5. DISCUSSÃO

Segundo Gonçalves *et al.* [3] e Herrman *et al.* [15], os sistemas Mo-SnO₂ obtidos por coprecipitação podem ser descritos por partículas formadas pela aglomeração de cristais de SnO₂ agregados por polimolibdatos. Esses autores sugeriram que, quando a concentração de molibdênio é menor que 10 % em massa, sendo, neste estudo, o caso das amostras com 5,5 % de molibdênio, essas espécies (os polimolibdatos) estariam na parte interna das partículas, enquanto que, na superfície, predominantemente estariam as espécies isoladas de molibdênio. Por outro lado, para teores mais elevados de molibdênio, caso das amostras com 14,5 %, as espécies preponderantes na superfície seriam os polimolibdatos. Esse modelo foi comprovado por esses autores através do emprego de um grande número de técnicas de caracterização e, também, com a associação de resultados do comportamento catalítico desses sistemas.

Considerando os resultados da espectroscopia na região do UV-visível, pode-se observar nos catalisadores estudados a presença de ambas as espécies citadas acima. Vale destacar que mesmo no caso da amostra de alta concentração de molibdênio verificou-se uma acentuada presença de espécies dispersas, indicando que a participação de espécies poliméricas na superfície não deve ser elevada. Isso ocorreu possivelmente devido à alta área específica desse catalisador. De fato, o teor considerado como elevado nos trabalhos de Gonçalves [3] e Herrman [15] não produziu áreas superficiais maiores que 120 m²/g, enquanto o catalisador 14,5%Mo-SnO₂ apresentou uma área de 181,5 m²/g. Portanto, embora tivesse concentração nominal em molibdênio que permitisse a formação prevalente de polimolibdatos superficiais, a alta área específica conduziu à formação de uma quantidade relevante de espécies dispersas, como pôde-se inferir através das análises da espectroscopia de UV. Sendo assim, pode-se sugerir que em ambas amostras tem-se espécies dispersas como predominantes na superfície e as espécies aglomeradas (polimolibdatos) prioritariamente na parte interna das partículas.

Assim, considerando-se o modelo citado, pode-se sugerir que os sítios ácidos de Brønsted presentes nas amostras 5,5 % e 14,5 % foram gerados pela formação de grupos OH a partir de oxigênios terminais ligados ao molibdênio (Mo=O). É interessante notar que essas espécies têm estabilidade térmica diferenciada, conforme já explicitado, o que sugere que a concentração das espécies dispersas altera a força ácida desses sítios [29]. Numa primeira avaliação, pode-se supor que a formação desses sítios pressupõe a redução de Mo⁺⁶. Por outro lado, pode-se sugerir que, na realidade, esses prótons sejam partilhados por diversos Mo. Assim, a existência de prótons móveis, agindo como cátions compensadores de carga de vários ânions simultaneamente, fato que não implicaria numa redução de molibdênio [29]. Alguns testes catalíticos exploratórios, utilizando-se a amostra 14,5%Mo-SnO₂, foram realizados a fim de elucidar essa questão. Assim, esse catalisador foi submetido a testes catalíticos de desidratação de metanol. Os resultados mostraram que, apesar da presença de sítios de Brønsted indicada acima, não foi observada a formação de éter dimetílico (DME) numa larga faixa de temperaturas. Baseando-se também nos resultados de adsorção de metanol, onde foi observada a formação de formiatos superficiais, provavelmente devido à redução do molibdênio, deduz-se que, durante a desidratação do metanol, no teste catalítico, o catalisador foi reduzido pelo reagente, o que provocou a extinção de seus sítios de Brønsted, com a conseqüente não formação do éter. Essas observações sugerem que o molibdênio das espécies presentes na amostra 14,5 % não deve estar reduzido, e que a proposta do próton multicentrado deve ser a mais provável.

