origem nas espécies superficiais de molibdênio.

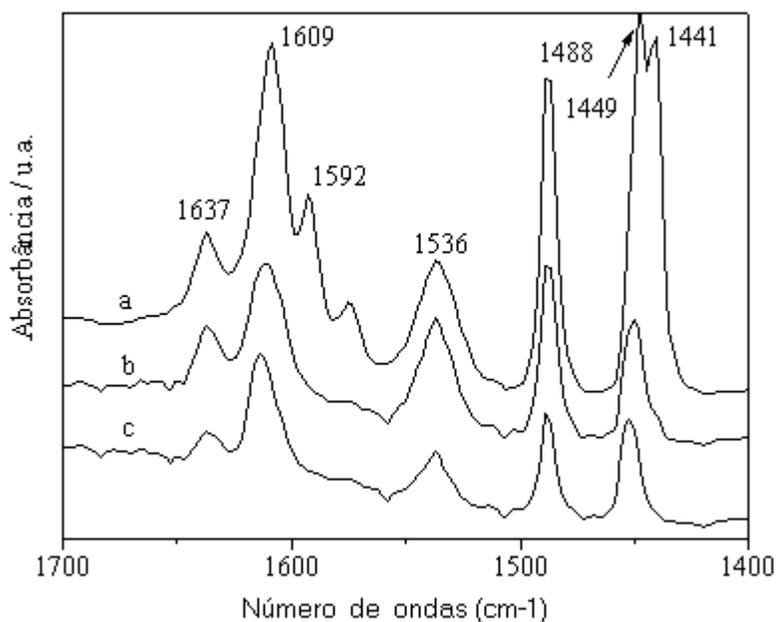
Assim, os resultados obtidos para as amostras 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub> e 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub> permitem sugerir que o aumento do teor de molibdênio resulta na formação de sítios de Brønsted mais fortes e de sítios de Lewis mais fracos.



**Fig. 23: Espectros de absorvância na região do infravermelho para dessorção de piridina pela amostra 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub>-Na a (a) 25°, (b) 150° e (c) 250° C.**

Na Figura 23 são apresentados os espectros da amostra 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub>-Na, após dessorção de piridina nas três temperaturas estudadas. A comparação desses espectros com aqueles da Figura 21 permite evidenciar o efeito da adição de sódio sobre a amostra de baixo teor de molibdênio. Na

amostra contendo cátion sódio não estão presentes as bandas situadas em 1537 e 1637  $\text{cm}^{-1}$ , ou seja, a introdução do sódio eliminou os sítios ácidos de Brønsted que existiam na amostra não-impregnada. Além disso, verificou-se um significativo aumento no número de sítios de Lewis, representados pelas bandas em 1593 e 1441  $\text{cm}^{-1}$ , as quais apresentam intensidade destacada no espectro após dessorção a 25° C. Essas bandas tinham sido observadas na forma de ombros nas amostras anteriores. O aumento da concentração desses sítios de Lewis pode estar associado à presença de sódio na amostra. Eles, sem dúvida, apresentam uma força ácida pouco expressiva, tendo-se em vista a baixa estabilidade térmica de sua interação com piridina (Fig. 23 e Tab. 6) e, ainda, a posição da banda referente à vibração “8a”. No caso do espectro b, ou seja, após dessorção da piridina a 150° C, verifica-se uma predominância dos sítios ácidos de Lewis associados ao  $\text{SnO}_2$  (1612 e 1449  $\text{cm}^{-1}$ ), os quais, no caso do espectro c, são os únicos tipos de sítios presentes nesta amostra. Desta forma, pode-se dizer que a presença do cátion sódio altera de forma significativa as características dos sítios de Lewis anteriormente presentes na amostra 5,5% não-impregnada (Fig. 21).



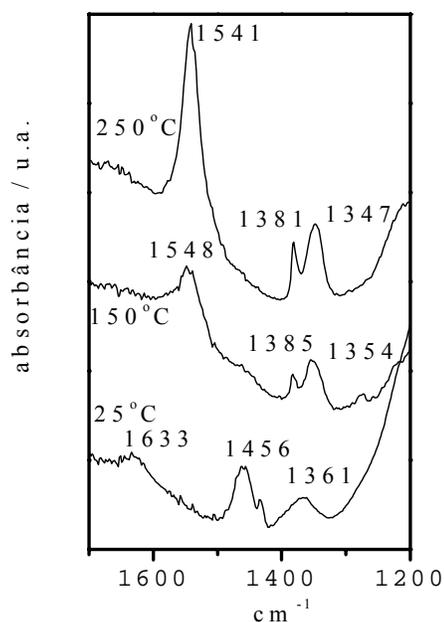
**Fig. 24: Espectros de absorvância na região do infravermelho para dessorção de piridina pela amostra 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub>-Na a (a) 25°, (b)150° e (c) 250° C.**

Na Figura 24 observa-se espectros de absorção de piridina referentes à amostra 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub>-Na. Verifica-se, em comparação com os espectros apresentados às Figuras 22 e 23, a presença de sítios de Lewis caracterizados pelas bandas em 1609, 1592, 1449 e 1441 cm<sup>-1</sup>. Essas absorções indicam a presença de dois tipos de sítios. O primeiro, semelhante ao já identificado na amostra 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub>, associado às espécies de molibdênio, e o segundo, semelhante ao verificado na amostra 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub>-Na. Nos espectros dessa amostra observam-se também bandas características dos sítios de Brønsted, as quais apresentam intensidade destacada, ou seja, maior que todas as das demais amostras (Tabela 6), o que indica que o sódio promoveu a formação desse tipo de sítio, o qual apresenta acidez significativa, já que essas bandas ainda são observadas nos espectros a mais altas temperaturas (b e c).

#### **4.6.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho de CH<sub>3</sub>OH adsorvido**

O espectro de absorbância para a dessorção de metanol em SnO<sub>2</sub> não apresentou qualquer banda dentro da faixa de estudo para esta sonda (1100-1800 cm<sup>-1</sup>).

A Figura 25 traz os espectros relativos à dessorção de metanol para a amostra 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub>:



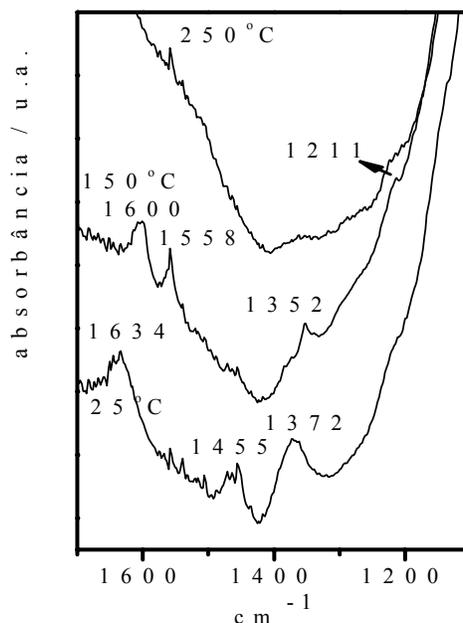
**Fig. 25: Espectros de absorvância na região do infravermelho para dessorção de CH<sub>3</sub>OH por 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub> a 25°C, 150°C e 250°C.**

Observa-se três bandas a 25° C, assinaladas na Fig. 25: 1361, 1456 e 1633 cm<sup>-1</sup>. A 150° C verifica-se a presença das bandas em 1354, 1385 e 1548 cm<sup>-1</sup>, enquanto a 250° C, obteve-se bandas em 1347, 1381 e 1541 cm<sup>-1</sup>. A última banda pode ser associada à água residual de preparação (1633 cm<sup>-1</sup>). Finocchio *et al.* [35], trabalhando com adsorção de metanol no estudo da redução de Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, assinalou algumas bandas de interesse relacionadas a formiatos bidentados: 1585, 1563 e 1551 cm<sup>-1</sup>, relativas ao estiramento assimétrico de O-C=O; 1357 cm<sup>-1</sup> relaciona-se ao estiramento simétrico de O-C=O. Ora, à exceção da banda em 1456 cm<sup>-1</sup>, as outras bandas presentes na Fig. 25 têm valores próximos aos citados. Considerando que os formiatos apresentam geralmente duas bandas principais, de energias diferentes, associadas aos *stretchings* simétrico e assimétrico das ligações O-C=O, pode-se

inferir a presença de pelo menos duas espécies de formiato ligados à amostra 5,5%Mo-SnO<sub>2</sub> a partir de 150° C. Li *et al.* [36], estudando a adsorção de formaldeído, associaram as bandas em 1300 e 1620 cm<sup>-1</sup> a formiatos monodentados. Assim pode-se sugerir que as bandas em 1361 e 1633 cm<sup>-1</sup> devam talvez estar associadas a tal espécie. Isso indica que a banda em 1633 cm<sup>-1</sup> não estaria somente relacionada à presença de água na amostra, mas também à presença de formiatos. Esse resultado mostra que mesmo a 25° C o catalisador é capaz de oxidar o metanol a formiatos. Esses dados mostram também a presença de pelo menos dois sítios diferentes de adsorção de formiato. Esses podem estar relacionados às diferentes espécies de molibdênio observadas ou ainda ao molibdênio reduzido e oxidado, tendo em vista a mobilidade das espécies formiato.