Vale salientar que Daturi *et al.* [25], analisando uma amostra com baixo teor de molibdênio (2,5 % em massa), preparada por coprecipitação, a qual apresentava claras evidências de formação de espécies tetraédricas isoladas, não observou a formação de ácidos de Brønsted. Por outro lado, este trabalho mostra, para a amostra 5,5%Mo-SnO₂, a presença desse tipo de sítio numa concentração de molibdênio onde existe predominância de espécies tetraédricas [3]. Essa questão talvez possa ser analisada à luz dos resultados

obtidos por Davydov [29], que verificou, através da adsorção de NH_3 , que a força ácida dos sítios de Brønsted decrescia com a diminuição da concentração de molibdênio. Dessa forma, pode-se inferir que o que determina a presença desses sítios é a concentração de molibdênio.

Com relação aos sítios de Lewis, novamente a natureza dos mesmos varia com a concentração de molibdênio. Assim, deduz-se que a amostra 5,5%Mo-SnO₂ basicamente apresenta os sítios remanescentes do SnO₂, enquanto que a amostra 14,5%Mo-SnO₂ apresenta sítios oriundos possivelmente da perda de oxigênios superficiais [2]. Vale destacar que os primeiros são sítios mais fortes, visto que o número de ondas característico da vibração referente a eles é maior que o relativo à vibração dos últimos.

A adição de sódio, no caso da amostra 5,5%Mo-SnO₂ parece, de fato, neutralizar todos os sítios de Brønsted. No caso da amostra 14,5%Mo-SnO₂ não se observa o desaparecimento dos mesmos, pelo contrário, ocorre um significativo aumento do número desses sítios. Pode-se supor que a formação de espécies Mo-O⁻Na⁺ tenha gerado um desequilíbrio de cargas na superfície dos polimolibdatos, causando a protonação dos oxigênios terminais, o que levaria, dessa forma, a um aumento dos sítios ácidos de Brønsted.

A adição de sódio às amostras resulta num importante aumento da presença de sítios de Lewis (1593, 1441 cm⁻¹), de força ácida inferior, mas em número significativamente maior que os anteriores nas amostras sem impregnação. Analisando-se a quantidade relativa de sítios de Lewis presentes nas amostras 5,5%Mo-SnO₂ e 5,5%Mo-SnO₂-Na nos espectros de piridina desessorvida a 25° e 150° C pode-se supor que o sódio de fato neutralizou os sítios superficiais de SnO₂, mas, por outro lado, criou outros de natureza diversa. Já no caso das amostras 14,5 %, o sódio também promove um aumento da quantidade dos sítios de Lewis. Talvez o mesmo mecanismo proposto para a formação dos sítios de Brønsted possa ser considerado para os sítios de Lewis, sendo que esses últimos seriam gerados por processos de desidroxilação.

Os resultados mostraram claramente que o sódio está localizado nas ligações molibdenil ($\text{Mo}=\text{O}$) dos molibdatos dispersos e condensados, e talvez também na superfície do SnO_2 , em ambas concentrações de molibdênio pesquisadas. O sódio promoveu a atenuação dos picos de redução dos perfis de TPR das amostras, principalmente no caso da amostra de maior teor, mostrando ter interagido com os oxigênios dos radicais molibdato, dificultando sua redução (Fig. 19, c-d). Ele também agregou polimolibdatos, responsáveis pela formação de macroporos (Fig. 12, c-d). Além disso, com a impregnação por sódio, os cristais de SnO_2 experimentaram um pequeno crescimento (Tab. 4), indicando que a interação entre o molibdênio e o SnO_2 pode ter diminuído, permitindo a associação entre cristalitos antes separados por molibdatos. Por fim, a análise de DRS mostrou uma elevação da banda relativa às espécies condensadas com a impregnação com sódio (Fig. 15 – 18), corroborando o efeito associativo desse cátion nas amostras, independente do teor de molibdênio.

Por tudo isso, depreende-se que o sódio pode promover uma condensação de polimolibdatos preexistentes, conforme sugerido pela questão dos macroporos, e que talvez possa oligomerizar (ou polimerizar) molibdatos dispersos nas amostras de baixo teor de molibdênio. Os diversos molibdatos encontrados nas amostras preparadas, ao interagirem eletrostaticamente com o sódio, teriam a possibilidade de estabelecer novas ligações covalentes entre si, gerando espécies condensadas observadas na espectroscopia na região do UV.