Com o aumento de temperatura, a banda em 1633 cm<sup>-1</sup> desaparece por completo e passam a existir duas bandas, em 1354 e 1385 cm<sup>-1</sup>, ambas de estiramento simétrico, vinculadas à banda em 1547 cm<sup>-1</sup>, de estiramento assimétrico. Baldanza *et al.* [37], trabalhando com adsorção de etanol sobre alumina e Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, atribuíram ao estiramento simétrico da ligação C–O de etóxi a banda em 1463 cm<sup>-1</sup>. Considerando que os radicais etóxi e metóxi têm a mesma natureza, a etanol sobre alumina e Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, atribuíram ao estiramento simétrico da ligação C–O de etóxi a banda em 1463 cm<sup>-1</sup>. Considerando que os radicais etóxi e metóxi têm a mesma natureza, a

banda em  $1456\text{ cm}^{-1}$ , vista a  $25^\circ\text{C}$ , pode relacionar-se a grupamento metóxi ligado à superfície. Na Figura 26, a seguir, observa-se os espectros relativos à amostra  $5,5\%\text{Mo-SnO}_2$  impregnada com sódio.



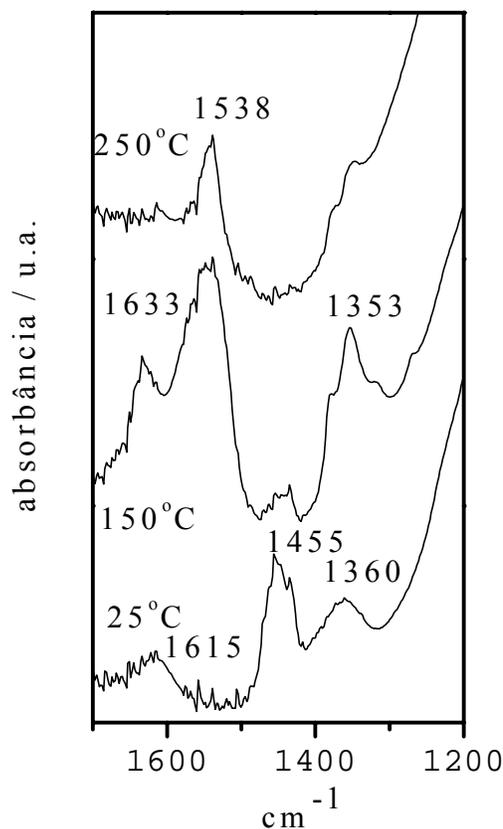
**Fig. 26: Espectros de absorbância na região do infravermelho para dessorção de  $\text{CH}_3\text{OH}$  por  $5,5\%\text{Mo-SnO}_2\text{-Na}$  a  $25^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$  e  $250^\circ\text{C}$ .**

etanol sobre alumina e  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ , atribuíram ao estiramento simétrico da ligação C–O de etóxi a banda em  $1463\text{ cm}^{-1}$ . Considerando que os radicais etóxi e metóxi têm a mesma natureza, a banda em  $1456\text{ cm}^{-1}$ , vista a  $25^\circ\text{C}$ , pode relacionar-se a grupamento metóxi ligado à superfície. Na Figura 26, a seguir, observa-se os espectros relativos à amostra  $5,5\%\text{Mo-SnO}_2$  impregnada com sódio.

Observa-se a mesma banda em  $1455\text{ cm}^{-1}$ , relativa a metóxi, que ocorreu na amostra não-impregnada, e as duas bandas associadas a formiato monodentado. As bandas em  $1211$  e  $1558\text{ cm}^{-1}$ , que surgiram apenas a  $150^\circ\text{C}$ , talvez estejam associadas a um só formiato monodentado, já que Finocchio *et al.* [35] assinalaram bandas em  $1599$  e  $1248\text{ cm}^{-1}$  como pertencentes a formiatos monodentados. As bandas em  $1352$  e  $1558\text{ cm}^{-1}$  devem relacionar-se a formiatos bidentados com radicais molibdenil, já que, por terem ambas as bandas menor energia, podem corresponder a estiramentos simétrico e assimétrico do grupamento  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$  com ligações de maior comprimento, devido a um ancoramento duplo com a superfície.

Observa-se claramente, comparando-se as Figs. 25 e 26, que a presença de sódio alterou, de forma significativa, a estabilidade térmica das espécies formiato, bem como o tipo de formiato gerado. Isso mostra que a presença de sódio alterou a natureza dos sítios de molibdênio, fato coerente com as análises de espectroscopia na região do UV.

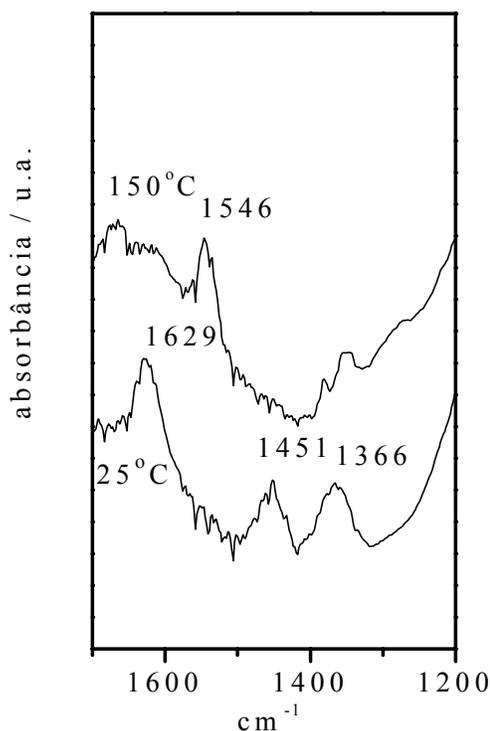
A Figura 27, a seguir, expõe os espectros de dessorção de metanol pela amostra  $14,5\%\text{Mo-SnO}_2$ .



**Fig. 27: Espectros de absorvância na região do infravermelho para dessorção de CH<sub>3</sub>OH por 14,5%Mo-SnO<sub>2</sub> a 25°C, 150°C e 250°C.**

Observa-se na Fig. 27 uma diminuição da banda em torno de 1600 cm<sup>-1</sup>, provavelmente por uma menor retenção de água nessa amostra em relação à de menor teor de molibdênio. Observa-se também uma banda mais intensa e mais larga relativa ao grupamento metóxi (1455 cm<sup>-1</sup>) a 25° C, consequência direta da maior concentração de molibdênio na amostra e por conseguinte, de grande quantidade de sítios molibdenil disponíveis. Com relação aos formiatos, pode-se sugerir a presença de espécies monodentadas (1615 e 1360 cm<sup>-1</sup>) à 25° C, bidentadas em 1538 e 1353 cm<sup>-1</sup> e ainda monodentadas em 1633 e 1314 cm<sup>-1</sup> a 150° C. As características de adsorção do metanol se apresentam de forma ligeiramente diferentes, quando comparadas com a Fig. 25. Isto se

deve à maior população de espécies de molibdato, conforme citado anteriormente.



**Fig. 28: Espectros de absorvância na região do infravermelho para dessorção de  $\text{CH}_3\text{OH}$  por  $14,5\%\text{Mo-SnO}_2\text{-Na}$  a  $25^\circ$  e  $150^\circ$  C.**

Na Fig. 28 são apresentados os espectros relativos à amostra  $14,5\%\text{Mo-SnO}_2\text{-Na}$ . Percebe-se uma repetição da tendência da amostra anterior, porém com esmaecimento das bandas a  $150^\circ$  C, como conseqüência da impregnação com sódio. O sódio interferiu na produção de formiatos, tanto à temperatura ambiente como a  $150^\circ$  C, já que ligou-se aos sítios molibdenil, impedindo a ligação dos formiatos derivados dos radicais metóxi. A própria banda de metóxi, em relação à amostra não-impregnada, diminuiu de intensidade, enquanto que a de água aumentou.

Em resumo, pode-se sugerir que o aumento da concentração de molibdênio e a presença de sódio parecem modificar a adsorção do metanol.

No entanto, as características gerais são as mesmas. Os sólidos demonstraram grande reatividade em relação ao metanol, pois observou-se oxidação mesmo à temperatura ambiente.